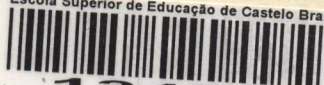


Escola Superior de Educação de Castelo Branco



13459

A corrosão metálica e o ensino da química

001.89 TOM Cor

HELENA MARGARIDA LUÍS RAMOS TOMÁS

A CORROSÃO METÁLICA E O ENSINO DA QUÍMICA

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

1995

UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

A CORROSÃO METÁLICA E O ENSINO DA QUÍMICA

HELENA MARGARIDA LUÍS RAMOS TOMÁS

Licenciada em Química

Faculdade de Ciências de Lisboa

Tese Apresentada para Obtenção do Grau de

Mestre em Ensino da Física e da Química

Orientador: Prof. Doutor Victor Manuel de Matos Lobo

1995

AGRADECIMENTOS

O nosso trabalho só foi possível devido à colaboração prestada por várias pessoas a quem apresentamos os nossos agradecimentos:

- Ao Senhor Professor Doutor Victor Lobo, pela decisão de aceitar ser nosso orientador, pelas sugestões facultadas, pela revisão dos diversos manuscritos, pela permanente disponibilidade e amizade dispensadas e que foram decisivas para a concretização desta tese;

- À Senhora Dr^a Elisabete Almeida, por ter aceite ser nossa co-orientadora, pela constante disponibilidade e forma amiga com que sempre nos recebeu, pelos ensinamentos e frutuosas discussões que nos proporcionou e pela valiosa colaboração na preparação e revisão do capítulo IV;

- À Senhora Dr^a Mercedes Balmayor, pela amizade, disponibilidade e valiosa colaboração na discussão dos resultados do estudo experimental;

- À técnica Senhora Dona Teresa Magalhães, sem a ajuda da qual não teria sido possível a obtenção dos difractogramas de Raios X;

- Aos professores das turmas envolvidas no estudo empírico, pela disponibilidade, colaboração e simpatia com que nos acolheram;

- Aos nossos colegas e amigos, pelo apoio e incentivo que sempre souberam dirigir-nos, em particular aos amigos Dr^a Ana Cristina Ribeiro, Dr. Artur Valente, Dr^a Fernanda

Braguez e Senhor Joaquim Natividade, pelas palavras de ânimo que muito nos ajudaram nos momentos de menor encorajamento;

- A todos os elementos da Comissão Instaladora da Escola Superior de Educação do Instituto Politécnico de Castelo Branco, pelas facilidades concedidas;

- Por último, um agradecimento muito especial a meu marido e meus pais, pelo carinho e compreensão que prestaram ao longo da elaboração desta dissertação.

RESUMO

A presente dissertação versa o tema da corrosão metálica e está organizada em quatro capítulos.

Após prévia consideração da importância económica da corrosão e das suas implicações técnicas e sociais (capítulo I), são apresentados, no capítulo II, os resultados de um estudo empírico realizado com o objectivo de se conhecer o que os alunos dos ensinos básico e secundário entendem por corrosão metálica. Seguidamente, no capítulo III, apresenta-se um texto sobre corrosão metálica dirigido a alunos do 12º ano de escolaridade. Este texto, que inclui leituras complementares, actividades experimentais, questões e um glossário, pretende contribuir para colmatar a ausência de literatura específica para alunos deste nível de escolaridade.

O último capítulo da dissertação é inteiramente consagrado à identificação dos produtos de corrosão atmosférica do cobre e do alumínio. Após revisão bibliográfica do estado de conhecimento da corrosão atmosférica desses dois metais, apresentam-se os resultados da investigação realizada, ao nível do laboratório, com amostras expostas um, dois, três e quatro anos em três estações de ensaio portuguesas, com diferentes condições climáticas e de contaminação atmosférica. As técnicas utilizadas na identificação dos produtos de corrosão dos dois metais foram a espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier e a difractometria de raios X.

ÍNDICE

	Página
Agradecimentos	I
Resumo	III
Índice	IV
Lista de Figuras	VII
Lista de Quadros	IX
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - Implicações Económicas, Técnicas e Sociais da Corrosão Metálica	
Metálica	8
1. Introdução	8
2. Importância económica e técnica da corrosão metálica	10
3. Implicações sociais da corrosão metálica	16
CAPÍTULO II - Qual o Significado do Termo <i>Corrosão Metálica</i> para os Alunos dos Ensinos Básico e Secundário	22
1. Introdução	22
2. Metodologia do estudo	28
2.1 Amostra	28
2.2 Questionário	31
2.2.1 Recolha da informação	33
2.2.2 Tratamento da informação	33
3. Análise dos resultados	34
4. Considerações finais	40

CAPÍTULO III - Corrosão Metálica - um Texto para Alunos do Ensino Secundário	44
1. Introdução	44
2. Apresentação do texto	46
CAPÍTULO IV - Identificação dos Produtos de Corrosão Atmosférica do Cobre e do Alumínio por Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e por Difractometria de Raios X (DRX)	107
1. Introdução	107
2. Corrosão atmosférica do cobre e do alumínio	110
2.1 Cobre	110
2.2 Alumínio	117
3. Parte experimental	127
3.1 Ensaaios de exposição atmosférica	128
3.1.1 Materiais estudados	128
3.1.2 Estações de ensaio	129
3.1.3 Períodos de exposição	132
3.2 Técnicas utilizadas na identificação dos produtos de corrosão	133
3.2.1 Espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	134
3.2.1.1 Equipamento	134
3.2.1.2 Preparação das amostras	135
3.2.1.3 Metodologia	136
3.2.2 Difraccção de raios X (DRX)	138
3.2.2.1 Equipamento	138
3.2.2.2 Preparação das amostras	139
3.2.2.3 Metodologia	139

3.3 Apresentação e discussão dos resultados experimentais	141
3.3.1 Cobre	141
3.3.2 Alumínio	167
3.4 Considerações finais	182
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	188

4.1 - O espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão de cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Foz de Iguaçu	132
4.2 - O espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão de cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Foz de Iguaçu	133
4.3 - O espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão de cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Foz de Iguaçu	134
4.4 - O espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão de cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Foz de Iguaçu	135
4.5 - O espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão de cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Foz de Iguaçu	136
4.6 - O espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão de cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Foz de Iguaçu	137
4.7 - O espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão de cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Foz de Iguaçu	138
4.8 - O espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão de cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Foz de Iguaçu	139
4.9 - O espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão de cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Foz de Iguaçu	140
4.10 - O espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão de cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Foz de Iguaçu	141

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	- O meio ambiente e os factores externos que influenciam a corrosão metálica	9
2.1	- Questionário administrado à amostra	32
3.1	- O modelo CTS (Ciência, Tecnologia e Sociedade) e o aluno	45
4.1	- Mapa de Portugal. Localização geográfica das estações de ensaio atmosféricas	130
4.2	- Aspecto de uma estação de ensaio (Leixões)	131
4.3	- Diagrama da sequência de exposição por estação	132
4.4	- Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões	145
4.5	- Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Sines	145
4.6	- Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Pego	146
4.7	- Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões	146
4.8	- Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Sines	147
4.9	- Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Pego	147
4.10	- Difractograma dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões	148

4.11	- Diffractograma dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Sines	149
4.12	- Diffractograma dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Pego	149
4.13	- Sobreposição dos diffractogramas dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões	150
4.14	- Sobreposição dos diffractogramas dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Sines	150
4.15	- Sobreposição dos diffractogramas dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Pego	151
4.16	- Esquema ilustrativo do mecanismo de corrosão atmosférica do cobre em atmosferas contaminadas por SO ₂	164
4.17	- Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões	168
4.18	- Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Sines	169
4.19	- Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Pego	169
4.20	- Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões	170
4.21	- Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Sines	170
4.22	- Diffractograma dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões	171
4.23	- Diffractograma dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Sines	172

4.24	- Diffractograma dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Pego	172
4.25	- Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões	173
4.26	- Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Sines	173
4.27	- Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Pego	174
4.28	- Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição nas atmosferas de Leixões, Sines e Pego	177

LISTA DE QUADROS

Quadro		Página
1.1	- Custos associados à corrosão e protecção em 1971 e estimativa da sua possível redução no Reino Unido	12
1.2	- Custo anual da corrosão em vários países industrializados	14
2.1	- Ideias chave da perspectiva construtivista da aprendizagem	25
2.2	- Classificação dos sujeitos em grupos	29
2.3	- Amostra utilizada	29
2.4	- Categorias de respostas	34

2.5	- Comportamento dos alunos por ano de escolaridade e categoria de respostas (N=203)	35
4.1	- Composição química dos metais estudados	128
4.2	- Condições ambientais médias das estações de ensaio portuguesas da rede MICAT	130
4.3	- Algumas características das estações de ensaio	131
4.4	- Calendário e períodos de exposição por estação dos provetes a investigar	133
4.5	- Características do equipamento FTIR, modelo Galaxy Systems 6030, da Mattson	135
4.6	- Condições de operacionalidade do espectrómetro FTIR, modelo Galaxy Systems 6030, da Mattson	137
4.7	- Condições de obtenção dos difractogramas	140
4.8	- Principais produtos de corrosão atmosférica do cobre e seus elementos de caracterização por espectrometria de absorção no infravermelho e por difracção de raios X	143
4.9	- Amostras de patinas de cobre estudadas	144
4.10	- Grupos funcionais e compostos identificados por FTIR e DRX nas patinas de quatro anos de idade	162
4.11	- Principais produtos de corrosão atmosférica do alumínio e seus elementos de caracterização por espectrometria de absorção no infravermelho e por difracção de raios X	167
4.12	- Grupos funcionais e compostos identificados por FTIR e DRX nas superfícies de alumínio de quatro anos de idade	181

INTRODUÇÃO

Uma definição muito difundida e aceita para a corrosão é a corrosão como a deterioração de um material por ação química ou electroquímica do ambiente, aliada ou não a acções mecânicas. Trata-se de uma definição muito ampla e abrangente, que inclui os casos mais inusitados e não óbvios.

Uma das razões para a actual incidência de casos de corrosão em materiais metálicos é a utilização cada vez mais extensa de materiais para a construção de estruturas eléctricas e electrónicas, bem como a utilização de materiais metálicos em contacto com meios corrosivos. A corrosão é também uma das principais causas de falhas em materiais metálicos.

A corrosão é um fenómeno que afecta a maioria dos materiais metálicos e não metálicos. A corrosão é uma das principais causas de falhas em materiais metálicos. A corrosão é também uma das principais causas de falhas em materiais metálicos.

A corrosão é um fenómeno que afecta a maioria dos materiais metálicos e não metálicos. A corrosão é uma das principais causas de falhas em materiais metálicos. A corrosão é também uma das principais causas de falhas em materiais metálicos.

M. Pourbaix

A corrosão é um fenómeno que afecta a maioria dos materiais metálicos e não metálicos. A corrosão é uma das principais causas de falhas em materiais metálicos. A corrosão é também uma das principais causas de falhas em materiais metálicos.

INTRODUÇÃO

Uma definição muito difundida e aceite pela comunidade científica, considera a corrosão como a deterioração de um material por acção química ou electroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Trata-se de uma definição muito geral e abrangente, que inclui todos os materiais, metálicos e não metálicos.

No presente trabalho, dada a maior incidência de casos de corrosão em materiais metálicos expostos a ambientes naturais, a nossa atenção é dirigida para a corrosão electroquímica dos metais e suas ligas, razão porque optámos pela utilização da expressão *corrosão metálica*. Citamos, a título de exemplo, alguns equipamentos e estruturas metálicas onde os problemas de corrosão são frequentes:

- enterradas ou submersas: condutas de água, gasodutos, oleodutos, cabos de comunicação e de energia eléctrica, tanques de armazenamento, pilares de pontes e de edifícios;

- sobre o solo ou aéreas: torres, postes e linhas de transmissão de energia eléctrica, postes de iluminação, linhas telefónicas, tanques de armazenamento, instalações químicas, pontes, viadutos, veículos automóveis e de aviação, equipamento militar, maquinaria agrícola.

A escolha do tema resultou, fundamentalmente, da corrosão metálica ser um fenómeno físico-químico de grande interesse científico, industrial e social, com grande impacto sobre a economia, a segurança e a qualidade de vida de todos nós e da sociedade em que vivemos.

Contudo, e infelizmente, a grande maioria da população ainda não está consciente da verdadeira dimensão do fenómeno da corrosão metálica cujas manifestações visíveis, na vida do dia a dia, vão desde a utilização doméstica desses materiais ao seu emprego industrial. Trata-se, assim, de um fenómeno que interessa a todos os utilizadores dos metais e suas ligas, desde os cientistas, os engenheiros, os técnicos, os políticos até ao cidadão comum.

Para se fazer face aos inconvenientes e danos resultantes da corrosão e aos seus consequentes custos, tanto para os indivíduos como para a economia dos países, é, então, necessário que a sociedade, como um todo, assuma maiores responsabilidades quanto à prevenção deste fenómeno. Isto passa, obrigatoriamente, por uma maior consciencialização em relação aos seus efeitos e implicações. É neste sentido que consideramos ser importante uma educação em corrosão, logo mesmo no ensino secundário.

Até recentemente, no nosso país, a corrosão dos metais e suas ligas teve um lugar de muito pouco relevo na educação, restringindo-se a algumas cadeiras, frequentemente de opção, do ensino superior. Com a reforma curricular iniciada em 1990, a importância da ciência e da tecnologia como veículo para o crescimento económico e desenvolvimento sociocultural passou a ser reconhecida. Os projectos de programa dos ensinos básico e secundário recomendam que a disciplina de química deve dar atenção às aplicações tecnológicas e implicações sociais da ciência e da tecnologia e que a sua abordagem deve incidir num contexto social e tecnológico.

Neste contexto, os autores da proposta do programa de química do 12º ano de escolaridade introduziram uma segunda parte, constituída por temas em opção e inovadora nos seus pressupostos, em que se pretende reforçar o estudo das interfases química/tecnologia/sociedade. A corrosão metálica, ao mostrar como a ciência e a tecnologia estão relacionadas com o bem estar humano e social, e ao ter uma forte componente de

conhecimentos relacionados com a primeira parte do programa, nomeadamente com as reacções de oxidação-redução, é um tema que parece satisfazer os objectivos gerais definidos. É neste contexto que ela aparece, pela primeira vez, integrada no currículo do ensino secundário.

Em favor desta dissertação podemos assim enunciar, além de argumentos económicos, técnicos e sociais, argumentos educacionais, os quais, em conjunto, reflectem a enorme importância do estudo da corrosão metálica nas nossas escolas.

Mas, de acordo com o novo programa, o ensino da química exige da parte dos alunos a consulta de fontes variadas de informação. Requer também dos professores um leque alargado de conhecimentos. Desta forma, e no que respeita à corrosão metálica, consideramos que a ausência de referências bibliográficas, sobretudo em português, é uma lacuna grave.

Ao realizarmos esta dissertação foi, assim, nossa intenção darmos algum contributo para:

- a divulgação do conhecimento dos aspectos económicos, técnicos e sociais da corrosão metálica;
- a identificação das ideias dos alunos dos ensinos básico e secundário sobre o tema;
- colmatar a ausência de materiais de apoio que permitam aos alunos do 12º ano enriquecer os conhecimentos pré-adquiridos e aumentá-los com novos dados;
- o conhecimento dos produtos de corrosão atmosférica de dois metais de amplo uso industrial (cobre e alumínio), nos primeiros anos de exposição a três atmosferas típicas portuguesas.

Para concretizarmos este projecto, dividimos a presente dissertação em quatro capítulos. Os três primeiros foram elaborados na esperança de poderem ser úteis, quer a professores (capítulos I, II e III), quer a alunos (capítulos I e III). Com o capítulo III esperamos, também, conseguir uma melhor resposta para a seguinte questão, frequentemente colocada pelos alunos: "E para que é que isto me serve?". Quanto ao capítulo IV, de índole mais científica, poderá proporcionar aos professores uma visão mais completa e profunda da corrosão atmosférica.

Seguidamente, passamos a apresentar a organização desta dissertação, através de uma breve referência a cada um dos capítulos.

No capítulo I averiguamos a importância económica da corrosão e as suas implicações técnicas e sociais. Começamos por referir, a título de exemplo, alguns sectores de actividade onde os problemas de corrosão são frequentes. Em continuação, apresentamos algumas estimativas de custos de corrosão efectuadas por diversos países, salientamos a importância da implementação dos métodos de protecção na redução desses custos e no aumento da rentabilidade das actividades industriais e referimos a acção da atmosfera sobre os metais como a causa principal dos elevados custos económicos imputados à corrosão. Na secção 3 destacamos as implicações sociais da corrosão metálica, fazendo referência às suas implicações na vida dos seres vivos, na qualidade do ambiente e na conservação dos recursos minerais; tecemos também algumas considerações energéticas. Por fim, enfatizamos a necessidade de se intensificar o ensino da corrosão metálica e dos meios de a combater de forma a que todos nós, enquanto cidadãos, possamos contribuir para atenuar as consequências económicas e materiais deste fenómeno.

No capítulo II, apresentamos um estudo realizado com o objectivo de conhecermos o que os alunos dos ensinos básico e secundário entendem por corrosão metálica, com a

intenção de delinear uma proposta de um texto sobre o assunto. O estudo assenta no pressuposto de que as noções que os alunos possuem, resultantes da sua experiência do dia a dia e/ou do conhecimento científico previamente adquirido, influenciam a aquisição de novos conhecimentos. A preocupação, neste estudo empírico, não foi fazermos uma investigação científica em sentido estrito; trata-se apenas de um estudo exploratório, centrado num número reduzido de alunos, em que se espera obter, como referimos, uma primeira visão das ideias dos alunos sobre corrosão metálica. Neste sentido, e como o vocábulo *corrosão* é largamente utilizado, quer por pessoas ligadas às áreas tecnológicas, quer pela população em geral, o capítulo inicia-se com a referência às definições emitidas por instituições idóneas e às transcritas nalguns dicionários de língua portuguesa. Segue-se uma breve abordagem à perspectiva construtivista da aprendizagem, segundo a qual os alunos não são considerados como recipientes ou processadores de informação, mas sim como sujeitos activos na construção do seu próprio conhecimento e do desenvolvimento de capacidades e atitudes. Nas secções seguintes descrevemos a metodologia do estudo e discutimos os resultados da investigação, que teve lugar numa escola secundária da cidade de Viseu e envolveu alunos do 9º, 11º e 12º anos de escolaridade. Terminamos o capítulo com a apresentação das considerações finais decorrentes da investigação realizada.

Em relação ao capítulo III, que surge no seguimento do anterior, depois de tecermos algumas considerações muito gerais sobre a problemática Ciência/Tecnologia/Sociedade (CTS), consagrada nos princípios da reforma curricular em curso, apresentamos um texto sobre corrosão metálica, dirigido a alunos do 12º ano de escolaridade. O nosso propósito, ao elaborarmos o texto, foi o de proporcionar aos alunos uma fonte de informação sobre corrosão, que lhes permita uma aprendizagem mais activa, atraente, motivadora, formativa e actualizada. Como refere a Lei de Bases do Sistema Educativo (Lei nº 46/86, de 14 de Outubro), no seu artigo 41º, nº 2, os manuais escolares são "recursos educativos privilegiados, a exigirem especial atenção". Para isso, procurámos explicar os assuntos de um

modo claro e directo, com exemplos variados, tendo em conta, sempre que possível, contextos familiares aos alunos, com relevância social e tecnológica. O texto é completado com leituras complementares que procuram ilustrar a estreita relação da corrosão metálica e o mundo em que vivemos (mundo real). Apresentamos também algumas propostas de actividades experimentais, directamente relacionadas com os assuntos abordados, e sugerimos algumas questões, para que os alunos possam controlar o seu nível de aprendizagem e diagnosticar possíveis dificuldades. A terminar, apresentamos um glossário elaborado com os termos, e respectivas definições, relacionados com o tema.

O último capítulo (capítulo IV) é inteiramente consagrado ao estudo da corrosão atmosférica do cobre e do alumínio, dois metais de grande uso industrial, frequentemente expostos a ambientes naturais sem qualquer protecção adicional. O principal objectivo da investigação por nós realizada foi a identificação dos produtos de corrosão atmosférica desses metais, formados durante os primeiros quatro anos de exposição a três atmosferas - Leixões, Sines e Pego (Abrantes) - de corrosividade diferente. Procedemos ainda a um estudo comparativo da composição da camada de produtos de corrosão com o aumento do período de exposição, para as três atmosferas. Este estudo surge na sequência de um programa mais amplo, que foi desenvolvido pelo grupo de técnicos e investigadores portugueses no âmbito de um projecto multinacional, intitulado "Mapa Ibero-Americano de Corrosão Atmosférica - MICAT".

Neste capítulo, após uma breve incursão pelas actividades desenvolvidas no nosso país no âmbito da corrosão atmosférica, revemos o estado de conhecimentos, no que respeita aos dois metais, fazendo referência a alguns estudos internacionais publicados por diversos autores, sobretudo nos últimos 30 anos. O capítulo prossegue com a descrição da parte experimental; aqui, apresentamos a metodologia de investigação seguida pela equipa do projecto MICAT nos ensaios de exposição e as técnicas que nós utilizámos na preparação das

amostras e na identificação dos produtos de corrosão - espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difractometria de raios X (DRX) -, descrevendo-se as condições experimentais em que obtivemos os espectros de infravermelho e os difractogramas de raios X dos produtos de corrosão. Por último, após a análise e discussão dos resultados por nós obtidos, apresentamos as conclusões decorrentes da investigação e descrevemos algumas das suas limitações.

1. Introdução

A corrosão metálica é um processo que resulta da transformação química dos materiais metálicos. Estas transformações afetam a integridade e a estabilidade dos materiais metálicos e das ligas, podendo causar danos materiais e económicos.

De acordo com a definição [1]: "Corrosão é o processo pelo qual a matéria metálica é transformada em produtos de oxidação, devido à ação de agentes oxidantes presentes no meio ambiente". A sua compreensão é de grande importância para a prevenção e o controlo da corrosão, sendo necessário conhecer os fatores externos que influenciam este processo.



Figura 1.1 - Fatores internos e externos que influenciam a corrosão metálica, segundo Ref. [2].

CAPÍTULO I

IMPLICAÇÕES ECONÓMICAS, TÉCNICAS E SOCIAIS DA CORROSÃO METÁLICA

1. Introdução

A corrosão metálica é um processo que resulta de transformações químicas nos materiais metálicos. Estas transformações afectam drasticamente a durabilidade e desempenho dos metais e suas ligas, podendo deixar de satisfazer os fins a que se destinam.

Acerca da corrosão diz Edeleanu [1]: "Corrosion is a very complex subject because it is a 'process', and one which is subject to a large number of variables over and above the properties and nature of the metal". A sua complexidade pode ser deduzida da figura 1.1 que apresenta alguns dos factores mais relevantes (meios corrosivos e factores externos) que influenciam a corrosão metálica.

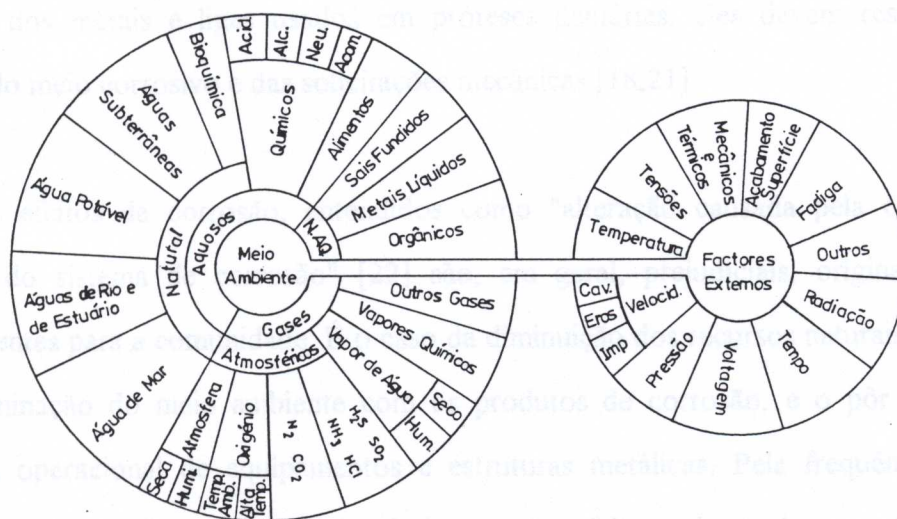


Figura 1.1 - O meio ambiente e os factores externos que influenciam a corrosão metálica, segundo Ref. [2].

Os problemas resultantes da corrosão são frequentes e muitos são os exemplos encontrados na bibliografia [3]. Eles ocorrem nas mais variadas actividades como, por exemplo, nas indústrias química [4], petrolífera [5], naval [6,7], de construção civil [8-12], automobilística [13-15], electrónica [16], nuclear [17] e, até, em sectores de actividade que podem passar despercebidos numa consideração menos atenta, como a medicina [18,19].

Em cirurgia ortopédica, por exemplo, a resistência à corrosão em meio fisiológico dos materiais metálicos utilizados na fabricação dos implantes, é uma das características que assume particular importância: o ataque progressivo do metal ou liga metálica por esse meio, extremamente corrosivo, pode conduzir à destruição das próteses e a cumulativos efeitos tóxicos devido à absorção e passagem à corrente sanguínea de iões metálicos que se fixam em determinados órgãos. Em implantologia, a prática clínica seleccionou os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto, e o titânio puro ou suas ligas, como os materiais metálicos mais adequados para aplicação em ortopedia no que respeita à resistência à corrosão [20]. Paralelamente, em odontologia, uma das condições fundamentais é a de que os materiais metálicos, utilizados como amálgamas dentárias em restaurações ou obturações, resistam à acção corrosiva da saliva e dos alimentos, bem como à temperatura a que os mesmos são ingeridos; no caso particular dos metais e ligas usados em próteses dentárias, eles devem resistir à acção conjunta do meio corrosivo e das solicitações mecânicas [18,21].

Os efeitos da corrosão, entendidos como "alteração causada pela corrosão num elemento do sistema de corrosão" [22] são, em geral, prejudiciais, originando grandes inconvenientes para a comunidade. É o caso da diminuição dos recursos naturais de minérios, da contaminação do meio ambiente com os produtos de corrosão, e o pôr em perigo a segurança operacional de equipamentos e estruturas metálicas. Pela frequência com que ocorrem, e pelas implicações que deles derivam, estes efeitos - danos de corrosão - fazem da

corrosão metálica um problema de alcance e interesse nacional, fomentando a necessidade imperativa de mais investigação sobre a sua natureza e os meios de a combater.

Apesar de tudo, nalguns casos, os efeitos de corrosão são benéficos para a comunidade. Exemplos são a desintegração dos restos metálicos de carros abandonados e de latas vazias e o aspecto, por muitos considerado como esteticamente agradável, das patinas de cobre e de outros produtos de corrosão formados em objectos ornamentais. Este último aspecto levou o escultor Anthony Caro, considerado um amante da ferrugem, a deixar enferrujar naturalmente as suas esculturas, preservando-as posteriormente por envernização [3]. Outra utilização das reacções em que se baseia este fenómeno reside no funcionamento das baterias; é o caso de uma bateria recentemente desenvolvida, baseada numa pilha de corrosão na qual o alumínio é dissolvido pela água do mar [23].

A corrosão metálica tem uma incidência directa nos aspectos sociais da qualidade de vida e segurança dos bens e das pessoas e, também, nos de carácter industrial e económico. Assim, para a sociedade moderna, que não pode prescindir dos metais e das suas ligas, o fenómeno da corrosão assume uma importância crucial. Como refere Pourbaix [24] "... a corrosão é, para a maioria daqueles que utilizam os metais, uma fonte de inquietação que se manifesta até na nossa vida quotidiana e nos leva a dizer que 'enferrujamos' quando temos a impressão de que alguma das nossas faculdades perde qualidades".

2. Importância económica e técnica da corrosão metálica

Sabe-se que os efeitos sérios da corrosão coincidiram, em grande parte, com a revolução industrial do século XIX [25]. Como resultado do avanço tecnológico mundial alcançado, os custos da corrosão na economia dos países elevaram-se e o aspecto económico

passou a ser um factor de grande importância sempre que se estudam os problemas de corrosão e o principal motivo da investigação desses processos [26].

As perdas económicas podem ser classificadas em directas e indirectas. As primeiras referem-se ao custo da protecção e substituição de aparelhos e estruturas corroídas; as segundas são, frequentemente, muito mais elevadas e difíceis de avaliar, pois resultam da inoperacionalidade de instalações, de perdas de produção e rentabilidade, do não cumprimento de compromissos, da contaminação de produtos, de explosões e mesmo de perda de saúde ou vidas humanas. Uhlig [27] e Trethewey e Chamberlain [3] referem muitos exemplos típicos do quotidiano, ilustrativos de perdas económicas de ambas as classes.

Percebe-se, então, pelo exposto, que a consideração dos efeitos económicos, a qual passa obrigatoriamente pelo difícil problema de se avaliar o custo total da corrosão para a sociedade, não é uma tarefa fácil e que quaisquer estimativas realizadas podem ser variáveis no tempo.

O primeiro documento divulgado sobre o custo da corrosão foi apresentado em 1949 pelo Professor Uhlig na "United Nations Scientific Conference on the Conservation and Utilization of Resources", auspiciada pela Organização das Nações Unidas e realizada nos Estados Unidos ([28] citado por Pourbaix [24]). Este documento estimava o custo anual da corrosão, àquela data e naquele país, em 5,5 biliões de dólares, um valor que só representa as perdas directas. Em 1966, dezassete anos após esta divulgação, Lichtenstein [29] calculou esse mesmo custo em 10 biliões de dólares por ano.

No Reino Unido, em 1969, o Ministro da Tecnologia determinou a realização, por um grupo de trabalho coordenado por Hoar e criado com esse fim, de um levantamento dos custos de corrosão e da sua possível redução pela utilização de medidas adequadas já

conhecidas para o seu combate. Este levantamento, que culminou com a emissão de um relatório publicado em 1971 pelo "Department of Trade and Industry" do Reino Unido ("Relatório Hoar") ([30], citado por Gentil [10]), revelou que o custo anual mínimo da corrosão para a economia do país correspondia a cerca de 3,5% do Produto Nacional Bruto (PNB).

O quadro 1.1 ilustra a estimativa dos custos associados à corrosão e protecção por sectores industriais, no Reino Unido em 1971, bem como as suas potenciais reduções, baseadas na implementação do conhecimento existente dos métodos de protecção contra a corrosão. Estes dados revelam que o problema da corrosão é muito importante e que as medidas para a sua prevenção e combate não podem ser relegadas para plano secundário. Como o estudo evidencia, este valor poderia ter sido reduzido consideravelmente (em cerca de 25%) se se tivesse em conta uma melhor e mais efectiva aplicação das técnicas anticorrosivas já conhecidas.

Sector	Custo estimado / / (Milhões de £)	Estimativa da redução de custos / (Milhões de £)
Transportes	350	100
Marinho	280	55
Construção civil	250	50
Química e Petroquímica	180	15
Engenharia (em geral)	100	35
Produção de energia	60	25
Estatal	55	20
Alimentar	40	4
Distribuição de águas	25	4
Fabricação e transformação de metais	15	2
Total	1365	310

Quadro 1.1 - Custos associados à corrosão e protecção em 1971 e estimativa da sua possível redução no Reino Unido, segundo Ref. [3].

Em 1975, quatro anos após a emissão do Relatório Hoar e a pedido do Congresso Americano, o "National Bureau of Standards", em colaboração com o "Battelle Columbus Laboratories" realizou um levantamento com vista a uma nova avaliação do custo anual de corrosão nos Estados Unidos. O valor médio então encontrado foi equivalente a 4,2% do PNB (70 biliões de dólares) [31,32], um custo de corrosão muito superior ao que, até então, havia sido estimado nesse país. Embora parte deste valor fosse inevitável, cerca de 15% do total poderia ter sido poupado se a tecnologia de combate à corrosão tivesse sido eficazmente aplicada. Este levantamento revela, mais uma vez, a importância capital das técnicas de protecção na redução dos custos imputados à corrosão e de uma maior tomada de consciência dos seus riscos e gastos.

Muitos outros países fizeram também estudos dos custos directos dos efeitos da corrosão para a comunidade, os quais mostram que estas perdas oscilam entre 1 e 4,5% do PNB. Como podemos inferir da análise do quadro 1.2, que apresenta os custos calculados em alguns países para os quais há dados publicados [10], a corrosão metálica origina sérios problemas económicos em todos os países do mundo, que reduzem a rentabilidade das actividades industriais.

País	Ano Base	Custo / (bilhões de US\$)	% PNB
EUA	1949	5,5	—
EUA	1966	10	—
EUA	1975	70	4,2
GB	1971	1365*	3,5
URSS	1969	6,7	—
Alemanha Ocidental	1969	6	0,75
Finlândia	1965	0,047 - 0,062	—
Suécia	1964	0,058 - 0,077	—
Índia	1961	0,32	—
Austrália	1973	0,550	1,5
Japão	1977	9,2	1,8

*milhões de libras esterlinas

Quadro 1.2 - *Custo anual da corrosão em vários países industrializados.*

Em Espanha, e admitindo para estes custos a percentagem de 1,25% do PNB, prevê-se que a quantia em questão possa ser superior a 100 000 milhões de pesetas / ano [2] e, no País Basco, Otero et al. [33] avaliaram os custos de corrosão em relação ao Produto Basco Bruto em 3%. Em Portugal não existem dados relativos ao custo de corrosão e, na ausência de tais estatísticas, se aplicarmos ao nosso país o critério que utiliza a taxa de industrialização de um país para estimar os custos de corrosão, chegamos à conclusão que as perdas que a nossa economia sofre anualmente podem atingir valores que oscilam entre 15 e 20 milhões de contos [34].

Dos vários tipos de corrosão que se podem considerar, a atmosférica tem vindo a registar um interesse crescente e uma dedicação preferencial devido ao agravamento das condições ambientais.

A poluição, entendida como "a introdução no ambiente, através de actividades humanas, de algo que causa dano" [35], é um dos problemas prementes com que hoje se debate a humanidade e os maiores prejuízos da contaminação do ar na esfera não biológica são precisamente motivados pela corrosão atmosférica [36], atingindo as perdas directas e indirectas, no seu conjunto, valores muito elevados.

Mais de 50% das perdas globais atribuídas à corrosão devem-se precisamente à acção da atmosfera sobre os metais [37,38], o que se justifica pelo facto da maioria (cerca de 80%) dos equipamentos e estruturas metálicas estar submetida a condições de exposição atmosférica. Entre estes, contam-se as estruturas dos barcos, pontes, plataformas marítimas de perfuração, veículos automóveis e de aviação, equipamento militar e maquinaria agrícola. A percentagem incomparavelmente maior de superfícies metálicas expostas ao meio ambiente é também a razão porque a indústria química não ocupa o primeiro lugar da lista dos custos de corrosão (quadro 1.1), apesar de manejar meios muito mais corrosivos do que a própria atmosfera.

Do que antecede facilmente se percebe que foram razões do tipo económico, resultantes principalmente de uma necessidade industrial, que suscitaram o interesse crescente da corrosão atmosférica que se tem vindo a verificar em todos os países do mundo.

Uma vez que, como vimos, os problemas colocados pela corrosão são universais, se considerarmos os elevados prejuízos económicos que eles originam, compreende-se a necessidade urgente de mais investigação científica. Só assim se poderá chegar a um conhecimento mais completo das causas da corrosão e dos meios úteis para a prevenir, ou diminuir os danos por ela causados, e encontrar uma solução que permita reduzir substancialmente os seus custos.

Apesar de já terem decorrido muitos anos após a publicação do relatório Hoar, as suas conclusões, no que respeita às medidas fundamentais para se alcançar a melhor redução dos custos de corrosão, nomeadamente

- melhor disseminação da informação sobre corrosão e protecção;
- necessidade de uma maior educação em matéria de corrosão;
- aumento da preocupação ou consciência dos riscos da corrosão;

são ainda de grande actualidade.

3. Implicações sociais da corrosão metálica

Infelizmente, para a maioria da população, a expressão *custo da corrosão* ainda está associada, exclusivamente, ao aspecto financeiro aliado aos acidentes com danos materiais. Há pouca consciencialização de que as falhas¹ por corrosão podem originar danos pessoais irreparáveis - ferimentos e mesmo acidentes mortais - cujo custo é bastante mais elevado do que a sua interpretação em meros termos monetários. Isto significa que os problemas de corrosão se traduzem não só em dinheiro mas, também, em vidas humanas, pelo que os acidentes com repercussão no bem estar dos seres humanos merecem também particular atenção.

Os dois exemplos de casos de corrosão que a seguir se indicam ilustram, de forma clara, as implicações deste fenómeno na vida dos seres vivos:

- Na Suíça, em 1985, o abatimento do telhado de uma piscina relativamente nova (treze anos), em Uster, provocou a morte de doze pessoas e causou ferimentos em muitas outras. A causa do acidente foi atribuída à corrosão sob tensão do aço inoxidável exposto à

¹ Por *falha* entende-se a perda de capacidade de um material para desempenhar a sua função antecipadamente ao fim previsto para a sua vida útil; refere-se sempre a uma interrupção inesperada.

atmosfera, que sustentava o telhado de betão armado (200 toneladas), e que se pensa ter sido provocada pelo ataque do aço pelo cloro atmosférico [39];

- Nos Estados Unidos, no ano de 1967, a queda da ponte Point Pleasant sobre o rio Ohio, que foi consequência da corrosão fissurante sob tensão, resultou na perda de 46 vidas humanas [3].

Embora as pontes e os telhados não sejam as únicas estruturas susceptíveis de sofrerem corrosão, os casos apresentados são um bom exemplo de efeitos catastróficos de problemas de corrosão triviais, susceptíveis de causar danos sérios na comunidade.

A contaminação do meio ambiente devido a falhas por corrosão constitui também um problema potencialmente drástico para a sociedade que, mais cedo ou mais tarde, acaba por sentir os seus efeitos. Por exemplo, em Seveso, perto de Milão, no ano de 1976, como resultado do rebentamento de um dispositivo de descompressão devido à corrosão numa fábrica de produtos químicos, foi lançada para a atmosfera uma substância conhecida por TCDD; os efeitos imediatos da fuga deste material tóxico para o ambiente traduziram-se na morte de animais e no aparecimento de uma doença cutânea em muitas das pessoas expostas a esta emissão [35]. Também as baterias usadas em equipamentos eléctricos, quando deitadas fora sem quaisquer precauções, são causadoras de poluição devido ao seu conteúdo em metais pesados e, conseqüentemente, susceptíveis de originarem danos de corrosão. Um problema que origina também sérios danos nos materiais metálicos que podem pôr em perigo a segurança do homem, é o que se prende com as chuvas ácidas [40].

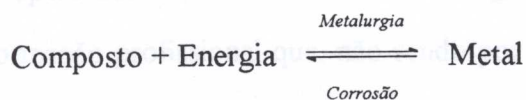
Exemplo de um dano de corrosão com implicações no bem estar da comunidade foi a queda dos postes de iluminação registada em 1979 em Westminster (Londres) [41]. A queda dos postes resultou do grande aumento da velocidade de corrosão, na base dos mesmos,

originada pelos cerca de 2 000 litros de urina diariamente depositados pelos cães. Esta foi também a causa principal da corrosão intersticial severa experimentada por uma ponte de caminho de ferro no centro da mesma cidade.

Outro aspecto da importância da corrosão, além dos já referidos, relaciona-se com a conservação dos recursos naturais de minérios [42], cuja disponibilidade mundial é cada vez mais limitada. Como González e Otero [4] referem "Si los conceptos de rentabilidad han impulsado los avances recientes de la corrosión, no parece lejano el momento en que la principal razón de ser de la lucha contra la corrosión sea la conservación de los recursos naturales escasos y no renovables, al menos por lo que a los materiales estratégicos se refiere."

De facto, como resultado da corrosão, tem lugar uma permanente destruição dos metais - com excepção dos chamados "nobres" como o ouro e a platina - que tendem a reagir espontaneamente para a sua forma termodinamicamente mais estável na natureza. Consequentemente, para repor o que é deteriorado, é necessária uma produção adicional desses metais a partir dos seus minérios ou compostos, pelo que, evidentemente, com o decorrer do tempo, se tende para um esgotamento das reservas naturais. Por exemplo, estimou-se que cerca de 25% da produção mundial de aço se destina à substituição do que é perdido por enferrujamento [43].

Como a corrosão pode ser considerada como o processo inverso da metalurgia, e dado tratar-se de um processo espontâneo,



percebe-se que a obtenção dos metais a partir dos seus minérios ou compostos envolve o

emprego de uma grande quantidade de energia [44]. O exemplo que a seguir transcrevemos, apresentado por Trethewey e Chamberlain no seu livro "*Corrosion for Students of Science and Engineering*" [3], ilustra de forma clara o grande consumo energético implicado pela corrosão: "It has been calculated that in the UK, 1 tonne of steel is converted completely into rust every 90 seconds. Apart from the waste of metal, the energy required to produce a tonne of steel from iron ore is sufficient to provide an average family home with energy for three months.". É nesta perspectiva termodinâmica que muitas vezes se diz que a luta contra a corrosão é, em certa medida, um combate fatalista contra as forças da natureza.

Perante o problema energético com que a sociedade contemporânea se debate resulta clara a grande importância da prevenção e combate da corrosão como uma forma de poupar energia.

Infelizmente ainda não estamos conscientes do verdadeiro impacto do fenómeno da corrosão e até que a sociedade, como um todo, assuma maiores responsabilidades quanto à prevenção deste fenómeno, certamente a situação não registará melhorias significativas. De facto, e um tanto surpreendentemente, os membros da comunidade tendem a esquecer todo o sofrimento já causado, que tem tido custos humanos e materiais, retendo apenas a imagem de que os problemas de corrosão correspondem a um mal momentâneo e irremediável, não os encarando como uma realidade constantemente presente nas suas vidas.

Na indústria de construção, a ausência de formação e consciencialização do pessoal não especializado dos riscos e gastos da corrosão, é um dos grandes motivos de falhas por corrosão, com tremendas repercussões económicas e sociais, registadas neste sector. Impõe-se, assim, uma eficiente formação profissional que, não sendo por si só capaz de resolver os problemas de corrosão, permita prevê-los e reconhecê-los.

O aumento do tempo de vida dos veículos automóveis [14], suporta a ideia de que a indústria automóvel reagiu à pressão crescente dos consumidores e público em geral que apelavam para mais protecção contra a corrosão dos seus veículos; trata-se, na realidade, de uma necessidade sentida face aos custos financeiros elevados para a economia familiar, impostos pelos problemas de corrosão dos seus automóveis.

Se a sociedade estivesse tão sensibilizada para os problemas inerentes à corrosão a todos os níveis, como está para os problemas de manutenção do seu parque automóvel, certamente que os responsáveis governamentais e os empresários seriam coagidos a preocuparem-se mais com o aspecto da protecção contra a corrosão, tendo mais em conta os direitos do consumidor e não se preocupando apenas com o lucro fácil. Como Cabrillac et al. [42] referem "In the global economic context, recognizing meanwhile the short term political, commercial and social balances, one will look to establish rules taking account of concerns for profitability and industrial benefit and for the quality of live of users."

Face a este problema tão extenso e complexo, é indispensável um plano de acção que conjugue esforços individuais e colectivos no caminho adequado, apoiado numa nova mentalidade e numa participação consciente de todos; é preciso uma drástica acção social e política. Como refere Cabral [45] "... Tal melhoria de conhecimentos deve ser realizada não só ao nível dos especialistas de corrosão e protecção como por mentalização adequada de todos os técnicos ligados à utilização dos metais, a todos os níveis, desde os quadros aos contramestres, incluindo a mentalização dos quadros administrativos", e Simão [46] acrescenta "...que o domínio da Corrosão e Protecção, ao interessar a todos os utilizadores de materiais metálicos, não só envolve todos os sectores da Indústria, como o cidadão comum, que facilmente a pode encontrar no seu carro ou num dos seus electrodomésticos".

Face ao exposto, compreende-se que para atingir um melhoramento do nível de vida e do grau de bem estar da comunidade seja importante um conhecimento mais completo dos factores com repercussão económica e com influência sobre as condições em que se desenvolve a sua existência. Já em 1949, Uhlig tinha enfatizado a necessidade de se intensificar o ensino da corrosão e dos meios de a combater, como a forma mais eficiente de atenuar as suas consequências económicas e materiais. Como nos diz Pourbaix [24], o combate à corrosão deve ser entendido a quatro níveis nomeadamente a investigação fundamental, a investigação aplicada, o apoio directo à indústria e a educação, que cobrem os quatro aspectos que visam respectivamente o saber, o saber fazer, o fazer e o fazer saber.

CAPÍTULO II

QUAL O SIGNIFICADO DO TERMO CORROSÃO METÁLICA PARA OS ALUNOS DOS ENSINOS BÁSICO E SECUNDÁRIO

1. Introdução

O vocábulo *corrosão* é largamente utilizado, quer por pessoas ligadas a áreas tecnológicas, quer pela população em geral. As primeiras devem, naturalmente, ter em mente os conceitos científicos subjacentes ligados à corrosão, bem como as definições emitidas por instituições idóneas, nomeadamente a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) e a International Standards Organization (ISO).

A IUPAC [22] define corrosão nos seguintes termos: "*Corrosion is an irreversible interfacial reaction of a material (metal, ceramic, polymer) with a neighbouring phase by consumption of the material or dissolution into the material of a component of the neighbouring phase. Often, but not necessarily corrosion results in detrimental effects for the usage of the material considered. Exclusively physical or mechanical interactions such as melting or evaporation, abrasion or fracture are not included in the term corrosion.*".

A definição da ISO [22] é mais restrita que a anterior e diz: "*Corrosion: Physicochemical interaction between a metal and its environment which results in changes in the properties of the metal and which may often lead to impairment of the function of the metal, the environment, or the technical system, of which these form a part.*"

NOTE - *This interaction is usually of an electrochemical nature.*"

Por outro lado, o Professor Herbert H. Uhlig, do Massachusetts Institute of Technology (MIT) refere [27]: "*Corrosion is a destructive attack of a metal by chemical or electrochemical reaction with its environment. Deterioration by physical causes is not called corrosion (...). Nonmetals are not included in the present definition (...) the term corrosion is presently restricted to chemical attack of metals.*". Esta definição, tal como a da ISO [22], restringe a corrosão ao que normalmente chamamos *corrosão metálica*. Contudo, a corrosão metálica é, de longe, a área mais importante do domínio da corrosão.

A população em geral não tem provavelmente aquelas noções científicas e técnicas mas, pensamos nós, terá conceitos de algum modo similares aos transcritos nos dicionários de língua portuguesa, dos quais citamos os seguintes:

- Enciclopédia Luso-Brasileira da Cultura [47]: "*Corrosão - Alteração destrutiva de um metal por reacção com o meio exterior. (...) O exemplo mais conhecido deste fenómeno é o do ferro a "enferrujar-se", o que corresponde à oxidação do metal puro.*";

- Dicionário Complementar, de A. Moreno [48]: "*Corrosão - Acção de corroer; erosão; desgaste, estrago.*". ("*Corroer - Roer lentamente; carcomer; destruir; danificar.*").

- Dicionário, de J. A. Costa e A. S. Melo [49]: "*Corrosão - Acto ou efeito de corroer; erosão; alteração na superfície de uma substância devida a uma reacção química com as substâncias em contacto com ela.*". ("*Corroer - Consumir pouco a pouco; carcomer; roer; destruir; danificar.*").

- Novo Dicionário Compacto, de A. Morais Silva [50] e Grande Dicionário, de J. P. Machado [51]: "*Corrosão - Acção ou efeito de corroer.*". ("*Corroer - Consumir pouco a pouco; gastar; carcomer; roer aos poucos // Destruir progressivamente; danificar, estragar, destruir.*").

- Grande Dicionário, de C. Figueiredo [52] e Lello Universal [53]: "*Corrosão - Acção ou efeito de corroer.*". ("*Corroer - Roer a pouco e pouco; carcomer; destruir.*").

Como é natural, profissionais desta área não estariam de acordo com alguns destes conceitos. Por exemplo, a definição da IUPAC [22] exclui "erosão" que Moreno [48] refere.

Para o presente estudo interessava-nos saber o que é que os alunos dos ensinos básico e secundário pensam sobre o assunto. Efectivamente, verificamos que se tem assistido a um reconhecimento progressivo do papel desempenhado pelos alunos, na construção activa do seu próprio conhecimento. Ora, o ensino das ciências pode ser visto à luz da Teoria Construtivista, segundo a qual o aluno não é mais olhado como um ser naturalmente passivo, mas sim como um sujeito activo, construtor do seu próprio conhecimento e do desenvolvimento de capacidades e atitudes.

A teoria das Construções Pessoais, desenvolvida por Kelly [54,55], assenta na ideia de que as pessoas constroem teorias pessoais acerca de si próprios e da realidade. Para este psicólogo americano, considerado por muitos autores como um dos pioneiros do construtivismo psicológico, o ser humano é um investigador activo da realidade, construtor de hipóteses e experimentador obstinado.

A característica mais saliente da perspectiva construtivista está reflectida na definição de Waltzlawick [56], citado por Saunders [57]: "Constructivism can be defined as that philosophical position which holds that any so-called reality is, in the most immediate and concrete sense, the mental construction of those who believe they have discovered and investigated it. In other words, what is supposedly found is an invention whose inventor is unaware of his act of invention and who considers it as something that exists independently of him; the invention then becomes the basis of his world view and actions".

Esta perspectiva construtivista da aprendizagem (quadro 2.1) é apoiada por muita da investigação realizada, nos últimos anos, no âmbito da educação em ciências (e.g. [59-61]).

Estes estudos empíricos têm demonstrado que os alunos possuem ideias acerca dos fenômenos naturais, mesmo antes do ensino desses fenômenos. Thomaz [54] refere que o processo de ensino-aprendizagem é um processo individual, centrado na construção pelo aluno do seu próprio conhecimento. Aprender é encarado como uma exploração pessoal, desempenhando o professor o papel de facilitador da aprendizagem individual [62].

- What is already in the learner's mind matters;
- Individuals construct their own meaning;
- The construction of meaning is a continuous and active process;
- Learning may involve conceptual change;
- The construction of meaning does not always lead to belief;
- Learners have the final responsibility for their learning;
- Some constructed meanings are shared.

Quadro 2.1 - *Ideias chave da perspectiva construtivista da aprendizagem, segundo Ref. [58].*

De acordo com esta perspectiva, Novak [63] e von Glasersfeld [64], citados por Tobin et al. [65], definem aprendizagem como "the acquisition of knowledge by individuals through a process of construction that occurs as sensory data are given meaning in terms of prior knowledge. Learning is always an interpretive process and always involves individuals' constructions".

O que de essencial implica esta teoria, alicerçada nos resultados da investigação empírica nas salas de aula e na moderna ciência cognitiva, é, então, o respeito, como ponto de partida, pelas versões privadas¹ dos alunos. Estas ideias são entendidas, no seu sentido lato, como "ideias reflectindo experiências anteriores à instrução formal (aspectos intuitivos) ou aprendizagem não adequada num dado contexto" [68].

¹ As "versões privadas" dos alunos aparecem designadas na literatura com uma grande diversidade terminológica. A este propósito consultar as referências [66] e [67].

Compreende-se, então, que as versões privadas dos alunos sejam diagnosticadas e tomadas em consideração, antes do ensino formal das versões aceites pela comunidade científica - versões públicas. Isto, porque, como nos diz Pedrosa et al. [69], "a aquisição de novos conhecimentos, produto do processo de aprendizagem de cada estudante, se desenvolve no contexto dos conhecimentos previamente adquiridos e resultantes da experiência de cada indivíduo, sendo por estes influenciada". Hoje, poucos educadores discordam de que o conhecimento que os alunos trazem para as aulas de ciências influencia, poderosamente, o modo como se vai processar a sua aprendizagem.

Segundo Wittrock [60,70,71], as novas ideias apenas podem ser construídas através da geração de significado a partir do "imput" sensorial, usando as ideias existentes na memória armazenada. Torna-se, então, muito clara a importância dos professores conhecerem, compreenderem e valorizarem essas ideias. Só assim o professor pode definir as estratégias de ensino a adoptar de modo a gerar e melhorar a compreensão de conceitos pelos seus alunos. Como nos afirma Ausubel [72], "O factor isolado mais importante que influencia a aprendizagem é aquilo que o aprendiz já conhece. Descubra o que ele sabe e baseie nisso os seus ensinamentos".

Apesar da existência de um elevado número de estudos realizados em vários países, nomeadamente nos Estados Unidos e no Reino Unido, sobre a identificação de versões privadas de conceitos em vários tópicos da Química, em condições diversas (em Portugal, e.g., Energia e Reacções Químicas [73-75]; Equilíbrio Químico [69]; Calor e Temperatura [76]; Ácido, Dissolução, Elemento, Evaporação, Gás, Mistura, Molécula, Pureza, Reacção Química, Solução [68]), não conhecemos qualquer estudo conduzido no sentido de diagnosticar as versões privadas, usadas pelos alunos, para interpretarem o fenómeno da corrosão metálica.

É neste sentido, e tendo por base essas ideias, que decidimos fazer um inquérito aos alunos sobre o que é que eles entendem por corrosão metálica, para assim delinear a nossa proposta de um texto de estudo sobre o assunto. O estudo decorreu numa escola da cidade de Viseu e envolveu uma amostra de 203 estudantes, contemplando alunos na fase terminal da escolaridade obrigatória (9º ano do ensino básico) e alunos do ensino secundário antes (11º ano) e após (12º ano) o ensino formal da unidade temática intitulada "Reacções de Oxidação-Redução".

Em suma, o nosso propósito com o presente trabalho é:

- 1) Conhecer o tipo de ligações associativas que alunos de diferentes níveis de ensino estabelecem entre o conceito - corrosão metálica - e aquilo que eles sabem, quer através do ensino da química, quer da sua experiência do dia a dia;
- 2) Discutir as possíveis razões que levaram ao estabelecimento de tais ligações e eventuais implicações educacionais.

Neste estudo, os termos corrosão metálica, dano de corrosão, agente corrosivo, meio corrosivo e ferrugem foram utilizados com o significado que lhes é atribuído pela Norma Portuguesa NP4-1985 [77], intitulada "Corrosão Metálica - Corrosão de Metais e Ligas. Termos e Definições". De acordo com esta norma, que segue o critério da ISO, os termos acima são definidos como se segue [22]:

- **Corrosão:** *Interação físico-química entre um metal e o meio em que se encontra da qual resultam alterações das propriedades do metal e frequentemente uma degradação funcional do próprio metal, do seu meio ou do sistema técnico a que pertencem.*

Nota: Esta interacção é geralmente de natureza electroquímica.

- **Dano de corrosão:** *Efeito de corrosão que se considera prejudicial à função do metal, ao meio, ou ao sistema técnico a que pertencem.*

- **Agente corrosivo:** *Substância que, quando em contacto com um dado metal, reage com ele.*
- **Meio corrosivo:** *Meio que contém um ou vários agentes corrosivos.*
- **Ferrugem:** *Produtos de corrosão visíveis, constituídos essencialmente por óxidos de ferro hidratados.*

2. Metodologia do estudo

O presente trabalho insere-se numa perspectiva exploratória, quer atendendo à falta de estudos sobre o assunto, quer ao facto de ser pessoalmente um primeiro percurso de investigação nestes moldes.

A metodologia do estudo consistiu em:

- seleccionar a amostra;
- elaborar o instrumento de recolha de dados e planear a sua administração;
- desenvolver um método de organização e análise dos dados.

Cada uma destas fases é descrita em seguida.

2.1 Amostra

A amostra em que se baseou este estudo é formada por duas turmas do 3º ciclo do ensino básico e sete turmas do ensino secundário - cursos predominantemente orientados para prosseguimento de estudos - num total de 203 estudantes da Escola Secundária Alves Martins, de Viseu.

Ano de escolaridade	7º ano	11º ano	12º ano
Nível médio "médio" / anos	19,1	16,1	17,1
Feminino	11	25	43

Quadro 2.3 - Amostra utilizada

Sendo nosso objectivo conhecer as noções que sujeitos de diferentes níveis de ensino possuem sobre o conceito de corrosão, nomeadamente corrosão metálica, a amostra foi dividida em três grupos.

Grupo 1 - 67 estudantes (duas turmas) do 9º ano de escolaridade
Grupo 2 - 51 estudantes (duas turmas) do 11º ano de escolaridade
Grupo 3 - 85 estudantes (cinco turmas) do 12º ano de escolaridade

Quadro 2.2 - Classificação dos sujeitos em grupos.

No 12º ano de escolaridade o estudo envolveu a totalidade das turmas com química curricular. Esta opção resultou da intenção de escrevermos um texto para estes alunos, sobre corrosão metálica (capítulo III), que gostaríamos que servisse de material de apoio para o ponto 3 do capítulo intitulado Química dos Metais, da opção D intitulada Química e Indústria II que faz parte do programa da nova reforma curricular e que os professores de química, dessas turmas, mostraram interesse em abordar. No 9º e 11º anos apenas um professor, de cada um dos anos, se disponibilizou para colaborar na investigação; assim, o número de turmas, em ambos os casos, ficou reduzido a dois.

A caracterização da amostra estudada é apresentada no quadro 2.3.

Ano de escolaridade	9º ano	11º ano	12º ano	
Nível etário "médio" / anos	14,1	16,4	17,1	
Sexo / nº de alunos	Feminino	31	25	43
	Masculino	36	26	42
Dimensão da amostra / nº de alunos	67	51	85	

Quadro 2.3 - Amostra utilizada.

A média de idades dos estudantes do 9º ano de escolaridade (n=67), com idades compreendidas entre os 13 e os 16 anos, é de 14 anos e um mês havendo entre eles 31 (46,3%) estudantes do sexo feminino e 36 (53,7%) do sexo masculino. Quanto aos alunos do 11º ano de escolaridade (n=51), de idades entre os 15 e os 19 anos, a média de idades é de 16 anos e quatro meses, sendo 25 (49,0%) do sexo feminino e 26 (51,0%) do sexo masculino. Os alunos do 12º ano de escolaridade (n=85) apresentam idades compreendidas entre os 16 e os 19 anos, sendo a sua média de idades de 17 anos e um mês. Entre estes alunos 43 (50,6%) são do sexo feminino e os restantes 42 (49,4%) do sexo masculino.

Esta escola encontra-se abrangida pelos programas de física e química decorrentes da nova reforma curricular para o ensino secundário (10º, 11º e 12º anos de escolaridade), em regime experimental desde há três anos. Os programas do 8º e 10º anos de escolaridade, foram generalizados a todas as escolas do país no ano lectivo de 1994/95.

Todos os alunos inquiridos, até Outubro de 1994, data da recolha dos dados, tinham já sido sujeitos ao ensino formal da química.

Os alunos do 9º ano de escolaridade têm um ano de ensino de química (8º ano). O manual escolar adoptado foi "No Mundo em Transformação ... Química 1", da Texto Editora [78]. Para estes alunos, o termo corrosão é totalmente novo em termos de ensino formal e o estudo das reacções de oxidação-redução - tema com que a corrosão está intimamente relacionado - não faz parte dos antigos programas do 3º ciclo do ensino básico. Nos novos programas da reforma curricular este assunto só é iniciado no final do 9º ano de escolaridade.

Os alunos do 11º ano de escolaridade têm três anos de ensino de química (8º, 9º e 10º anos). Os manuais escolares adoptados no 8º e 9º ano foram, respectivamente "No Mundo em Transformação ... Química 1" e "No Mundo em Transformação ... Química 2", ambos da

Texto Editora [78,79]. No 10º ano foram utilizados os materiais de apoio aos novos programas, enviados para a escola pelo Ministério da Educação [80]. Estes alunos, no que respeita ao ensino formal das reacções de oxidação-redução, encontram-se na mesma situação dos do 9º ano e só irão tomar contacto com este assunto no final do presente ano lectivo.

Os estudantes do 12º ano de escolaridade têm quatro anos de ensino de química (8º, 9º, 10º e 11º anos) e abordaram o tema reacções de oxidação-redução, pela primeira vez, no ano lectivo anterior. Contudo, dado o não cumprimento integral do programa, por escassez de tempo, a última unidade só foi parcialmente leccionada. Apenas foram ministradas as primeiras noções de oxidação-redução, nomeadamente os conceitos de oxidação, redução, agente oxidante, agente redutor, espécie oxidada e espécie reduzida. Os materiais de apoio utilizados para o 8º, 9º e 10º anos foram os referidos anteriormente. No 11º ano utilizaram-se os textos de apoio fornecidos pelo Ministério da Educação [81] em complemento com o manual escolar "Química para ti - 10º ano", da Livraria Minerva [82].

2.2 Questionário

O instrumento de recolha de dados utilizado constou de um questionário (figura 2.1), constituído por uma única pergunta de resposta aberta. Esta opção resultou do desconhecimento que tínhamos do nível de informação dos inquiridos sobre o tema e de não existirem quaisquer estudos realizados, quer em Portugal, quer noutros países, sobre o assunto.

Escola _____

1. Idade:

2. Sexo: Feminino Masculino

3. Turma Ano

4. O que significa para ti a expressão " Corrosão Metálica" ? -

Figura 2.1 - *Questionário administrado à amostra.*

Este tipo de perguntas, ao reduzir ao mínimo a interferência do inquiridor e ao não induzir a resposta, encoraja os alunos a exprimirem livremente o conhecimento que naquele momento têm sobre o tema, utilizando a sua própria linguagem e os seus próprios quadros de referência. Como Ghiglione e Matalon [83] referem, trata-se de questões "... às quais a pessoa responde como quer, utilizando o seu próprio vocabulário, fornecendo os pormenores e fazendo os comentários que considera certos...".

Para a caracterização pessoal dos alunos foram utilizadas as variáveis sexo e idade. O questionário foi de resposta anónima.

2.2.1 Recolha da informação

O questionário foi administrado em Outubro do presente ano lectivo (1994/95) na Escola Secundária Alves Martins, de Viseu, durante uma aula normal, pelos professores de física e de química de cada uma das turmas envolvidas no estudo.

Os questionários foram entregues por nós à delegada de grupo disciplinar que se responsabilizou pela sua distribuição aos professores das referidas turmas, que se tinham previamente disponibilizado para colaborar na investigação.

À delegada de grupo foram apresentados os propósitos do nosso estudo e o processo de aplicação pretendido e foi-lhe pedido que transmitisse essa informação aos restantes professores.

Aos estudantes dos três grupos foi pedido que respondessem, individualmente e por escrito, à pergunta colocada. O tempo permitido foi de 20 minutos (incluindo 5 minutos para informações).

2.2.2 Tratamento da informação

Com a finalidade de identificar as ideias dos alunos, relativamente ao tema em questão, as suas respostas foram analisadas e posteriormente distribuídas por categorias (quadro 2.4).

Categoria	Sigla
Não sei ou sem resposta	A
Referência à corrosão como sinónimo de degradação	B
Referência à corrosão como sinónimo de ferrugem	C
Referência a agente(s) corrosivo(s)	D
Referência à corrosão como uma reacção de oxidação	E
Referência aos termos degradação e agente(s) corrosivo(s)	F
Referência aos termos oxidação e degradação	G
Referência aos termos oxidação, degradação e agente(s) corrosivo(s)	H
Referência a implicações económicas da corrosão na sociedade	I

Quadro 2.4 - Categorias de respostas.

Para cada uma das nove categorias identificadas procedemos ao cálculo do número de respostas obtidas e da respectiva percentagem.

Todos os valores percentuais apresentados foram calculados em relação ao número total de respondentes em cada um dos grupos.

3. Análise dos resultados

A recolha de informação incide sobre uma única escola da cidade de Viseu, numa amostra de 203 alunos, contemplando três grupos: 1 - alunos do 9º ano (n=67), 2 - alunos do 11º ano (n=51) e 3 - alunos do 12º ano (n=85).

O quadro 2.5 apresenta as frequências absolutas e as percentagens de respostas obtidas nas nove categorias anteriormente definidas para cada um dos três grupos considerados.

Categoria de resposta	9º ano	11º ano	12º ano
	(n=67) f (%)	(n=51) f (%)	(n=85) f (%)
A	14 (20,9)	1 (2,0)	4 (4,7)
B	14 (20,9)	15 (29,4)	7 (8,2)
C	7 (10,4)	3 (5,9)	4 (4,7)
D	6 (9,0)	5 (9,8)	5 (5,9)
E	18 (26,9)	12 (23,5)	15 (17,6)
F	5 (7,5)	7 (13,7)	41 (48,2)
G	2 (3,0)	6 (11,8)	5 (5,9)
H	1 (1,5)	- -	4 (4,7)
I	- -	2 (3,9)	- -

Quadro 2.5 - Comportamento dos alunos por ano de escolaridade e categoria de respostas (N=203).

Através de uma análise global dos dados verificamos que a maior percentagem de respostas à categoria A ("Não sei ou sem resposta" - 20,9%) foi obtida para os alunos do 3º ciclo do ensino básico (9º ano), que têm apenas um ano de ensino formal de química. Como já esperávamos, o número de alunos cujas respostas foram classificadas nesta categoria diminui com o número de anos de ensino de química, embora a diferença entre os alunos do 11º e 12º anos pareça não ser significativa.

A maior parte dos alunos do 9º e 11º anos de escolaridade associa o termo corrosão metálica à oxidação dos metais - categoria E (9º ano: 26,9%; 11º ano: 23,5%)

"... significa a oxidação dos metais em contacto com o ar, que contém oxigénio" (Aluno do 9º ano)

" É a reacção que resulta da permanência do oxigénio com os metais. " (Aluno do 9º ano)

"... é a oxidação de um metal." (Aluno do 11º ano)

"... é um fenómeno natural que consiste na oxidação dos metais." (Aluno do 11º ano)

ou à sua degradação (danificação, desgaste, destruição) - categoria B (9º ano: 20,9%; 11º ano: 29,4%)

"... significa degradação de um metal frente a um certo elemento (ar)." (Aluno do 9º ano)

"... é o desgaste do metal." (Aluno do 9º ano)

"Para mim quer dizer a degradação de um certo metal" (Aluno do 11º ano)

"É um fenómeno de destruição de substâncias metálicas." (Aluno do 11º ano)

"... é a degradação de um metal ... a sua destruição." (Aluno do 11º ano)

Contudo, apesar da semelhança de comportamento entre os alunos do 9º e 11º anos em relação às categorias que registam maior frequência absoluta (categorias E e B), as respostas destes dois grupos classificadas na categoria E (referência à oxidação dos metais) reflectem algumas diferenças em termos de conteúdo. De facto, enquanto que a maioria dos alunos do 9º ano refere explicitamente a presença indispensável do oxigénio e/ou do ar para que a reacção de oxidação tenha lugar,

"... a oxidação dá-se quando os metais estão expostos ao ar." (Aluno do 9º ano)

os alunos do 11º ano, na sua maioria, utilizam simplesmente o termo oxidação *per se*. Esta diferença de comportamento, parece-nos estar relacionada com o facto dos alunos do 9º ano terem abordado, no final do ano lectivo anterior, a unidade temática "Combustões: estudo dos óxidos e respectivas propriedades" e terem observado reacções de combustão de alguns metais (por exemplo, do sódio, do magnésio e do ferro), em frascos cheios de oxigénio, estando este assunto ainda muito presente.

Alguns dos alunos do 9º ano também referem que a reacção de oxidação dos metais (com o oxigénio e/ou ar) é uma reacção lenta

"É a reacção que resulta do metal em exposição demorada com o oxigénio" (Aluno do 9º ano)

" É uma oxidação dos metais ao longo dos anos." (Aluno do 9º ano)

provavelmente por associação com os exemplos referidos pelo professor aquando da leccionação, quer da unidade "Velocidade das reacções químicas", quer da unidade referida anteriormente. O próprio manual escolar adoptado [78] também utiliza este tipo de linguagem, como ilustram as seguintes passagens dele extraídas:

"Mas ainda podemos destacar outras transformações químicas: a formação do verdete no cobre ou de ferrugem no ferro são, sem dúvida, muito mais lentas que o simples processo de fermentação do leite..." (pág. 151)

"Com o tempo, os metais oxidam-se, formando os óxidos respectivos, alguns muito nossos conhecidos como o verdete do cobre" (pág. 197)

"Combustões lentas - ... desenrolam-se lentamente. São exemplo disso a oxidação dos metais como a formação da ferrugem no ferro, do verdete no cobre, etc. ..." (pág.198)

As respostas à categoria B (referência à corrosão como sinónimo de degradação) dadas pelos alunos do 9º e 11º anos parecem resultar do tipo de experiências laboratoriais realizadas com metais na sala de aula e, também, com a sua experiência do quotidiano, como parece evidenciar a seguinte resposta

"... significa a perfuração ou destruição de um material, mais propriamente um metal." (Aluno do 9º ano)

A percentagem de respostas a esta categoria é ligeiramente superior para o 11º ano, provavelmente por esta associação estar mais relacionada com a vida do dia a dia do que propriamente com o ensino da química.

O número de alunos cujas respostas classificámos na categoria F (referência aos termos degradação e agente(s) corrosivo(s)) aumenta com o número de anos de ensino formal em química; observa-se, no entanto, que a percentagem de respostas dadas pelos alunos do 12º ano de escolaridade é substancialmente mais elevada que a verificada no 11º ano.

De facto, a maioria dos alunos do 12º ano (48,2%) considera que a corrosão metálica é um processo de degradação originado pela presença de agentes corrosivos, como ilustra a seguinte transcrição de um extracto de uma resposta

"... uma destruição do metal ... entra em contacto com um ácido que seja muito forte" (Aluno do 12º ano).

A referência a esta associação, dos termos degradação/agente(s) corrosivo(s), pode dever-se à utilização do termo *corrosivo* em contexto de ensino formal, no âmbito das disciplinas de física e química dos anos anteriores, bem como de disciplinas de índole mais experimental, como as Técnicas Laboratoriais de Química I (10º ano) e II (11º ano) (componente técnica dos cursos predominantemente orientados para prosseguimento de estudos). Nestas aulas é-lhes frequentemente chamada a atenção para os cuidados a tomar com o manuseamento de algumas substâncias, em particular os ácidos, devido aos danos que eles podem originar.

Esta ideia parece ser confirmada pelo facto da maioria destes estudantes referir como principais agentes corrosivos os ácidos

"... decomposição de um metal em presença de um ácido ..." (Aluno do 12º ano)

"... é pois quando um metal se 'gasta' em presença de alguma coisa extremamente corrosiva como, por exemplo, os ácidos." (Aluno do 12º ano)

considerando que a acção corrosiva dos mesmos, sobre os metais, é tanto maior quanto mais forte ou concentrado for o ácido, como ilustram os extractos apresentados a seguir:

"... uma destruição do metal ... entra em contacto com um ácido que seja forte." (Aluno do 12º ano)

"Quando se deita um ácido muito forte num metal e este começa a perfurar-se ..." (Aluno do 12º ano)

"... Sendo um ácido muito concentrado a sua acção corrosiva é mais destrutiva que um ácido diluído ..." (Aluno do 12º ano).

A ideia da necessidade de um ácido muito forte ou muito concentrado, para que ocorra corrosão, é também revelada pelas respostas da maioria dos alunos, para os quais a expressão corrosão metálica foi associada exclusivamente à presença de agentes corrosivos (categoria D - 5,9%).

Quanto à categoria C, que agrupa as respostas dos alunos que associam corrosão a ferrugem, sem percepção de que a mesma não é mais que os produtos de corrosão visíveis resultantes da corrosão do ferro (ou do aço)

"É o metal transformado em ferrugem." (Aluno do 9º ano)

"... a corrosão é portanto a ferrugem que se forma em volta do metal." (Aluno do 11º ano)

verificamos, tal como esperávamos, que a percentagem de respostas diminui com o aumento do nível de escolaridade, muito embora o número de respostas, em qualquer dos três grupos, seja reduzido.

As descrições reflectindo as implicações na sociedade, da corrosão metálica, (aspectos económicos - categoria I) foram praticamente inexistentes, havendo apenas dois alunos do total da amostra (N=203) que as sugeriram. Estas duas respostas, pela sua importância, são transcritas a seguir:

"... É mau porque arruina a economia do país." (Aluno do 11º ano)

"... há alguns metais que não sofrem (corrosão) como por exemplo o zinco. Se a Torre Eiffel fosse de zinco poupava-se milhões de contos na sua manutenção" (Aluno do 11º ano).

4. Considerações finais

Tratando-se de um estudo exploratório, em que pretendemos conhecer as ideias dos alunos sobre corrosão metálica em três níveis distintos de ensino da química, a análise dos resultados apresentados no quadro 2.5 permite-nos fazer as seguintes considerações:

Globalmente, as associações que os alunos do 9º e 11º anos fazem não diferem muito entre si no que respeita às categorias de maior percentagem de respostas. Estes alunos associam corrosão, ou a uma simples reacção de oxidação do metal, ou apenas aos danos da corrosão (danos materiais). Apesar de tudo, e atendendo ao que já referimos, parece-nos que as descrições apresentadas pelos alunos do 9º ano, que reflectiam a ideia de uma reacção (de oxidação) entre o metal e o oxigénio, são adequadas para alunos que concluíram o 8º ano.

Este quadro altera-se no 12º ano de escolaridade onde os alunos associam corrosão aos seus danos, mas já reconhecem a necessidade da presença de um agente corrosivo para que este fenómeno tenha lugar.

Embora os estudantes do 12º ano façam tal associação, uma análise do conteúdo das suas respostas permitiu-nos constatar que a sua concepção de agentes corrosivos diverge do seu significado científico. Para a maioria destes alunos, aqueles, restringem-se a produtos químicos, em particular os ácidos. Além disso, consideram que o poder corrosivo dos ácidos é tanto maior quanto mais forte ou mais concentrado for o mesmo, independentemente das condições em que o fenómeno ocorre e da natureza dos materiais em presença.

Independentemente da categoria em que as respostas foram classificadas e do nível de ensino dos alunos, a maioria dos exemplos apresentados reflecte experiências puramente laboratoriais, realizadas na sala de aula e/ou constantes nos manuais escolares adoptados. O único exemplo que também é muito comum e que poderemos considerar não académico, não obstante ser vulgar nos manuais, é a referência ao enferrujamento. Contudo, praticamente nenhum aluno salienta a importância que o meio corrosivo a que o metal se encontra exposto, desempenha no processo de corrosão.

Os resultados parecem apontar para a necessidade de se reflectir sobre o sentido de alguns aspectos da linguagem, frequentemente utilizada na sala de aula, durante e após a realização de algumas experiências, nomeadamente reacções de combustão. Como Martins [75] sugere quando, no 8º ano, se utiliza a expressão "combustão de..." deve-se explicitar que tal significa, naqueles exemplos concretos, "reacção entre ... e o oxigénio". Caso contrário, ao mesmo tempo que se ajuda o aluno a construir o conceito pretendido (óxidos metálicos e não metálicos), pode-se reforçar ou promover concepções inadequadas sobre o conceito *combustão*. Nesse caso, os alunos podem entendê-lo unicamente como uma reacção entre um metal (ou não metal) com o oxigénio. Consequentemente, ao considerarem a corrosão uma oxidação, inferem que a mesma só ocorrerá na presença de oxigénio.

O facto de nenhum aluno, mesmo os do 12º ano de escolaridade que já tiveram contacto, em termos de ensino formal, com as reacções de oxidação-redução, ter referido o termo *redução* nas suas respostas, apoia a ideia, expressa por Gil [84], de que este conceito não tem, comumente, qualquer conteúdo físico-químico. O mesmo não sucede com a palavra "oxidar-se", frequentemente utilizada na linguagem corrente, embora com o sentido pouco científico de enferrujar. As respostas destes alunos revelam que eles não compreendem o fenómeno de corrosão como o resultado do envolvimento simultâneo de uma reacção de oxidação e de uma reacção de redução.

Esta ideia parece resultar da atenção estar centrada no metal, que é o que eles vêm ser objecto de transformação; daí, a maioria dos alunos não relacionar a importância crucial do meio corrosivo, em contacto com o metal, na corrosão do mesmo.

O número reduzido de respostas que referem a influência do fenómeno de corrosão na sociedade, sugere-nos o pouco realce, para os alunos, de aspectos que relacionam a química com a vida do dia a dia. Este aspecto é particularmente importante no 12º ano de escolaridade na medida em que, não obstante já terem iniciado o estudo das reacções de oxidação-redução, os alunos não conseguiram estabelecer qualquer ligação entre o meio envolvente e o conhecimento científico ministrado.

Em suma, poderemos dizer que o vocábulo *corrosão* diz alguma coisa à maioria dos alunos, isto é, não é um vocábulo novo para eles apesar do tema nunca lhes ter sido ensinado. Uma vez ser nosso objectivo elaborarmos um texto de apoio para alunos do 12º ano de escolaridade sobre corrosão metálica, há que orientar o mesmo no sentido de aproveitarmos as ideias que os alunos já têm, diagnosticadas no presente estudo, muito embora tenhamos que corrigir várias ideias erradas.

Assim, o texto, que apresentamos no capítulo seguinte, procurará clarificar o aspecto detrimental da corrosão, focado por muitos alunos embora nem sempre apropriadamente. Procurará também ligar a corrosão metálica às reacções de oxidação-redução. O papel desempenhado pelo ar, pelo oxigénio e vapor de água nele dissolvidos, e pela água, nebulosamente nas ideias de muitos alunos, irá ser devidamente clarificado.

Como o tema D em opção (que inclui a corrosão dos metais), do programa do 12º ano de escolaridade em regime de experimentação, é um dos temas que os professores das turmas envolvidas neste estudo mostraram vontade em abordar, consideramos que seria interessante a realização de um estudo semelhante, após a leccionação do tema. O instrumento de recolha de dados a administrar não teria que ser, necessariamente, o mesmo. Pensamos mesmo que seria conveniente ser outro, mais elaborado.

Com esse estudo poderíamos avaliar se as ideias dos alunos são modificadas, de alguma maneira, pelo ensino, e se a leccionação do tema os ajuda a estabelecer uma maior interligação entre a química, em particular as reacções de oxidação-redução, e a sua vida do dia a dia.

A investigação educacional que se tem vindo a desenvolver nos últimos 20 anos (85-86) tem-se preocupado, defende a ideia de que "A pedagogical goal is to make science more meaningful to students in a way that better prepares them for dealing with the realities of life today and for planning their own futures." (89)

CAPÍTULO III

CORROSÃO METÁLICA - UM TEXTO PARA ALUNOS DO ENSINO SECUNDÁRIO

1. Introdução

O texto sobre corrosão metálica que apresentamos em continuação, destina-se a alunos do 12º ano de escolaridade e surge como um material de apoio curricular, procurando contribuir para a resposta a uma das preocupações manifestadas por muitos professores: ausência de materiais de apoio para o aluno, que lhes permitam acompanhar os temas em opção que integram a parte II - A Química uma ciência em acção, da proposta do novo programa em fase de experimentação na reforma curricular em curso.

Na elaboração do texto tivemos em conta, sempre que possível, contextos familiares aos alunos, considerados relevantes sob o ponto de vista social e tecnológico. Pretendemos proporcionar-lhes uma aprendizagem mais activa, atraente, motivadora, formativa e actualizada; se isso acontecer, de certo estaremos a contribuir para a formação de cidadãos mais esclarecidos, que conheçam melhor o meio envolvente e nele se possam inserir de uma forma activa, respeitando-o e tirando partido da evolução científica e tecnológica.

A investigação educacional que se tem vindo a desenvolver sobretudo nos últimos 20 anos [85-88], um pouco por todo o mundo, defende a ideia de que " A pedagogical goal is to make science more meaningful to students in a way that better prepares them for dealing with the realities of life today and for planning their own futures." [89].

Figura 3.1 - O modelo CTS (Ciência, Tecnologia e Sociedade) e o aluno, segundo Ref. [89]

Na introdução aos novos programas da disciplina de Física e Química para o 3º ciclo do ensino básico (8º e 9º anos), também extensiva ao ensino secundário, refere-se que "... Reflectindo as próprias características das sociedades actuais, as perspectivas no ensino e aprendizagem da Física e da Química, decorrentes da investigação educacional no domínio das ciências físicas, têm evoluído na direcção de uma abordagem destas ciências num contexto social e tecnológico, tendo em conta a construção individual do conhecimento pelos alunos ... Assim, o programa que se propõe para o ensino da Física e da Química ... tem como opções fundamentais proporcionar aos jovens a aquisição de informação científica ... e contribuir para que eles desenvolvam as competências necessárias a uma formação global ... consumidores esclarecidos e cidadãos capazes de se tornarem intervenientes e responsáveis na resolução de problemas do dia-a-dia, pessoais e da comunidade ...".

Os autores das propostas dos novos programas para aplicação em regime de experiência pedagógica parecem, assim, ter sido influenciados por um movimento relativamente novo, designado Ciência/Tecnologia/Sociedade (CTS - figura 3.1) [91-96], que a National Science Teachers Association (NSTA) define como "the teaching and learning of science/technology in the context of human experience" [97]. Trata-se de um movimento educativo que tem por finalidade, citando Cardoso [98], "proporcionar aos jovens uma 'cultura' acerca das implicações da Ciência e da Tecnologia na Sociedade de hoje".

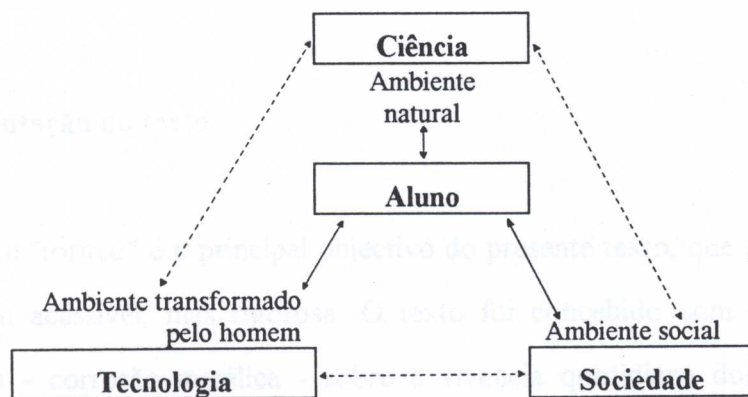


Figura 3.1 - O modelo CTS (Ciência, Tecnologia e Sociedade) e o aluno, segundo Ref. [90].

O projecto de programa do 12º ano atribui uma importância significativa à temática CTS, ao prever a consagração de 40% do tempo lectivo da disciplina de química para o tratamento de temas desta área. É nesta perspectiva que Magalhães [99] considera que a introdução da parte II - A Química, uma ciência em acção, é um aspecto bastante positivo da proposta do novo programa pois, nesta parte, "... oferecem-se vários temas em opção em que, através de exemplos das interfaces Química/Tecnologia/Sociedade, se mostra como a Ciência Química impregna e dinamiza o nosso conhecimento do Universo" [100]. Destes temas, é obrigatória a leccionação de um mínimo de três, cuja escolha "será função de auscultação dos estudantes, das condições logísticas da escola e de critérios de oportunidade da responsabilidade dos professores." [100].

É numa destas opções que a corrosão surge como um dos assuntos a abordar, nomeadamente no ponto 1 - Química dos Metais, do tema D, intitulado: Química e Indústria II. Dada a sua importância económica e as suas implicações técnicas e sociais, consideramos que é um assunto pertinente, em particular num ensino perspectivado segundo uma abordagem CTS. Além disso, como é um tema que tem uma forte componente de conhecimentos relacionados com a primeira parte do programa, nomeadamente com as reacções de oxidação-redução, permite aos alunos articularem, completarem e aprofundarem esses conhecimentos anteriormente adquiridos.

2. Apresentação do texto

"Seduzir" e "formar" é o principal objectivo do presente texto, que procurámos redigir numa linguagem acessível, mas rigorosa. O texto foi concebido com a preocupação de ancorar o tema - corrosão metálica - sobre a vivência quotidiana dos alunos e com a tecnologia moderna, tentando sempre manter o equilíbrio entre a teoria e as aplicações e

ilustrar os princípios básicos, quando possível, com exemplos do quotidiano. Na exposição, que procurámos ilustrar de forma atractiva, os conhecimentos foram voluntariamente limitados ao que considerámos ser essencial.

Assim, o texto de apoio foi organizado em três partes:

A - O que é a corrosão metálica;

B - Tipos de corrosão;

C - Como prevenir a corrosão.

Com a primeira parte - *O que é a corrosão metálica* - pretendemos que os alunos compreendam o fenómeno da corrosão como um processo natural de deterioração de materiais metálicos, de natureza electroquímica. Durante a exposição, e para que os alunos adquiram uma visão integrada do tema, procurámos não descurar a ligação com os conhecimentos adquiridos previamente por eles, aquando da leccionação da unidade temática "Reacções de oxidação-redução". Pretendemos ainda que os alunos adquiram uma perspectiva global das implicações da corrosão metálica na sociedade, um objectivo que, julgamos, irá sendo atingido ao longo do texto.

Na segunda parte, ao abordarmos os *tipos de corrosão*, pretendemos que os alunos reconheçam que a corrosão dos metais e suas ligas é um problema directamente relacionado com as características do ambiente a que eles se encontram expostos. É também nosso propósito que eles identifiquem os principais tipos de corrosão, no que diz respeito à morfologia da superfície metálica deteriorada, e reconheçam que os danos da corrosão localizada são, em geral, superiores aos resultantes da ocorrência de uma corrosão uniforme.

Finalmente, na terceira parte - *Como prevenir a corrosão* - descrevemos as principais medidas de protecção anticorrosivas. Apenas considerámos o uso de revestimentos

protectores, a protecção catódica, o emprego de inibidores de corrosão, a adição de elementos (ligas metálicas) e a modificação do desenho das peças. Aqui, a nossa pretensão, é levar os alunos a reconhecer que a corrosão metálica é um fenómeno que se não é possível evitar sempre, é pelo menos possível torná-lo mais lento, e a inferirem quais as técnicas de protecção mais adequadas em determinadas situações, ponderando as suas vantagens e inconvenientes.

Ao longo do texto, e sob o título "*Sabias que ...*", apresentamos alguma informação adicional, com o intuito de estimular e prender a atenção dos alunos. Surgem ainda várias leituras complementares (assinaladas por "*Vamos ler ...*"), extraídas de livros e artigos científicos que, esperamos, contribuam para despertar a curiosidade e alargar a informação dos alunos em alguns assuntos relacionados com o tema, enriquecendo-lhes a sua cultura científica.

No final do texto principal, apresentamos algumas actividades experimentais, que esperamos contribuam para uma melhor compreensão dos assuntos em estudo. Nestas actividades, que julgamos de fácil realização em qualquer escola secundária, optámos pelo ferro ou o aço, uma vez que o seu enferrujamento ocorre facilmente e é um fenómeno familiar a todos os alunos.

Na sequência das actividades experimentais, propomos alguns exemplos de questões, que poderão ajudar os alunos a consolidar e testar a sua aprendizagem.

Por último, elaborámos um glossário de alguns vocábulos específicos da corrosão, que aparecem no texto, e cujo significado preciso consideramos ser necessário para uma boa compreensão do mesmo.

Atendendo a que os conceitos mais relevantes e necessários ao desenvolvimento do tema são, como já referimos, os que se prendem directamente com as reacções de oxidação-redução, abordadas anteriormente (11º e 12º anos de escolaridade), consideramos como pré-requisitos os seguintes: oxidação, redução, agente oxidante e agente redutor, reacção de oxidação-redução, par redox, semi-reacção, eléctrodo positivo e eléctrodo negativo, pilha electroquímica (ou galvânica), número de oxidação, potencial padrão (ou normal) de eléctrodo, força de pares redox, electrólise, ânodo e cátodo.

Gostaríamos ainda de deixar, a todos aqueles que pretenderem aprofundar o seu conhecimento em corrosão e protecção anticorrosiva, em particular aos professores que leccionarem o tema, a indicação de alguma bibliografia geral existente nesta área.

Embora o número de livros sobre corrosão e protecção em português seja muito escasso [18,24,101], um tratamento mais detalhado dos seus fundamentos pode ser encontrado nas referências [3,27,37,38,102-109]. No entanto, dado que a bibliografia sugerida é, praticamente, toda inglesa, recomendamos a consulta dos artigos de Lobo [110,111], nos quais o autor apresenta uma colectânea de vocábulos sobre corrosão e protecção anticorrosiva em português, e o seu equivalente em inglês (e em francês).

Para aqueles que estiverem interessados em obter informação específica em determinados assuntos relacionados com o tema, sugerimos a consulta das seguintes publicações - inteiramente dedicadas à corrosão e protecção ou contendo um número significativo de trabalhos nessa área -, citadas por ordem alfabética:

- *British Corrosion Journal*, Londres;
- *Corrosão e Protecção de Materiais*, Lisboa;
- *Corrosion*, Houston;
- *Corrosion Prevention & Control*, Londres;

- *Corrosion y Protección*, Madrid;
- *Corrosion Science*, Oxford;
- *Journal of Electrochemical Society*, Princeton;
- *Materials Performance*, Houston;
- *Revista de Metalurgia CENIM*, Madrid.

Uma listagem mais exaustiva das fontes de informação existentes sobre corrosão e protecção é fornecida na referência [112].



A corrosão dos metais é um processo electroquímico, no qual a oxidação mantém a produção de iões. Na figura pode ver-se a corrosão de facto de uma folha de liga metálica que foi utilizada para a construção de uma ponte.

INSTITUTO DE INOVAÇÃO EDUCACIONAL

1 Fonte: Ref. [112]

CORROSÃO METÁLICA



A corrosão dos metais é um processo electroquímico que dá origem a inúmeros problemas económicos. Nesta figura podes ver moedas corroídas ao lado de uma folha de liga metálica que foi tratada para resistir à corrosão¹.

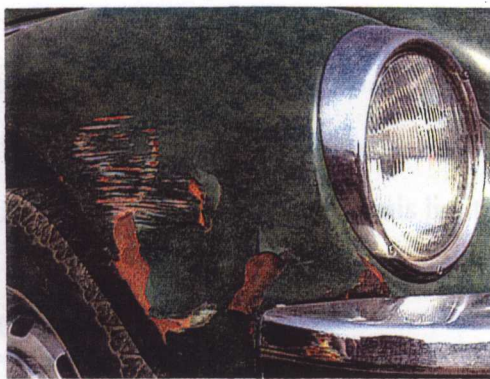
¹ Fonte: Ref. [113].

A - O que é a corrosão metálica

Já deves ter reparado na deterioração que apresentam muitos objectos e estruturas metálicas expostos prolongadamente à intempérie. São exemplos automóveis, barcos, chapas de ferro com partes enferrujadas, objectos de cobre com verdete, objectos de prata enegrecidos. A expressão **corrosão metálica** designa precisamente essa *deterioração dos metais através de um processo electroquímico*.



a)



b)



c)

Figura 1 - Exemplos de corrosão²: a) navio corroído; b) ferrugem nas carroçarias dos automóveis; c) estátua da Justiça coberta com patina.

A corrosão provoca enormes danos - **danos de corrosão** - em pontes, navios, automóveis e, a nível industrial, pode mesmo provocar a paragem de instalações. Como

² Fonte: a) Ref. [113]; b) Ref. [114].

facilmente podes concluir, estes danos originam enormes custos para a economia dos países. Em Portugal, o valor estimado do custo da corrosão oscila entre 15 e 20 milhões de contos/ano.

Mas, infelizmente, estes custos não estão só associados ao aspecto financeiro. Há registos de acidentes, devidos a falhas por corrosão, que originaram danos pessoais irreparáveis.

Sabias que...



Na Suíça, em 1985, o abatimento do telhado de uma piscina relativamente nova provocou a morte de doze pessoas e causou ferimentos em muitas outras. A causa do acidente foi atribuída à corrosão do aço inoxidável exposto à atmosfera, que sustentava o telhado de betão armado e que se pensa ter sido provocada pelo ataque do aço pelo gás cloro usado na purificação da água da piscina³.

Por outro lado, como a corrosão conduz à destruição dos metais, é necessária uma produção adicional dos mesmos. Assim, outro aspecto da importância deste fenómeno, prende-se com a conservação dos recursos naturais desses minérios, cuja disponibilidade mundial, como sabes, é cada vez mais limitada.

Sabias que...



Aproximadamente 25% da produção mundial de aço destina-se à substituição do que é perdido por enferrujamento⁴.

Estritamente relacionado com este último aspecto surge um outro: é que sendo a corrosão metálica um processo espontâneo, a obtenção dos metais envolve o emprego de

³ Fonte: Ref. [39].

⁴ Fonte: Ref. [43].

uma grande quantidade de energia. Perante a crise energética com que a sociedade se debate é fácil perceberes a importância da prevenção e combate da corrosão como uma forma de "poupar" energia.

Sabias que ...



Nos Estados Unidos estimou-se que uma tonelada de aço se transforma completamente em ferrugem cada 90 segundos. A energia necessária para se produzir essa quantidade de aço, a partir do minério de ferro, é suficiente para abastecer uma casa de família média durante cerca de três meses⁵.

Vamos ler ...



"Ferro a ferrugem e pedras ao pó", ou no dizer dos povos de língua inglesa, "Iron to rust and stone to dust", são as consequências de uma lei natural, que faz com que fiquem apenas nas memórias, as grandes conquistas das civilizações em todos os tempos.

É a lei do "Revertere ad locum tuum", isto é, "Volte ou retorne ao seu lugar", deixando para trás tudo o que se criou ou edificou.

No caso particular do ferro, a tecnologia vem fazendo com que, partindo-se dos seus minérios, constituídos principalmente por óxidos, chegue-se ao metal e o utilize das mais variadas maneiras, mas, aquela inexorável lei natural, através dos processos corrosivos, transforma-o outra vez em óxidos, retornando ao que era no início deste ciclo.

O grande desafio da ciência e da técnica é portanto, retardar ou impedir a sequência deste ciclo, para que tudo aquilo que se constrói de ferro, mais precisamente na terminologia actual, com aço carbono, permaneça por mais tempo prestando os seus bons serviços à humanidade.

J. M. A. Villa Lobos⁶

⁵ Fonte: Ref. [3].

⁶ Fonte: Ref. [115].

A.1 - O que acontece quando os metais se corroem?

O exemplo mais familiar de corrosão é o da formação de **ferrugem**. Esta é a designação particular que damos aos *produtos de corrosão visíveis do ferro, ou do aço, constituídos essencialmente por óxidos de ferro hidratados*.

Para que o enferrujamento tenha lugar é necessária a presença de água (líquida ou em forma de vapor) e de oxigénio. Quimicamente, a ferrugem é o produto de corrosão resultante de uma reacção de oxidação-redução; como sabes, este tipo de reacções envolve a transferência de electrões e é o resultado de duas semi-reacções que ocorrem simultaneamente na superfície do metal: semi-reacção de oxidação e semi-reacção de redução.

- A primeira é chamada **reacção anódica** e corresponde à oxidação do ferro



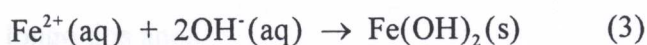
Ela ocorre em áreas da superfície metálica designadas **ânodos**.

- A segunda é a **reacção catódica** e corresponde à redução do oxigénio dissolvido



Ocorre noutras regiões da superfície do metal - **cátodos** - para onde fluem os electrões produzidos na região anódica.

Os iões Fe^{2+} e OH^- produzidos nestas reacções migram, e onde se encontram precipita o hidróxido de ferro (II). A reacção redox global é



Este precipitado é posteriormente oxidado, pelo oxigénio, formando-se óxidos de ferro (III) hidratados - ferrugem. Como a quantidade de água associada com o óxido de ferro é variável, usamos a representação $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

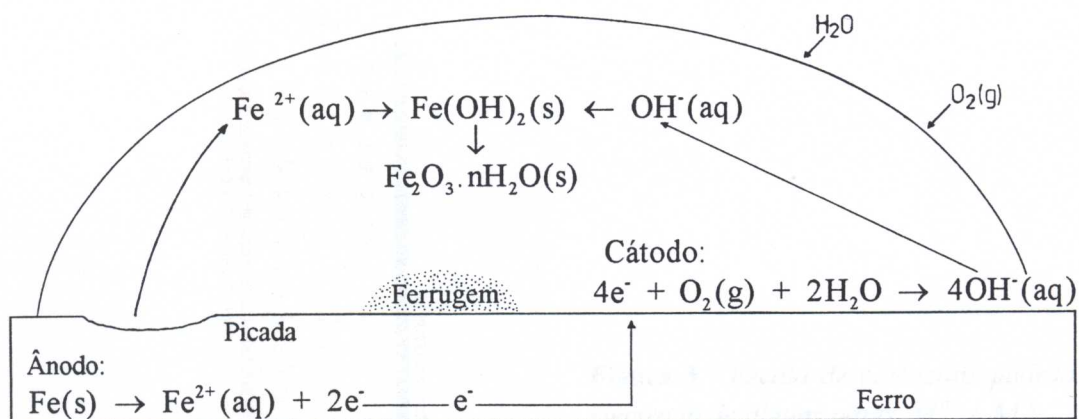


Figura 2 - Diagrama do processo electroquímico da formação da ferrugem⁷.

Assim, a corrosão do ferro ocorre devido à formação de uma pilha galvânica - **pilha de corrosão** - fluindo os electrões produzidos no ânodo (eléctrodo negativo), através do metal, para o cátodo (eléctrodo positivo) onde são consumidos. Como o circuito eléctrico é completado pela circulação dos iões através do electrólito, a composição deste influencia a velocidade de corrosão. Tal contribui para que o enferrujamento ocorra mais rapidamente em água salgada. A principal causa da formação de ferrugem nas carroçarias dos automóveis, em climas frios, deve-se à utilização de sais (NaCl ou CaCl_2) que são espalhados nas estradas para fundir o gelo e a neve.

Como certamente já reparaste, a ferrugem apresenta um aspecto poroso e é facilmente removida, obtendo-se um pó de cor acastanhada; é precisamente por este facto - formação de produtos de corrosão não aderentes - que os materiais de ferro e aço se degradam facilmente ao longo dos anos.

⁷ Fonte: Ref. [116].

A corrosão metálica não se limita ao ferro. Por exemplo, o alumínio, quando exposto ao ar, também perde o seu brilho metálico. Apesar de ele ser mais reactivo que o ferro, isto é, apresentar uma maior tendência para se oxidar (o seu potencial padrão de eléctrodo é mais negativo - fig. 3) ele não se corrói tão extensamente.

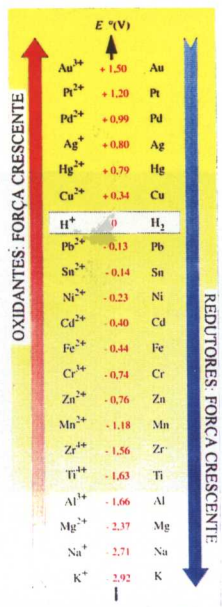


Figura 3 - Escala de potenciais padrão de eléctrodo de alguns pares M^{n+} / M^0 .

A explicação reside na rápida formação, à sua superfície, de um filme de óxido de alumínio, Al_2O_3 , insolúvel e muito aderente, que o protege da acção agressiva do meio, impedindo o ataque posterior (fig. 4). Neste caso, dizemos que o metal está **passivado**.

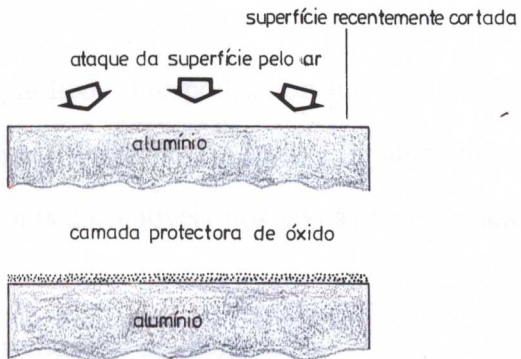


Figura 4 - Diagrama ilustrativo do ataque do alumínio pela atmosfera⁹.

A passivação do alumínio tem grande importância industrial ao permitir que o metal seja usado, por exemplo, na fabricação de aviões, de latas para bebidas e de estruturas de

⁸ Fonte: Ref. [117].

⁹ Fonte: Ref. [118].

janelas e portas como as que, frequentemente, encontramos nos nossos edifícios. É também devido ao carácter protector deste óxido que o ácido nítrico pode ser transportado em contentores de alumínio. No entanto, como este metal é muito macio e tem pouca resistência mecânica, nalguns casos recorreremos à utilização de ligas de alumínio, por serem mais resistentes.



Figura 5 - Concorde - construído com uma liga de alumínio¹⁰.

Felizmente, a formação destas camadas passivas, geralmente constituídas por óxidos, ocorre em muitos outros metais importantes. É o caso do crómio que forma o óxido de crómio, Cr_2O_3 ; é por este motivo que as ligas metálicas que contêm este elemento (aço inoxidável) são mais resistentes à corrosão.

Do que ficou dito podemos concluir que a velocidade de corrosão depende da natureza do próprio metal (exemplo do ferro e do alumínio) e da composição do electrólito (exemplo da corrosão nos automóveis nos climas frios). Além destes há outros factores a considerar, tais como:

- concentração de oxigénio;
- pH do electrólito;
- temperatura.

¹⁰ Fonte: Ref. [119].

Sabias que...



Os pilares de aço enterrados em solo não "remexido" há bastante tempo, deterioram-se lentamente porque o solo é pobre em oxigénio. Se o solo for remexido por trabalhos de aterro, por exemplo, o oxigénio do ar mistura-se no solo e a sua presença favorece a corrosão¹¹.

Vamos ler ...



Os metais e a deterioração das pedras

Os grandes problemas da deterioração de monumentos pelos metais surgiram quando se começou a usar nas restaurações o ferro ou o aço. O desaire que teve maior repercussão foi a restauração da Acrópole de Atenas no primeiro quartel do século XX, na qual se utilizaram, não só elementos estruturais como vigas e outros, mas também elementos de união, gatos e chumbadouros, de aço. Passadas algumas dezenas de anos várias pedras apresentavam fissuras profundas.

Esta deterioração deveu-se à corrosão do aço, pois os seus produtos de corrosão não produzem camadas protectoras.

Ora, para além de soltos e permeáveis, os produtos de corrosão do ferro ocupam um volume muito maior do que o do metal desaparecido, desenvolvendo portanto forças expansivas que provocam a rotura das pedras em que as peças de ferro ou aço estão introduzidas.

Foi o que se passou no caso citado da Acrópole de Atenas.

É pois necessário prever nas restaurações em que se usem gatos, chumbadouros ou outras peças de metal, que este seja resistente à corrosão, sugerindo-se ligas de titânio, o aço inoxidável e o bronze por ordem decrescente, conforme a agressividade do ambiente e a preciosidade do monumento.

Foca-se também que a corrosão pode, destruindo o metal, pôr em perigo a segurança das estruturas de reforço dos monumentos restaurados, o que, não sendo uma causa da deterioração da pedra, é certamente uma causa da deterioração dos monumentos.

Deve pois cuidar-se para que as estruturas metálicas fiquem bem protegidas contra a corrosão.

E. Castro e M. R. Cravo¹²

¹¹ Fonte: Ref. [101].

A.2 Pilhas de corrosão

As pilhas de corrosão formam-se sempre que se verifica a presença de humidade, seja ela vapor de água ou água no estado líquido, pelo que, neste caso, a corrosão é conhecida por **corrosão húmida** (ou corrosão electroquímica).

Esquemáticamente, uma pilha de corrosão apresenta os seguintes componentes:

- Ânodo: *eléctrodo negativo onde ocorre a semi-reacção de oxidação*;
- Cátodo: *eléctrodo positivo onde ocorre a semi-reacção de redução*;
- Electrólito: *solução condutora que contém os iões responsáveis pela condução da corrente eléctrica*;
- Circuito metálico: *ligação entre o ânodo e o cátodo por onde fluem os electrões no sentido ânodo → cátodo*.

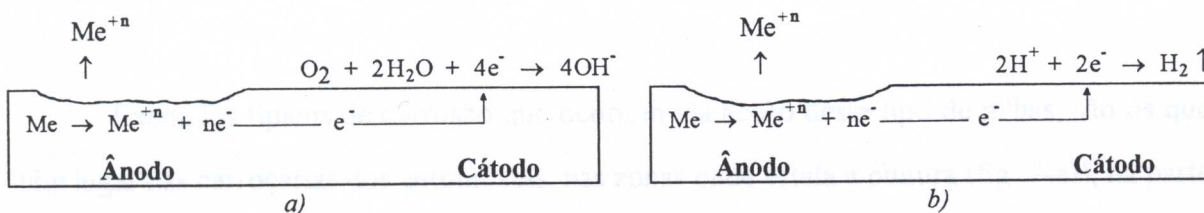


Figura 6 - Ilustração esquemática do funcionamento de uma pilha de corrosão em a) meio neutro ou alcalino; b) meio ácido¹³.

Nos exemplos apresentados (corrosão do ferro e do alumínio), considerámos a corrosão de um metal puro em contacto com o seu ambiente (atmosfera) e vimos que as áreas anódicas e catódicas se formavam ambas sobre a superfície metálica.

Nos dois casos, a formação das pilhas de corrosão deve-se à existência de heterogeneidades (defeitos) na estrutura cristalina do metal. Como as zonas da superfície

¹² Fonte: Ref. [9] (adaptação).

¹³ Fonte: Ref. [120].

metálica onde existem os defeitos são mais reactivas, são elas que se oxidam preferencialmente. É por esta razão que, num prego de aço dobrado em V, a dissolução do metal ocorre nas extremidades e na região que foi dobrada, pois são estas as áreas tensionadas ou deformadas; a ferrugem forma-se nas regiões intermédias entre as áreas anódicas e catódicas.

As pilhas de corrosão também se podem formar devido a heterogeneidades do electrólito em contacto com o metal, como, por exemplo, por diferenças de concentração de oxigénio no meio aquoso em que ele se encontra. Neste caso, a existência de maior concentração de oxigénio numas zonas do metal que noutras, origina a formação de uma pilha de corrosão que designamos por **pilha de arejamento diferencial**. As zonas do metal menos arejadas, ou seja, em contacto com uma concentração menor de oxigénio, actuam como ânodos (áreas anódicas); as zonas mais arejadas actuam como cátodos (áreas catódicas), uma vez que a reacção catódica envolve a redução do oxigénio (reacção (2)).

Exemplos típicos de corrosão que ocorrem via acção deste tipo de pilhas, são os que têm lugar nas carroçarias dos automóveis, nas zonas onde estala a pintura (fig. 7-a)), na parte imersa dos cascos dos navios (fig. 7-b)) e ainda nos pipe-lines que atravessam solos com regiões de composição diferente, que permitem uma maior ou menor permeabilidade, com consequente diferença de arejamento (fig. 7-c)).

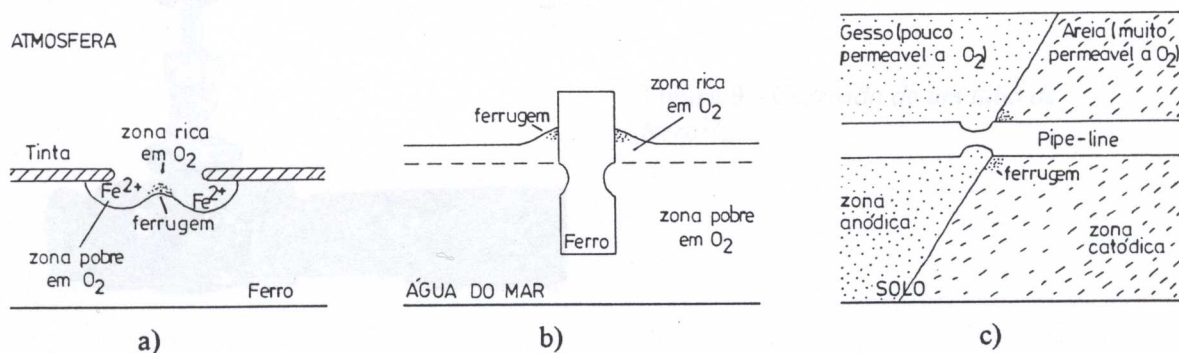


Figura 7 - Corrosão por formação de pilhas de arejamento diferencial.

Mas a corrosão também pode ocorrer por formação de uma **pilha de eléctrodos diferentes**; neste caso a corrosão designa-se por **corrosão bimetálica**. Estas pilhas estabelecem-se, quer quando duas superfícies metálicas diferentes estão em contacto (fig. 8), quer quando numa mesma superfície metálica estão presentes outros metais, como é o caso das ligas metálicas.

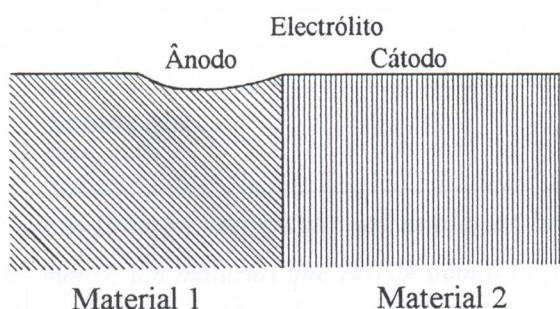


Figura 8 - Pilha de corrosão de eléctrodos diferentes¹⁴.

Em qualquer dos casos, o metal mais activo que, como sabes, é o que tem um potencial padrão de eléctrodo mais negativo, isto é, que se oxida mais facilmente, actua como ânodo e protege o metal menos activo, que actua como cátodo. É o que acontece quando ligamos um tubo de ferro a uma válvula de latão, na presença de um electrólito - o tubo de ferro é corroído preferencialmente, pois funciona como ânodo da pilha de corrosão (fig. 9). Outro exemplo é o que ocorre nos navios cuja hélice, em bronze (ânodo), contacta com o casco, em aço (cátodo) (fig. 10).

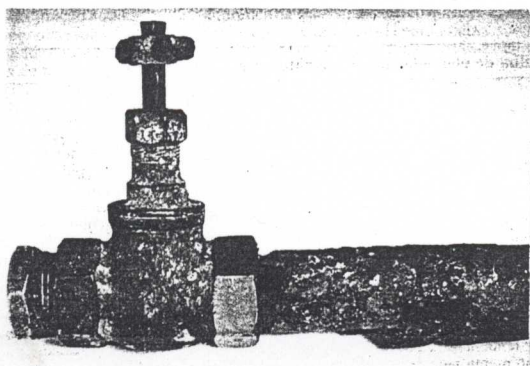


Figura 9 - Corrosão de um tubo de ferro¹⁵.

¹⁴ Fonte: Ref. [108].

¹⁵ Fonte: Ref. [18].

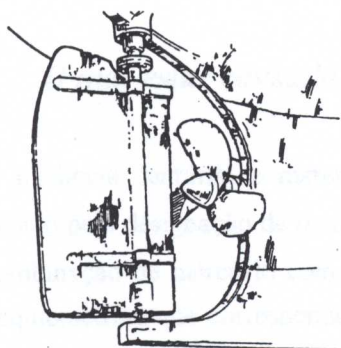


Figura 10 - Corrosão de um casco em aço de um navio¹⁶.

Sabias que...



Em 1915 foi construído nos estaleiros britânicos o "Sea Call", um barco com pranchas de monel, um material que resiste bem à acção da água salgada. Mas, na fixação das pranchas, foram usados rebites de aço. O "Sea Call" durou alguns meses...¹⁷

¹⁶ Fonte: Ref. [101].

¹⁷ Fonte: Ref. [121].

Vamos ler ...



O mal-estar causado pelas obturações dentárias

Na moderna medicina dentária, o material mais correntemente usado para obturar dentes cariados é conhecido pela designação de *amálgama dental*. (Uma amálgama é uma liga metálica formada pela combinação de mercúrio com outro metal ou metais.) Ela consiste em três fases sólidas com estequiometrias que correspondem aproximadamente a Ag_2Hg_3 , Ag_3Sn e Sn_8Hg . Os potenciais padrão de eléctrodo destas fases são $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Ag}_2\text{Hg}_3$, 0,85 V; $\text{Sn}^{2+} / \text{Ag}_3\text{Sn}$, -0,05 V; $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}_8\text{Hg}$, -0,13 V.

Quem trincar uma folha de alumínio (como a que se usa para embrulhar chocolates) de tal forma que a folha faça pressão sobre uma obturação, sentirá provavelmente uma dor aguda momentânea. Com efeito, uma pilha galvânica foi assim criada na boca, tendo o alumínio ($E^\circ = -1,66$ V) como ânodo, a obturação como cátodo e a saliva como electrólito. O contacto da folha de alumínio com a obturação curto-circuita a pilha, dando origem a um pequeno fluxo de corrente entre os eléctrodos. Esta corrente é detectada como sensação desagradável pelo nervo sensitivo do dente.

Outro tipo de mal-estar resulta quando um metal menos electropositivo toca numa obturação dentária. Por exemplo, se uma obturação fizer contacto com a coroa de ouro de um dente vizinho, haverá corrosão da obturação (fig. 11). Neste caso, a obturação dentária funciona como ânodo e a coroa de ouro como cátodo. Se nos referirmos aos valores de E° dados anteriormente para as três fases, vemos que a fase Sn_8Hg é a que tem maior tendência para se corroer. Quando tal acontece, a libertação na boca de iões Sn(II) está na origem do gosto metálico desagradável que então se sente. A corrosão prolongada resultará eventualmente numa nova visita ao dentista para um trabalho de reobturação.

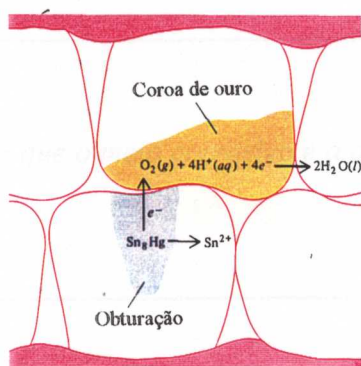


Figura 11 - Corrosão de uma obturação dental provocada pelo contacto com uma coroa de ouro.

R. Chang¹⁸

¹⁸ Fonte: Ref. [113] (tradução nossa).

B - Tipos de corrosão

B.1 - Meios Corrosivos

Por **meio corrosivo** entendemos o *meio ambiente a que os metais se encontram expostos e que contém um ou mais agentes corrosivos*, que são *substâncias que, quando em contacto com um metal, reagem com ele*. Assim, meios corrosivos com composição diferente apresentam **corrosividade** diferente frente a um dado metal.

Os problemas de corrosão mais frequentes resultam da exposição dos metais à atmosfera, às águas naturais e ao solo; daí falarmos, respectivamente, em:

- corrosão atmosférica;
- corrosão na água;
- corrosão no solo.

É a estes diferentes tipos de corrosão que vamos agora dedicar alguma atenção.

a) Corrosão atmosférica

Corrosão atmosférica é a *corrosão em que o meio corrosivo é a atmosfera terrestre à temperatura ambiente*.

Sabias que...



Aproximadamente 80% das estruturas metálicas estão expostas à acção do meio ambiente e a opôr-se a este ataque gastam-se mais de 50% dos custos totais a lutar contra a corrosão¹⁹.

¹⁹ Fonte: Ref. [37,38].

De todos os agentes corrosivos da atmosfera os principais são o dióxido de enxofre, SO_2 , e o ião cloreto, Cl^- . O primeiro provém, principalmente, da actividade industrial e resulta da queima de combustíveis, como o carvão e os óleos, que contêm enxofre (por exemplo, alguns carvões chegam a ter 2% de enxofre). O ião cloreto, por sua vez, incorpora-se na atmosfera vindo do mar, pelo que os seus efeitos são mais acentuados próximo da costa marítima.

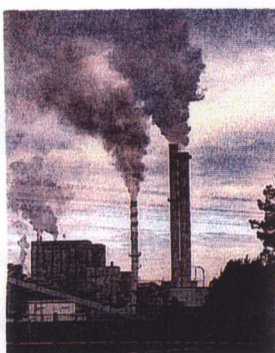


Figura 12 - Libertação para a atmosfera do dióxido de enxofre e de outros poluentes do ar a partir de uma central termoeléctrica de queima de carvão²⁰.

Assim, é frequente classificarmos as atmosferas em:

- **Atmosferas rurais** - praticamente isentas de contaminantes;
- **Atmosferas urbanas** - apresentam níveis relativamente elevados de SO_2 ;
- **Atmosferas industriais** - apresentam níveis elevados de SO_2 ;
- **Atmosferas marítimas** - apresentam níveis relativamente elevados de cloretos.

Tipo de atmosfera	Aço	Zinco	Alumínio	Cobre
Rural	5-10	0,5-1	< 0,1	< 1
Marítima	10-30	0,5-2	0.4-0,6	1-2
Urbana ou industrial	10-60	1-10	~ 1	1-3

Quadro 1

Velocidades de corrosão aproximadas (em $\mu\text{m ano}^{-1}$) do aço, zinco, alumínio e cobre em diferentes tipos de atmosferas²¹.

Além destes, há outros contaminantes gasosos que também podem influenciar a corrosão atmosférica. Por exemplo, nas grandes cidades, onde o número de veículos em

²⁰ Fonte: Ref. [114].

²¹ Fonte: Ref. [108].

circulação é elevado, os óxidos de azoto, NO_x ²², que, como sabes, são procedentes dos tubos de escape, também têm um efeito considerável.



Figura 13 - *Os automóveis são outro foco de contaminação*²³.

A disseminação dos poluentes gasosos na atmosfera depende, entre outras coisas, da altura das chaminés a partir das quais são lançados. Assim, quanto maior for a altura delas, maior será a sua disseminação em zonas mais afastadas.

■ O problema das chuvas ácidas

Certamente já ouviste falar das chuvas ácidas e dos seus efeitos nocivos. Sabes como é que elas se formam?

A água da chuva, antes de entrar em contacto com os metais, incorpora as substâncias corrosivas presentes na atmosfera - óxidos de enxofre, SO_x e óxidos de nitrogénio, NO_x - que, ao reagirem com ela, formam soluções ácidas - ácidos sulfúrico, H_2SO_4 , e nítrico, HNO_3 . Desta maneira, o **pH** da chuva pode ser inferior a 5,6, que é o seu valor normal. Quando isso acontece, dizemos que a chuva é **ácida**.

²² Presume-se que os alunos já sabem o significado de NO_x e SO_x .

²³ Fonte: Ref. [122].

Sabias que...



Da respiração de animais e plantas e da combustão da matéria orgânica (entre outras coisas), é libertado para a atmosfera CO_2 . Quando este se dissolve na água origina uma solução que tem um valor de pH aproximadamente igual a 5,6 devido ao equilíbrio



É por este motivo que a água da chuva é naturalmente ácida.

Os contaminantes atmosféricos que originam as chuvas ácidas podem ser transportados a grandes distâncias pelas correntes de ar, sendo frequente ultrapassarem os limites geográficos do país causador da contaminação. É por esta razão que a sua acção nefasta se faz sentir longe da fonte emissora. Contribuem para que isso aconteça as altas chaminés pelas quais as indústrias lançam os seus gases poluentes para a atmosfera.

Sabias que...



Em Portugal, no ano de 1984, a quantidade de óxidos de enxofre, SO_x , recebida do exterior era superior à produzida no país.

Do que ficou dito, é fácil perceberes que uma das maneiras de diminuir as perdas originadas pela corrosão atmosférica, passa pela redução das emissões desses gases poluentes. Portugal já adoptou medidas nesse sentido, concordantes com directivas da União Europeia, UE.

Vamos ler ...



LEI DE BASES DO AMBIENTE²⁴

LEI N.º 11/87

de 7 de Abril

Artigo 8.º

Ar

1 - O lançamento para a atmosfera de quaisquer substâncias, seja qual for o seu estado físico, susceptíveis de afectarem de forma nociva a qualidade do ar e o equilíbrio ecológico ou que impliquem risco, dano ou incómodo grave para as pessoas e bens será objecto de regulamentação especial.

2 - Todas as instalações, máquinas e meios de transporte cuja actividade possa afectar a qualidade da atmosfera devem ser dotados de dispositivos ou processos adequados para reter ou neutralizar as substâncias poluidoras.

3 - É proibido pôr em funcionamento novos empreendimentos ou desenvolver aqueles já existentes e que, pela sua actividade, possam constituir fontes de poluição do ar sem serem dotados de instalações e dispositivos em estado de funcionamento adequado para reter e neutralizar as substâncias poluentes ou se terem tomado medidas para respeitar as condições de protecção da qualidade do ar estabelecidas por organismos responsáveis.

DECRETO-LEI N.º 352/90

de 9 de Novembro

CAPÍTULO II

Da protecção da qualidade do ar

Artigo 5.º

Normas da qualidade do ar

1 - Os valores limites e os valores guias no ambiente para o dióxido de enxofre, partículas em suspensão, dióxido de azoto, monóxido de carbono e ozono e o valor limite para o chumbo são fixados por portaria conjunta dos Ministros da Indústria e Energia e do Ambiente e Recursos Naturais.

Portaria n.º 286/93

de 12 de Março

A definição de valores limites de concentração de poluentes na atmosfera constitui um dos instrumentos de uma política de gestão da qualidade do ar adequada à protecção da saúde e do ambiente.

(...)

Igualmente se reconhece indispensável pela referida lei tomar as medidas adequadas de prevenção da poluição atmosférica provocada pelas instalações industriais, incluindo a utilização da melhor tecnologia disponível que não implique custos excessivos. Neste sentido são fixados os valores limites da emissão de poluentes por fontes fixas, tendo em conta a natureza, as quantidades e a nocividade das emissões em causa, por forma a satisfazer as exigências de protecção do ambiente e de bem-estar das populações.

(...)

Assim:

Manda o Governo, nos termos do n.º 1 do artigo 5.º do Decreto-Lei n.º 352/90, de 9 de Novembro, pelos Ministros da Indústria e Energia e do Ambiente e Recursos Naturais, o seguinte:

1.º São fixados os valores limites e os valores guias no ambiente para o dióxido de enxofre, partículas em suspensão, dióxido de azoto e monóxido de carbono, o valor limite para o chumbo e os valores guias para o ozono, constantes nos anexos I e II.

Nos últimos anos a corrosão de metais em atmosferas interiores tem preocupado a indústria electrónica, pois, dado o reduzido tamanho dos componentes desse tipo de

²⁴ Fonte: Ref. [114].

equipamento, a corrosão tem originado neles danos significativos. Isto levou a que as Sociedades de Instrumentação de diferentes países elaborassem recomendações sobre os níveis máximos de concentração de contaminantes gasosos permitidos nessas atmosferas (quadro 2).

Gás	Concentração / (ppm)
SO ₂	< 0,03
H ₂ S	< 0,01
NO _x	< 0,03
Cl ₂ + HCl	< 0,01
HF	< 0,01
NH ₃	< 0,50
O ₃	< 0,005

Quadro 2

Níveis máximos de concentração de contaminantes gasosos recomendados pela Sociedade de Instrumentação da Suécia²⁵.

²⁵ Fonte: Ref. [123].

Vamos ler ...



Patina

Não tenho ideia do número de vezes que me têm perguntado "O que posso fazer ao meu novo telhado de cobre, à minha nova caixa do correio de cobre, ao meu novo cata-vento de cobre, para lhe dar a bonita cor verde que tenho visto nos edifícios antigos?".

E eu tenho respondido "Isso é algo que a Mãe Natureza tem que fazer por vocês. E leva muito tempo."

Esse revestimento verde é chamado *patina*, uma palavra introduzida, em 1748, por Horace Walpole. É uma palavra latina, que significa 'prato' e que deriva da incrustação encontrada nos antigos pratos de cobre.

Os engenheiros de corrosão sabem o que é e como se forma, mas ainda desconhecem como acelerar o seu processo de formação.

É um produto de corrosão. Em atmosferas normais, o cobre corrói-se a uma velocidade de cerca de 0,5 a 1,0 $\mu\text{m ano}^{-1}$. A sua composição química é, usualmente, sulfato básico de cobre, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ou, em atmosferas marítimas, cloreto básico de cobre, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$.

Para se obter a cor que os antiquários desejam, ela deve formar-se muito lentamente pois, caso contrário, ela não aparecerá. Muitas pessoas ficam desapontadas quando os seus telhados novos apresentam, inicialmente, um desagradável aspecto sarapintado.

Contudo, após cerca de um ano, as superfícies adquirem uma cor uniforme castanha escura. E, após cinco a dez anos, aparece uma patina verde. Durante o século seguinte, a cor da patina acentuar-se-à e parecerá verdadeiramente antiga. Isto ocorrerá mais lentamente em atmosferas rurais que em urbanas e marítimas. Por outras palavras, ela necessita de alguma poluição para se formar. E poderá não se formar se o tempo for demasiado seco ou a temperatura muito baixa.

Além disso, a patina oferece pouca protecção ao metal base. A sua virtude é estética.

Então, aos que têm pressa em obter esse aspecto antigo, apenas posso dizer "Sinto muito."

*Maxey Brooke*²⁶

²⁶ Fonte: Ref. [124] (tradução nossa).

b) Corrosão na água

De todas as águas naturais que podemos considerar, a água do mar é das mais corrosivas. Na sua composição participam, praticamente, todos os componentes da crosta terrestre, embora, alguns deles, em quantidades muito pequenas (quadro 3). Contém, também, uma grande variedade de organismos vivos e de substâncias orgânicas inertes em concentrações extremamente baixas.

<i>Catiões:</i>	<i>g dm⁻³</i>
Sódio (Na ⁺)	10,5561
Magnésio (Mg ²⁺)	1,2720
Cálcio (Ca ²⁺)	0,4001
Potássio (K ⁺)	0,3800
Estrôncio (Sr ²⁺)	0,0133
<i>Aniões:</i>	<i>g dm⁻³</i>
Cloreto (Cl ⁻)	18,9799
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	2,6486
Brometo (Br ⁻)	0,0646
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	0,0260
Bicarbonato (HCO ₃)	0,1317

Quadro 3

Participação dos principais iões que entram na composição das águas oceânicas²⁷.



Figura 14 - *Imagem da proa do Titanic, um navio inglês que naufragou em 1912. Os destroços foram encontrados por uma expedição, em 1985, a 4 000 metros de profundidade²⁸.*

²⁷ Fonte: Ref. [18].

²⁸ Fonte: Ref. [125].

Os principais parâmetros que afectam a corrosividade da água do mar são:

- o conteúdo em oxigénio;
- temperatura;
- pH;
- salinidade;
- velocidade de fluxo;
- contaminação.

Como já estudaste, a influência do oxigénio na corrosão metálica pode ser vista nos componentes que estão apenas parcialmente submersos na água (fig. 7-b)). Nestes, o ataque mais forte tem lugar imediatamente abaixo da superfície da água onde o fornecimento de oxigénio é maior. Este tipo de corrosão é, por vezes, designado **corrosão na linha de água**.

O efeito da temperatura na velocidade de corrosão é mais complicado pois, se por um lado um aumento de temperatura estimula, como sabes, as reacções anódicas e catódicas, por outro, decresce a solubilidade do oxigénio na água (quadro 4) e tende a reduzir o ataque. Segundo as circunstâncias, predominará um ou outro.

Temperatura / (° C)	Solubilidade / (mg dm ⁻³)
0	14,6
20	9,1
40	6,4
60	4,7
80	2,8
100	0,0

Quadro 4

Solubilidade do oxigénio em água em contacto com o ar à pressão de 1 atm e a diferentes temperaturas²⁹.

²⁹ Fonte: Ref. [108].

A salinidade da água também é um parâmetro importante, devido ao seu efeito sobre a condutibilidade do meio. Em geral, quanto maior for a sua condutibilidade, maior será a possibilidade dos ânodos e cátodos operarem a maiores distâncias.

A velocidade de corrosão também é afectada pela presença de microrganismos na água do mar, que crescem aderentes às estruturas metálicas, como cascos de navios ou estacas submersas. Estes microrganismos, na sua maioria, utilizam o oxigénio na sua actividade metabólica, provocando uma sensível diminuição da sua concentração nessas zonas. Assim, formam-se pilhas de arejamento diferencial com consequente aceleração da corrosão. A este tipo de corrosão chamamos **corrosão microbiológica**.

No que respeita à velocidade de fluxo da água, quando esta é elevada o electrólito alia a sua acção corrosiva à acção mecânica da erosão. Este fenómeno é conhecido por **corrosão-erosão**.

¹⁰ Fonte: Ref. (126) (redução e tradução sua-4).

Vamos ler ...



*Ausência de ferrugem num submarino - um mistério*³⁰

Por enquanto, ainda não foi encontrada nenhuma explicação satisfatória para a surpreendente ausência de ferrugem no submarino Holland 1, que foi recuperado após 70 anos do fundo do Canal Inglês. O Holland 1 foi o primeiro submarino inglês e, possivelmente, o primeiro do mundo. Foi construído em 1901 e afundou-se em 1913 em Plymouth Sound. Recentemente a Royal Navy localizou e recuperou o submarino.

Esperava-se que o casco necessitasse de um tratamento anticorrosivo imediato, visto acreditar-se que, tal como sucede com muitos outros objectos metálicos submersos, ele desintegrar-se-ia se não fosse tratado nas 24 horas seguintes à sua retirada da água. Contudo, para surpresa de todos, o submarino encontrava-se em boas condições, apesar do casco ser construído com muitos metais diferentes - aço, ferro fundido e maleável, latão, bronze e chumbo. De facto, de acordo com o artigo de Mr. Chris Skrebowski no *New Scientist* de 31 de Março de 1983, os parafusos desapertavam-se com um mínimo de esforço, as molas tinham elasticidade, as dobradiças abriam-se facilmente e as partes móveis eram facilmente móveis. Também foi noticiado que o motor principal a combustível ainda podia virar-se e que as válvulas da engrenagem funcionavam, que as portas dos torpedos abriam e as suas molas de fecho funcionavam e que todos os rebites do casco estavam apertados. Adicionalmente, o motor eléctrico usado para mover o submarino debaixo de água ainda estava em excelentes condições, esperando-se que funcionasse - de facto, uma das baterias foi enviada para a Chloride Ltd., onde foi limpa, reenchida e carregada.

O comandante Richard Compton-Hall, director do Gosport Museum, acredita que a razão para o estado não corroído do navio possa ser devido, possivelmente, ao intenso campo magnético criado dentro do casco - partes do leme que se encontravam separadas do casco principal foram corroídas, como se esperava. Infelizmente, ainda ninguém se ofereceu para examinar o casco em detalhe o que deve ser feito antes do navio ser restaurado; caso contrário, pode nunca ser possível saber a razão porque o Holland 1 permaneceu em tão boas condições. Talvez uma investigação detalhada pudesse fornecer a resposta definitiva para a corrosão marítima.

³⁰ Fonte: Ref. [126] (adaptação e tradução nossa).

c) Corrosão no solo

Provavelmente já te apercebeste que muitas construções e estruturas metálicas vitais para a comunidade estão enterradas e, portanto, expostas à acção corrosiva do solo. É o caso de condutas de água, gasodutos, oleodutos, cabos eléctricos e telefónicos, pilares de pontes e edifícios, entre tantos outros.

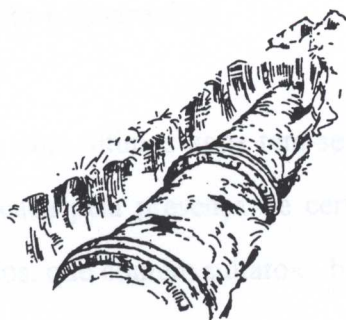


Figura 15 - Corrosão numa conduta enterrada³¹.

Além da heterogeneidade que caracteriza o solo, no que respeita à sua natureza e porosidade, existem outras variáveis que são determinantes na sua corrosividade frente aos metais. São exemplo:

- a humidade;
- a salinidade;
- o pH;
- a presença de matéria orgânica e de bactérias anaeróbicas.

Sabias que...



Na Inglaterra, uma tubulação de ferro fundido pode permanecer no solo cerca de 50 anos; contudo, no solo mais corrosivo da Califórnia do Sul, apenas se mantém em boas condições durante 20 anos.

³¹ Fonte: Ref. [101].

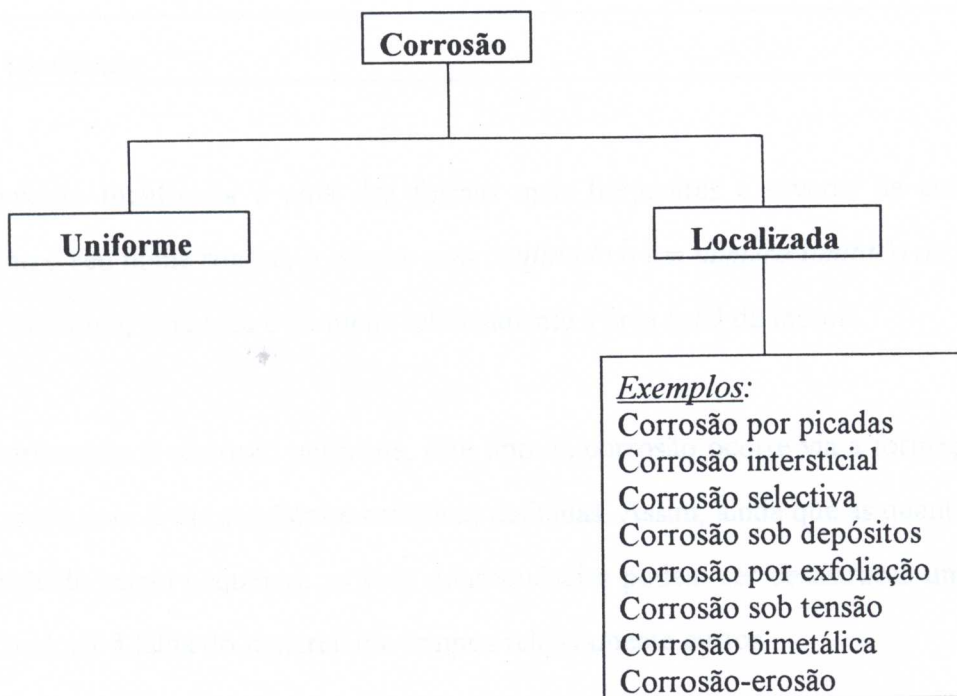
A existência, no solo, de zonas de porosidade diferente, origina a formação de pilhas de arejamento diferencial (fig. 7-c)). Estas pilhas, como já estudaste, conduzem à corrosão das condutas metálicas que se encontram enterradas, pois as suas superfícies ficam expostas a condições de solo que variam na sua permeabilidade ao oxigénio.

Por sua vez, quando o conteúdo em humidade do solo, em contacto com um metal, é reduzido, a velocidade de corrosão é muito pequena. É por esta razão que, nos desertos, o seu valor é desprezável.

Nos últimos anos tem-se dado particular atenção à corrosão dos metais enterrados provocada pela presença de certas bactérias, frequentemente encontradas em solos pouco arejados, que contém sulfatos - bactérias redutoras de sulfatos. Isto, porque se tem verificado que estes organismos produzem velocidades de corrosão normalmente mais elevadas que as experimentadas noutro tipo de solos.

B.2 - Morfologia da corrosão

Certamente já reparaste que o aspecto apresentado por uma estátua antiga de cobre ou bronze é bastante diferente do exibido por uma carroçaria corroída de um automóvel (fig.1). De acordo com o aspecto do metal corroído e com as origens do processo corrosivo, podemos considerar diferentes tipos de corrosão.



Quadro 5 - Alguns tipos de corrosão.

a) Corrosão uniforme

Quando a corrosão ocorre com velocidade semelhante em toda a superfície metálica exposta ao meio corrosivo dizemos que a corrosão é **uniforme** (ou generalizada). Neste caso, a corrosão tem lugar via acção de pilhas de corrosão sem áreas anódicas e catódicas definidas (zonas anódicas e catódicas muito pequenas que variam de localização com o tempo) e as falhas do material resultam por diminuição da sua espessura.

Exemplos de metais que experimentam este tipo de corrosão são o cobre e o zinco quando expostos à atmosfera.

b) Corrosão localizada

A **corrosão localizada** é uma das formas mais frequentes e severas de corrosão metálica. Como o seu nome sugere, *o ataque está confinado a um número limitado de locais da superfície metálica*, cuja área é pequena relativamente à área total da mesma.

Contrariamente à corrosão uniforme, este tipo de corrosão ocorre via a formação de pilhas de corrosão com áreas anódicas e catódicas definidas. Assim, ainda que as quantidades de metal dissolvido sejam pequenas, as suas consequências podem ser desastrosas uma vez que podem conduzir à falha do material em tempos relativamente curtos.

Há várias formas de corrosão localizada. Vamos agora ver algumas delas.

▪ Corrosão por picadas

A forma mais frequente de corrosão localizada é a **corrosão por picadas** que tem como resultado *a formação de picadas na superfície metálica* - o ânodo da pilha de corrosão situa-se na picada e o cátodo na superfície metálica vizinha (fig. 2).

Em geral, esta forma de corrosão é muito difícil de prever e as picadas podem apresentar-se distribuídas isoladamente ou em zonas de grande densidade. No entanto, como as picadas crescem não só em diâmetro mas também em profundidade, é fácil perceberes que este tipo de corrosão pode levar à perfuração de chapas metálicas em tempos por vezes relativamente curtos.

O ferro e as suas ligas, que já estudaste, são dos materiais mais sensíveis à corrosão por picadas. Também as tubagens de cobre usadas em sistemas de distribuição de água, por exemplo, tendem a perfurar-se, causando graves prejuízos. O alumínio é outro metal que sofre corrosão por picadas por exposição à atmosfera.

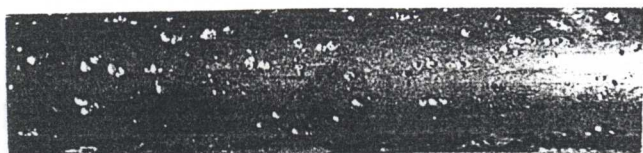


Figura 16 - Picadas numa superfície metálica³².

▪ Corrosão intersticial

A **corrosão intersticial** está associada à presença de uma abertura estreita, fenda ou greta, na superfície do metal e ocorre nesse local ou na sua vizinhança imediata.

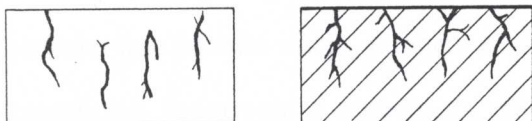


Figura 17 - Esquema da corrosão intersticial³³.

Este tipo de ataque pode ocorrer com a maioria dos metais e está geralmente associado à retenção de líquidos nas fissuras, que levam ao estabelecimento de pilhas de concentração, de que as pilhas de arejamento diferencial, de que falámos, são um exemplo.

▪ Corrosão selectiva

A **corrosão selectiva** ocorre em ligas como resultado dos seus constituintes se corroerem a velocidades diferentes: o elemento da liga com potencial padrão de eléctrodo

³² Fonte: Ref. [18].

³³ Fonte: Ref. [120].

mais baixo, ou seja, mais anódico, é atacado preferencialmente ficando a liga mais rica nos elementos remanescentes. Como consequência, obtêm-se materiais porosos, com fraca resistência mecânica.

O exemplo mais comum deste tipo de corrosão ocorre no latão (liga de cobre e zinco) e é conhecido por **deszincificação** do latão. Neste caso, a corrosão selectiva traduz-se pela remoção preferencial do zinco relativamente ao cobre e o ataque é imediatamente visível a olho nu: a liga apresenta a cor vermelha do cobre que contrasta com o amarelo inicial do latão.

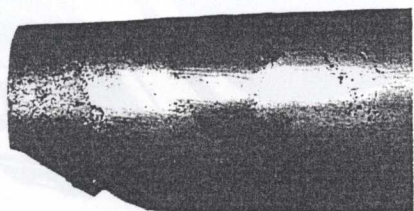


Figura 18 - Deszincificação do latão. As regiões deszincificadas são as mais escuras³⁴.

Os ferros fundidos, nome por que conhecemos as ligas de ferro com elevado teor em carbono que contém silício, também são susceptíveis de corrosão selectiva: as suas camadas superficiais ficam com o aspecto da grafite e são facilmente cortadas com um canivete. A grafite remanescente permite que o objecto de ferro fundido mantenha a sua forma mas a sua resistência e peso são muito reduzidas. Este é o tipo de corrosão selectiva que designamos por **grafitização**.

▪ Corrosão sob depósitos

Outra forma de corrosão localizada é a **corrosão sob depósitos**; ela está *associada à presença de um depósito de produtos de corrosão ou de outras substâncias, e o ataque localiza-se sob, ou na vizinhança, desse depósito*. Como, frequentemente, a corrosão

³⁴ Fonte: Ref. [18].

prossegue oculta sob os depósitos, é muito difícil detectá-la a tempo pelo que ela é responsável por muitos problemas.

Por exemplo, é este o tipo de corrosão encontrado sob a lama de estrada que se deposita nos arcos das rodas dos automóveis e nas partes laterais da carroçaria situadas atrás delas, bem como sob as incrustações nos cascos dos navios.



Figura 19 - Corrosão sob depósito na parte lateral de um carro devido à acumulação de lama de estrada³⁵.

▪ Corrosão sob tensão

Já referimos que a existência de tensões num prego leva a que a dissolução do material ocorra nas zonas tensionadas. Assim, definimos **corrosão sob tensão**, como o fenómeno resultante da acção conjunta da corrosão e de tensões de tracção aplicadas ao metal. Normalmente esta forma de corrosão dá lugar à formação de fissuras; quando isto acontece falamos em **corrosão fissurante sob tensão**.

³⁵ Fonte: Ref. [108].

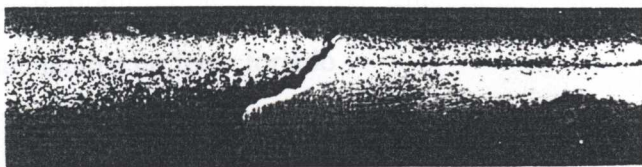


Figura 20 - Corrosão fissurante sob tensão³⁶.

As tensões existentes nas superfícies metálicas podem ser resultantes do trabalho a frio, de soldaduras, de tratamentos térmicos do material e, também, das condições de serviço.

Sabias que ...



As falhas produzidas por este tipo de corrosão ocorrem mais rapidamente do que seria previsível se os dois efeitos actuassem independentemente e ocasionam uma apreciável redução nas propriedades mecânicas dessas estruturas. Foi isto que provavelmente aconteceu na Suíça quando ocorreu o abatimento do telhado da piscina.

▪ Corrosão por exfoliação

Outra forma de corrosão sob acção mecânica é a que conhecemos por **corrosão por exfoliação**. Ela processa-se por *ataque à camada interior de um metal deformado elasticamente e provoca o destacamento de camadas não atacadas*, paralelamente à direcção de processamento do material - laminagem, extrusão - e, usualmente, à sua superfície.

Esta forma de corrosão é facilmente identificada pelo aspecto escamoso que a superfície adquire e que se assemelha a páginas de um livro ou a um baralho de cartas do

³⁶ Fonte: Ref. [18].

qual foram retiradas algumas. Embora não sendo muito usual, ela ocorre em certas ligas de alumínio e no ferro forjado.



Figura 21 - Liga de alumínio com exfoliação³⁷.

A corrosão bimetalica, a corrosão-erosão e a corrosão na linha de água, de que falámos anteriormente, são outros exemplos de corrosão localizada.

Sabias que ...



Todos os equipamentos expostos ao movimento de fluidos estão sujeitos à corrosão-erosão. É o caso dos sistemas de tubagens, em particular nas curvas, uniões e tês, válvulas, agitadores, bombas, pás de turbinas, etc.. A presença de partículas abrasivas e bolhas de ar nos líquidos também aumenta o risco e intensidade desta forma de corrosão, que se caracteriza, quanto ao seu aspecto, pela existência de sulcos, regos, ondas e orifícios arredondados.

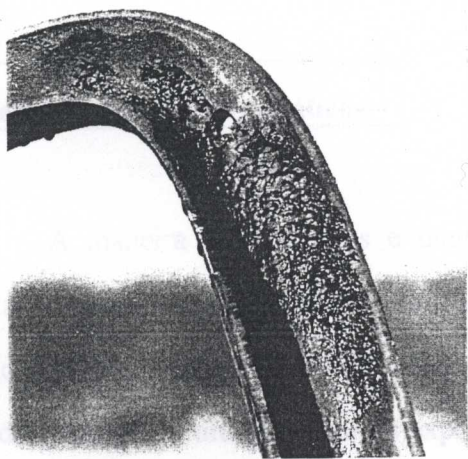


Figura 22 - Ataque por corrosão-erosão numa curva de uma conduta de cobre para distribuição de água³⁸.

Do que dissemos é fácil compreenderes que a morfologia adquirida pelas superfícies metálicas não só depende da natureza do metal, mas também do meio corrosivo. É o caso de alguns metais, como o cobre, que sofre corrosão uniforme sob exposição atmosférica mas quando exposto à água, por exemplo em condutas, se tende a perfurar.

³⁷ Fonte: Ref. [18].

³⁸ Fonte: Ref. [108].

C - Como prevenir a corrosão

Existem vários métodos para proteger os metais da corrosão. Vais agora conhecer alguns deles.

C.1 - Revestimentos protectores

A maioria dos métodos de protecção contra a corrosão baseiam-se na aplicação de um **revestimento protector** sobre o metal, que o isola do meio corrosivo. Estes revestimentos podem ser de dois tipos:

- não metálicos;
- metálicos.

▪ Revestimentos não metálicos

A maneira mais simples e mais vulgar de protegermos um objecto ou estrutura metálica consiste na sua **pintura** com uma tinta, uma camada de gordura ou um verniz. A aplicação destes revestimentos orgânicos encontra uma infinidade de aplicações industriais, desde grandes estruturas metálicas expostas à acção da atmosfera ou a ambientes industriais fortemente corrosivos, a diminutos componentes electrónicos.

Além destes, também se utilizam revestimentos inorgânicos. É o caso da **anodização** do alumínio, em que procuramos obter uma camada de óxido de alumínio com uma espessura superior àquela que se forma naturalmente.

Em geral, na protecção das estruturas metálicas recorreremos não a uma única pintura, mas sim a um conjunto delas, que designamos por **esquema ou sistema de pintura**. As camadas finais destinam-se a proteger o primário da humidade e a defendê-lo dos choques ao mesmo tempo que conferem um aspecto agradável às estruturas.

▪ Revestimentos metálicos

Outra maneira de protegermos os metais contra a corrosão consiste em recobrir a sua superfície com um metal diferente. A aplicação destes revestimentos metálicos pode ser feita por:

- electrodeposição;
- galvanização.

A **electrodeposição**, como sabes, realiza-se por via electrolítica; o objecto a proteger funciona como cátodo e o electrólito contém os iões do metal protector. Este método é de grande importância industrial e é usado essencialmente na deposição de metais puros, como o zinco, cobre, níquel, crómio, estanho, ouro e prata. A cromagem e a niquelagem são habituais nas peças de aço que se expõem à atmosfera (automóveis, motas, peças de máquinas, etc.), enquanto que os revestimentos de ouro e prata são empregues em relojoaria e joalharia. A **galvanização**, por sua vez, é realizada por imersão da superfície a proteger num banho do metal fundido.

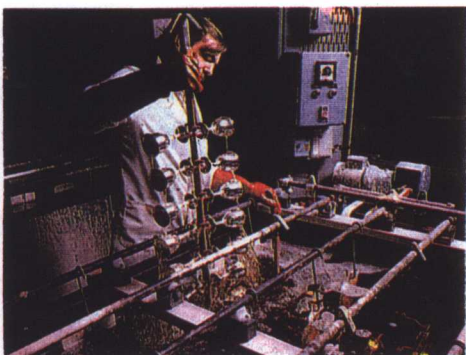


Figura 23 - As taças podem ser revestidas, por electrodeposição, com uma fina película de prata³⁹.

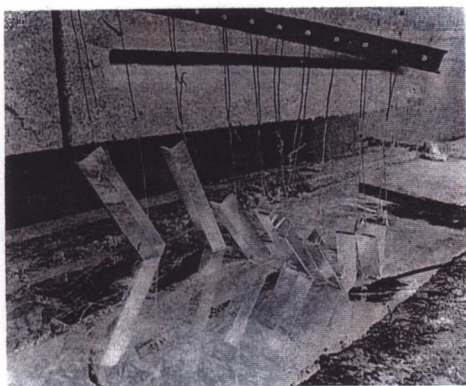


Figura 24 - Barras metálicas são galvanizadas por imersão num banho de zinco fundido⁴⁰.

Independentemente do método de aplicação utilizado, o comportamento do revestimento metálico depende de ele ser anódico ou catódico em relação ao metal base. Por exemplo, um contentor de ferro pode ser revestido quer com uma camada de zinco (ferro galvanizado), quer com uma camada de estanho. No entanto, se por algum motivo o revestimento for danificado (esfolado ou riscado), o comportamento do metal base frente à corrosão será diferente, podendo ocorrer corrosão localizada:

- Se o revestimento for de estanho, verificamos que o enferrujamento do contentor ocorre rapidamente. Logo que a camada de estanho é danificada forma-se uma pilha de eléctrodos diferentes, funcionando o ferro ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,409 \text{ V}$) como ânodo e o estanho ($E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = -0,1364 \text{ V}$) como cátodo (fig.25a)).

³⁹ Fonte: Ref. [118].

⁴⁰ Fonte: Ref. [127].

▪ Contrariamente, se o revestimento for de zinco, o ferro não se corrói. Aqui, como é fácil perceberes atendendo aos valores dos potenciais padrão de eléctrodo do ferro e do zinco ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,7628 \text{ V}$), é este último que serve de ânodo; neste caso, o ferro é protegido à custa do zinco (fig.25b)). No entanto, como sabes, o zinco não é usado na protecção de latas de bebidas e de conservas uma vez que é mais susceptível que o estanho ao ataque por ácidos.



Figura 25 - Corrosão de camadas danificadas de a) estanho; b) zinco em revestimentos de ferro ou aço⁴¹.

C.2 - Protecção catódica

Uma solução muito importante no caso de estruturas de grandes dimensões, tais como barcos, pipe-lines subterrâneos, tanques de armazenamento de gasolina e pontes, é a técnica que conhecemos por **protecção catódica**.

Para isso a estrutura a proteger é posta em contacto com um metal, ou liga, de potencial electroquímico mais baixo, que se corrói de forma sacrificial. É por esta razão que a este metal chamamos **ânodo sacrificial**. Por exemplo, o ferro pode ser protegido por todos os metais que têm um potencial padrão mais negativo que ele: desta maneira, o ferro actua como cátodo e o outro metal como ânodo. Quanto mais oxidável for o metal protector,

⁴¹ Fonte: Ref. [128].

melhor será a protecção. Os metais mais correntemente utilizados na protecção de estruturas de aço são o zinco, o alumínio e o magnésio e suas respectivas ligas.

Habitualmente esta técnica é empregue como método de protecção suplementar aos revestimentos de qualquer tipo.

Sabias que ...



As partes dos cascos em aço dos navios que sofrem mais a acção da corrosão são as que se encontram nas vizinhanças das hélices e dos eixos, que são de metais diferentes. Para impedir a corrosão, fixam-se peças de magnésio ou de zinco no casco, perto da hélice, que funcionam como ânodos sacrificiais.

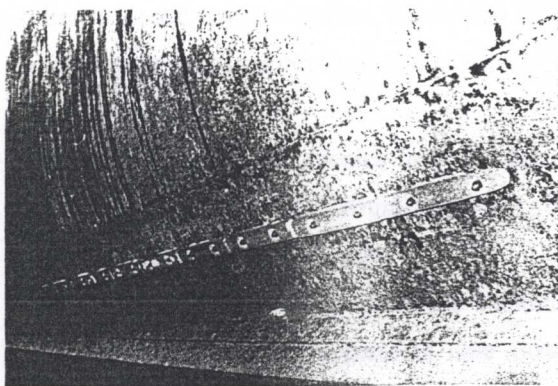


Figura 26 - Barras protectoras de zinco num casco de um navio⁴².

⁴² Fonte: Ref. [129].

Vamos ler ...



A história da protecção catódica

A história da protecção catódica data dos primórdios do século XIX quando Sir Humphrey Davy foi comissionado pelo Almirantado Britânico para resolver os problemas de corrosão do revestimento de cobre do casco das embarcações de guerra de Sua Magestade.

Os resultados dos seus estudos foram apresentados nas reuniões da "Royal Society", principalmente a partir de 1824, quando ele tratou directamente do problema de corrosão, demonstrando que podia eliminar a corrosão do cobre mediante o emprego de metais mais activos como o zinco, o ferro fundido e o aço.

As suas comunicações são muito ricas em detalhes que nos surpreendem até hoje, demonstrando um espírito muito avançado na investigação de fenómenos físicos.

Depois destes acontecimentos seguiu-se um período mais ou menos longo sem notícias dessa técnica. Por volta de 1840/41, o Instituto de Engenheiros Civis, da Inglaterra, encomendou a Robert Mallet um estudo referente à corrosão de estacas metálicas usadas em águas de estuários, tendo ele reconhecido o uso de ânodos de zinco e a galvanização para resolver o problema.

O tema só voltou à consideração novamente na década de 1920 com o desenvolvimento da indústria do petróleo, particularmente nos Estados Unidos e no Médio Oriente, para a protecção anticorrosiva de oleodutos e gasodutos enterrados onde a incidência de corrosão e furos consequentes se tornavam alarmantes.

Em 1936, nos Estados Unidos, foi criada a Mid Continent Cathodic Protection Association que veio a transformar-se na actual National Association of Corrosion Engineers - NACE, hoje tão bem conhecida no mundo inteiro.

A partir de então esta técnica teve um desenvolvimento significativo, tanto do ponto de vista de materiais, equipamentos e instrumentos como de metodologias, sendo hoje um expressivo ramo da moderna engenharia especializada.

O campo de aplicação da protecção catódica é restrito a materiais metálicos em contacto com electrólitos, entretanto isto representa uma vasta gama de equipamentos e estruturas que abrangem instalações marítimas, portuárias, embarcações, plataformas de produção de petróleo no mar, oleodutos, gasodutos e condutas enterradas e submersas, poços artesianos e poços de petróleo, parte interna de equipamentos que operam com água salgada, fundo de tanques de armazenamento, tanques de postos de serviço, e mais recentemente é largamente empregue na protecção da corrosão do betão armado. Resta entretanto um campo onde a protecção catódica parece ter uso mais limitado que é o de estruturas metálicas em águas naturais de rios e barragens.

Aldo Cordeiro Dutra⁴³

⁴³ Fonte: Ref. [130] (adaptado).

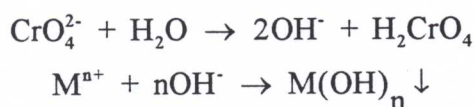
C.3 - Inibidores

Um **inibidor de corrosão** é uma *substância, ou mistura de substâncias, que reduz a velocidade de corrosão quando adicionada ao meio corrosivo, em concentrações adequadas*. Em geral, os inibidores são efectivos mesmo quando presentes em pequenas quantidades.

Os inibidores podem ser:

- anódicos;
- catódicos;
- mistos.

Os **inibidores anódicos**, como o nome sugere, actuam retardando, ou impedindo, a reacção anódica. São substâncias que reagem com os iões metálicos M^{n+} produzidos no ânodo, formando um filme aderente e insolúvel na superfície do metal, que tem acção protectora. Os cromatos são um exemplo deste tipo de inibidores.



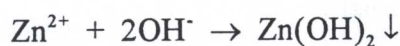
Sabias que ...



Para prevenir a formação de ferrugem nos radiadores dos automóveis usam-se, frequentemente, soluções de cromato de sódio.

Contudo, se a concentração do inibidor for insuficiente, o produto insolúvel não se forma em toda a extensão da superfície a proteger. Neste caso, pode ocorrer corrosão localizada nas áreas não protegidas e o inibidor é designado "inibidor perigoso".

Os **inibidores catódicos**, por sua vez, interferem principalmente na reacção catódica. São substâncias que fornecem iões metálicos que, ao reagirem com os iões OH^- produzidos no cátodo, formam compostos insolúveis que precipitam, tornando a reacção catódica mais difícil. O sulfato de zinco, ZnSO_4 , é um inibidor catódico frequentemente utilizado na protecção do aço



Este tipo de inibidores, mesmo quando presentes em quantidades inferiores às necessárias para uma inibição completa, nunca são perigosos. Eles resultam sempre nalguma inibição da reacção catódica que, conseqüentemente, ao dificultar a reacção anódica, retarda o processo de corrosão.

Nalguns casos, optamos pela utilização de **inibidores mistos** que são substâncias que interferem simultaneamente com as reacções anódica e catódica. É o caso do cromato de zinco, ZnCrO_4 , que, em solução, se ioniza fornecendo aniões cromato, CrO_4^{2-} , e catiões zinco, Zn^{2+} .

C.4 - Ligas

Muitos problemas de corrosão são resolvidos, ou pelo menos minimizados, usando **ligas metálicas**. É o caso do ferro cuja tendência para se oxidar é grandemente reduzida quando ele forma ligas com outros metais. Por exemplo, quando o ferro é ligado com crómio e níquel para formar o aço inoxidável, a camada de óxido de crómio que se forma protege o ferro da corrosão. No quadro 6 podes ver outras ligas resistentes à corrosão.

Nome da liga	Metais na liga	Propriedades da liga
Aço inoxidável	Ferro, cromo e níquel	Muito resistente à corrosão
Ferro fundido	Ferro, silício e carbono	Boas propriedades condutoras
Latão	Cobre e zinco	Facilmente trabalhado mas resistente à corrosão
Bronze	Cobre e estanho	Mais pesado e resistente que o latão
Coronel	Níquel, molibdénio, ferro	Muito resistente a ácidos
Solda	Chumbo, estanho	Baixo ponto de fusão Bom condutor
Burmabright 5	Alumínio, magnésio, com outros metais	Leve, muito resistente à água do mar
Amalcap	Mercúrio, prata, estanho	Pode ser misturada a frio, endurece ao fim de 24 horas
Nimonic	Níquel, cromo	Não é afectada pela corrosão, mesmo a altas temperaturas

Quadro 6 - Algumas ligas metálicas.

Vamos ler ...



Corrosão de ligas metálicas usadas em cirurgia ortopédica

Ao longo dos anos, em implantologia, a prática clínica seleccionou aços inoxidáveis, ligas de cobalto, titânio puro ou suas ligas em função das suas propriedades mecânicas, facilidade de manuseamento e resistência à corrosão em meio biológico.

Esta última característica assume particular importância, pois o ataque progressivo do material pode conduzir à destruição da prótese e, eventualmente, a cumulativos efeitos tóxicos.

Uma vez colocados no organismo, os implantes vão encontrar-se num ambiente hostil. Para além de uma agressão física no local de colocação (forças de tracção, torção e compressão que podem atingir várias vezes o peso do corpo ao nível de determinadas articulações), os implantes estão sujeitos a um ataque químico pelo meio biológico que os rodeia. Assim, após implantação, o material é colocado em contacto íntimo com diferentes tecidos do organismo, ossos, músculos e tendões. No caso mais frequente de contacto com fluido extracelular existem grandes concentrações de Na^+ , Cl^- , HCO_3^- e traços de outros iões, para além de gases dissolvidos, como o O_2 e CO_2 . Estes agentes constituem um meio extremamente corrosivo, especialmente para os implantes metálicos.

Relativamente à resistência à corrosão das ligas mais adequadas para aplicação em ortopedia podem distinguir-se dois tipos de comportamento. Associado à destruição da camada de passivação existe a corrosão generalizada; como é previsível, essa situação ocorre com o aço inoxidável, mais raramente nas ligas de cobalto e não se observa nas de titânio. O outro tipo consiste na passagem lenta de iões metálicos para os tecidos circundantes. No entanto, não deixa de ser clinicamente importante, especialmente quando os elementos com funções relevantes no organismo atingem concentrações de toxicidade. São exemplo o crómio, com um papel determinante no metabolismo do açúcar, e o cobalto, com funções na síntese da vitamina B12.

As ligas de titânio e o metal puro são pouco susceptíveis de se deteriorarem por corrosão, possuindo uma camada de passivação bastante estável. No caso das ligas à base de cobalto há, igualmente, uma certa resistência à corrosão, embora com camadas de passivação menos estáveis. Como se referiu, os aços inoxidáveis são, entre estes materiais, os menos resistentes à corrosão. Existe, portanto, uma libertação de iões metálicos em dada concentração.

Para limitar ao mínimo a extensão da corrosão do implante, é fundamental o controlo preciso do seu processo de fabrico. Este deve ter como objectivo diminuir o mais possível os defeitos de origem mecânica e metalúrgica (controlo das propriedades específicas do material) susceptíveis de acelerar a ruptura pelo efeito conjugado do meio biológico e das tensões mecânicas. Igualmente importante é a geometria do implante: certos tipos de corrosão podem ter origem puramente mecânica (estado superficial, fricção, interstícios provocando um arejamento diferencial).

L. M. Abrantes e M. H. Maurício⁴⁴

⁴⁴ Fonte: Ref. [20].

C.5 - Desenho

A forma das peças e estruturas metálicas é também um factor importante no combate à corrosão. Como já deves saber, nos locais onde há possibilidade de retenção de água ou sujidades, o risco de corrosão é especialmente grande. Assim, os técnicos e engenheiros projectistas devem ter isso em atenção, devendo projectar essas estruturas de modo a impedir a acumulação, quer do electrólito, quer de sujidades. Na figura 27 podes ver alguns desenhos que devem ser evitados.

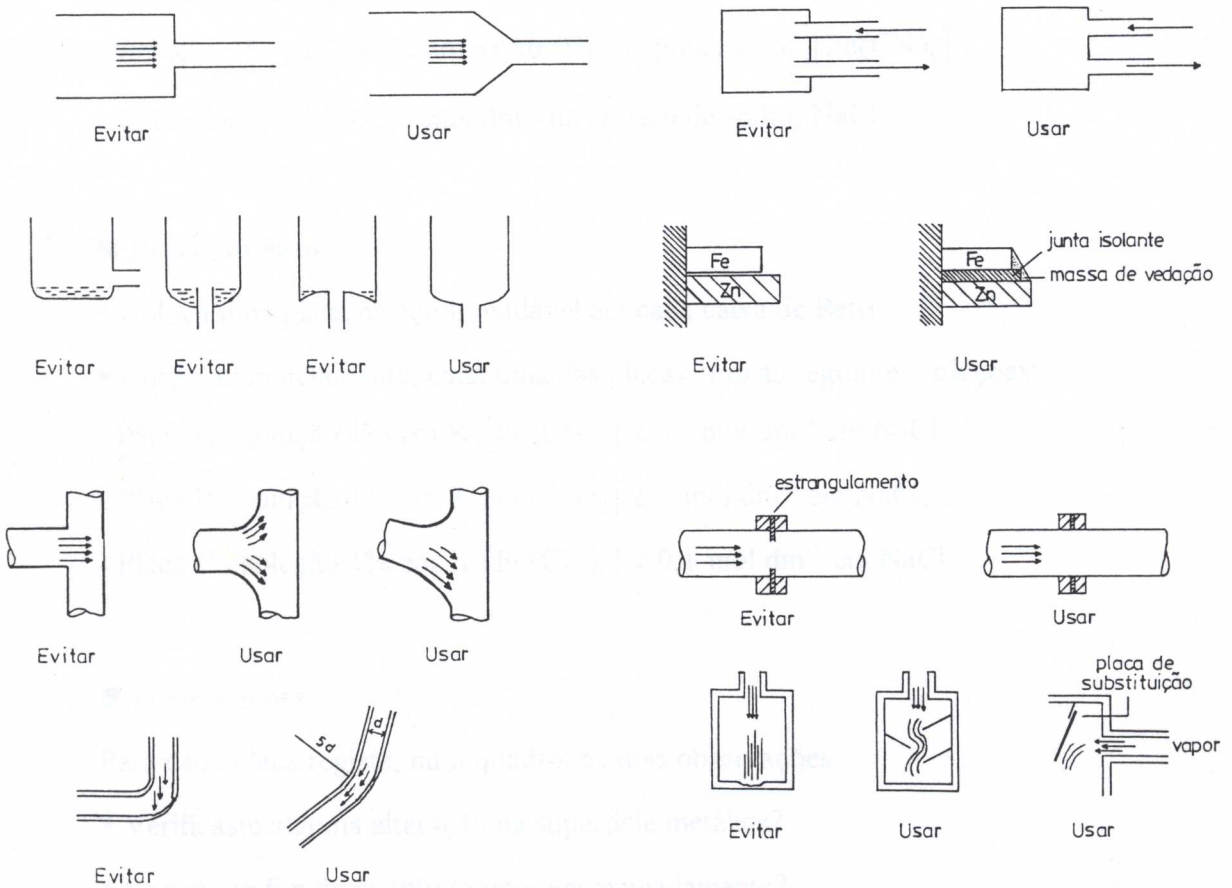


Figura 27 - Alguns desenhos não recomendados⁴⁵.

⁴⁵ Fonte: Ref. [18].

Actividades experimentais

◆ Actividade experimental n° 1 - Investigando a corrosão por picadas do aço⁴⁶

■ O que é preciso

- 3 placas de aço inoxidável (3 x 2 x 0,05 cm);
- 3 caixas de Petri;
- Solução 1% em hexacianoferrato (III) de potássio, $K_3[Fe(CN)_6]$;
- Soluções 0,1, 1,0 e 5,0 mol dm⁻³ de cloreto de sódio, NaCl.

■ Procedimento

- Coloca uma placa de aço inoxidável em cada caixa de Petri.
- Cobre, completamente, cada uma das placas com as seguintes soluções:
 - Placa A : solução 1% em $K_3[Fe(CN)_6]$ e 5 mol dm⁻³ em NaCl;
 - Placa B : solução 1% em $K_3[Fe(CN)_6]$ e 1 mol dm⁻³ em NaCl;
 - Placa C : solução 1% em $K_3[Fe(CN)_6]$ e 0,1 mol dm⁻³ em NaCl.

■ Observações

Para cada placa regista, num quadro, as tuas observações.

- Verificaste alguma alteração na superfície metálica?
- Se sim, ao fim de quanto tempo, aproximadamente?

Nota: Dá por terminada a experiência ao fim de uma hora.

⁴⁶ Fonte: Ref. [131].

■ Interpretação dos resultados

• Identifica, nas placas em que houve alteração na superfície metálica, as zonas anódicas e catódicas, sabendo que os iões Fe^{2+} formam com o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ um precipitado azul-da-Prússia ($\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$).

• Escreve as reacções de eléctrodo (reacções anódica e catódica).

• Explica a diferença de comportamento das três superfícies de aço face às três soluções.

• Refere-te ao aspecto das placas após teres dado por terminada a reacção; em função disto, classifica este tipo de corrosão.

• Como explicas que um prego possa estar vários dias na prateleira de um armazém sem se enferrujar e enferruja rapidamente quando colocado na água do mar?

◆ Actividade experimental nº 2 - Investigando a corrosão sob tensão do ferro⁴⁷

■ O que é preciso

- 3 pregos;
- 3 caixas de Petri;
- ágar-ágar em pó
- Cloreto de sódio, NaCl;
- Solução 5% em hexacianoferrato (III) de potássio, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- Solução de fenolftaleína.

■ Procedimento

- Prepara um gel de ágar-ágar do seguinte modo:

⁴⁷ Fonte: Ref. [131].

- Adiciona 5 g de ágar-ágar e 7,5 g de NaCl a 250 ml de água;
- Aquece a mistura até à dissolução completa;
- Em seguida, adiciona à solução obtida 5 ml de uma solução 5% em $K_3[Fe(CN)_6]$ e 1 ml de uma solução de fenolftaleína.

- Coloca a solução obtida nas três caixas de Petri, até cerca de metade da sua altura.
- Deixa arrefecer e quando a solução estiver gelificada, coloca em cada caixa um

prego:

- Caixa A : prego de ferro normal;
- Caixa B : prego de ferro martelado na zona central;
- Caixa C : prego de ferro dobrado em V.

■ Observações

Para cada prego descreve o que observaste.

- Verificaste alguma alteração nos pregos?
- Faz um esquema ilustrativo das alterações sofridas por cada prego.

■ Interpretação dos resultados

- Identifica, para cada situação, as zonas anódicas e catódicas.
- Explica a sua localização.

◆ Actividade experimental n.º 3 - Investigando a protecção catódica do ferro⁴⁸

■ O que é preciso

- 2 pregos;

⁴⁸ Fonte: Ref. [132].

- 2 caixas de Petri;
- Fio de cobre;
- Fita de zinco;
- Ágar-ágar em pó;
- Solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em hexacianoferrato (III) de potássio, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- Solução de fenolftaleína a 0,1%.

■ Procedimento

- Prepara, como na experiência anterior, uma solução de ágar-ágar (1 g de ágar-ágar em 100 ml de água destilada).

- Adiciona à solução obtida cerca de 10 gotas da solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e 5 gotas do indicador fenolftaleína e agita bem.

- Enrola um pedaço de fio de cobre num prego. Retira-o e aperta a espiral de cobre. Em seguida, volta a introduzir o prego de modo a que fique bem apertado e faça bom contacto com o fio de cobre.

- Coloca o prego enrolado com o fio de cobre numa caixa de Petri.

- Procede do mesmo modo com outro prego mas usando uma fita de zinco.

- Coloca a solução de ágar-ágar, ainda fluida, nas duas caixas até ela cobrir os pregos e os metais com uma camada de cerca de 0,5 cm.

■ Observações

Para cada prego, regista o que observas.

- Durante o resto da aula verificaste alguma alteração nos pregos?

- No dia, ou aula, seguinte, observaste algumas diferenças significativas relativamente ao primeiro dia?

■ Interpretação dos resultados

- Escreve as reacções de oxidação e de redução para cada caso.
- Explica a diferença de comportamento nas duas situações.
- Consulta a tabela de potenciais padrão de eléctrodo e prevê outro metal que seja mais facilmente oxidado que o ferro e o proteja da corrosão.
- Planeia uma experiência que te permita confirmar a tua previsão.

◆ Actividade experimental n° 4 - Investigando revestimentos protectores do aço⁴⁹

■ O que é preciso

- 2 placas de aço;
- 1 prego ;
- 2 caixas de Petri;
- Fita adesiva;
- Papel de filtro;
- Tinta;
- Vinagre branco ou solução 4% em ácido acético, CH_3COOH .

■ Procedimento

- Lava as placas de aço com detergente para remoção do fino revestimento protector de óleo. Seca-as.
- Cobre cerca de metade das placas com fita adesiva.
- Risca, com um prego, a superfície livre de uma delas.

⁴⁹ Fonte: Ref. [116]

- Pinta a superfície livre e as arestas de ambas as placas com uma tinta. Deixa ficar a secar até à próxima aula.

- Tira a fita adesiva a cada uma das placas.
- Cobre o fundo de ambas as caixas de Petri com vinagre.
- Coloca em cada uma delas um quadrado de papel de filtro (5 cm × 5 cm).
- Coloca cada uma das placas em cada caixa e deixa-as ficar até à próxima aula.

■ Observações

Para cada placa, regista o que observas.

- Verificaste alguma alteração na superfície das placas?
- Essa alteração foi igual em toda a superfície de cada uma das placas?
- Comparando as alterações nas superfícies das duas placas verificaste alguma diferença?

■ Interpretação dos resultados

- Explica porque razão o lado não pintado das placas é mais corroído.
- Explica porque é que a superfície pintada que foi previamente riscada se deteriora mais que a outra também pintada mas não previamente riscada.

QUESTÕES⁵⁰

- 1 Explica porque razão o ferro enferruja rapidamente, enquanto o alumínio, que é mais reactivo, dificilmente se corrói em condições normais.
- 2 O ácido nítrico é, com sabes, um forte agente oxidante. No entanto, é frequentemente transportado em contentores de alumínio. Dá uma explicação para este facto.
- 3 Não se devem utilizar rebites de cobre para unir duas peças de ferro. Porquê? Poder-se-iam utilizar rebites de alumínio?
- 4 Os pilares de aço submersos usados para suportar os cais encontram-se muitas vezes corroídos de uma forma mais severa na parte enterrada no fundo do mar do que nas partes que apenas estão em contacto com a água do mar. Tenta encontrar uma explicação para este facto.
- 5 A corrosão é particularmente severa nos recantos e nas frestas da carroçaria dos automóveis. Porquê? Como é que os fabricantes de automóveis podem ultrapassar este problema?
- 6 As peças de aço, incluindo porcas e parafusos, são muitas vezes revestidas por uma fina camada de cádmio. Explica a função deste revestimento.
- 7 O enegrecimento dos objectos de prata deve-se à formação de sulfureto de prata, Ag_2S . Esses objectos podem ser limpos num recipiente de alumínio contendo uma solução de

⁵⁰ As questões indicadas foram traduzidas, ou adaptadas, das referências [113,118,133].

um electrólito, como o NaCl. Explica o princípio electroquímico deste procedimento e escreve a reacções envolvidas.

8 De que maneira é que a tendência do ferro para enferrujar depende do pH da solução?

9 Quando uma peça de ferro revestida a estanho é riscada, o ferro exposto enferruja rapidamente. Quando o ferro revestido com zinco (ferro galvanizado) é riscado, dificilmente ocorre enferrujamento do ferro exposto. Explica esta diferença.

10 O enferrujamento da carroçaria dos automóveis seria em grande parte ultrapassado se os carros fossem feitos de aço revestido com zinco em vez do vulgar aço macio. Porque pensas que os fabricantes de automóveis não adoptaram ainda esta prática, apesar das suas vantagens?

GLOSSÁRIO DE VOCÁBULOS ESPECÍFICOS DA CORROSÃO

Aço - Liga metálica constituída por ferro e carbono, este em pequenas percentagens (0,2% a 1,5%) conforme o uso pretendido; às vezes contém também pequenas percentagens de outros metais, como o níquel (no 'aço inoxidável') e crómio. Dada a sua extensa aplicação é objecto de primordial importância no estudo da corrosão, até porque a sua corrosão depende muito não só da sua composição química, mas também da sua composição estrutural (processos de laminagem, arrefecimento, etc.).

Composição dos diferentes aços:

Tipo de aço	Percentagem de carbono	Usos
Soft	até 0,15 %	Folhas e fios
Macio	0,15 a 0,25 %	Construções e engenharia em geral
Medium-carbon	0,2 a 0,5 %	Molas fortes
High-carbon	0,5 a 1,4 %	Martelos e escopros

Agente corrosivo - Substância que, quando em contacto com um dado metal, reage com ele.

Corrosão atmosférica - Corrosão em que o meio corrosivo é a atmosfera terrestre à temperatura ambiente.

Corrosão bimetalica - Corrosão devida à acção de uma pilha de corrosão formada pelo contacto de dois metais diferentes.

Corrosão-erosão - Fenómeno resultante da acção conjunta da corrosão e da erosão.

Corrosão metálica - Deterioração dos metais através de um processo electroquímico.

Corrosão microbiológica - Corrosão associada à acção de microrganismos presentes no sistema de corrosão.

Corrosão na água - Corrosão em que o meio corrosivo é a água.

Corrosão na linha de água - Corrosão localizada que tem lugar nas superfícies metálicas parcialmente submersas.

Corrosão no solo - Corrosão em que o meio corrosivo é o solo.

Corrosão por picadas - Corrosão localizada que provoca picadas na superfície do metal.

- Corrosão selectiva** - Corrosão que se processa numa liga em que um dos seus constituintes é atacado preferencialmente ao(s) outro(s).
- Corrosão sob tensão** - Fenómeno resultante da acção conjunta da corrosão e de tensões aplicadas ao metal.
- Corrosão uniforme** - Também designada corrosão generalizada; corrosão que se processa com velocidade semelhante em toda a superfície metálica exposta ao meio corrosivo.
- Dano de corrosão** - Efeito de corrosão que se considera prejudicial à função do metal, ou ao sistema técnico a que pertence.
- Deszincificação** - Corrosão selectiva que ocorre, por exemplo, no latão, em que o zinco é removido preferencialmente ao cobre.
- Efeito de corrosão** - Alteração causada pela corrosão num elemento do sistema de corrosão.
- Ferrugem** - Produtos de corrosão visíveis do ferro, ou do aço, constituídos essencialmente por óxidos de ferro hidratados.
- Grafitização** - Corrosão selectiva dos constituintes metálicos dos ferros fundidos cinzentos nos quais subsiste a grafite.
- Incrustação** - Depósito aderente de produtos de corrosão ou outros.
- Inibidor de corrosão** - Produto que, em concentração conveniente num sistema de corrosão, diminui a velocidade de corrosão.
- Liga metálica** - Solução sólida composta por dois ou mais metais (às vezes, também, com elementos não metálicos, como o carbono - e.g. aço). Obtém-se por fusão conjunta dos seus constituintes e são produzidas com determinados fins: melhorar a condutibilidade, obter fios ou folhas, modificar a dureza e resistência à deformação, bem como obter um material mais resistente à corrosão.

Algumas ligas de uso comum:

Liga	Constituição	Usos
Aço (ver aço)	Ferro e carbono (e outros)	Diversos
Latão	Cobre e zinco	Instrumentos musicais, de medida e adornos
Bronze	Cobre e estanho	Estátuas
Constantan	Cobre e níquel	Aplicações eléctricas
Solda	Chumbo e estanho	União de peças metálicas
Amálgama	Mercúrio e outro metal (e.g. estanho ou prata)	Clínica dentária
Duralumínio	Alumínio e cobre	Aviões e carros de competição

Meio corrosivo - Meio que contém um ou vários agentes corrosivos.

Minério - Material de uma jazida mineral cuja concentração é suficientemente elevada para permitir a extracção economicamente viável do metal desejado.

Patina - *ver verdete*.

Pilha de arejamento diferencial - Pilha de corrosão formada como resultado de uma diferença de concentração do oxigénio dissolvido na água em contacto com os eléctrodos.

Pilha de corrosão - Pilha galvânica (ou electroquímica) de um sistema de corrosão em que o metal corroído constitui um dos eléctrodos.

Pilha de eléctrodos diferentes - Pilha galvânica em que os eléctrodos são constituídos por metais de natureza diferente.

Produto de corrosão - Substância, ou mistura de substâncias, formadas como consequência da corrosão.

Revestimento protector - Camada ou série de camadas de material aplicadas numa superfície metálica para lhe conferir protecção contra a corrosão.

Sistema de corrosão - Sistema formado pelo metal e pelos diversos elementos do meio (revestimentos, camadas superficiais, etc.) que têm influência na corrosão

Verdete - Também conhecido por *patina*; nome dado aos produtos de corrosão do cobre, em virtude da sua cor azul-esverdeada.

CAPÍTULO IV

IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO COBRE E DO ALUMÍNIO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) E POR DIFRACTOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

1. Introdução

Entende-se por corrosão atmosférica o processo pelo qual os metais e as suas ligas se deterioram na atmosfera, como resultado de reacções químicas e/ou electroquímicas, que têm lugar nas suas superfícies, à temperatura ambiente, em resultado da humidade atmosférica e da presença de poluentes. A norma portuguesa NP4 - 1985 [77], citada por Lobo [22], define este tipo de corrosão como a "corrosão em que o meio corrosivo é a atmosfera terrestre à temperatura ambiente".

Como já referimos no capítulo I, o ataque dos metais pelas atmosferas é um dos maiores problemas postos pela corrosão, sendo abundantes, na literatura (e.g. [3,24,134]), os exemplos de problemas reais devidos à corrosão atmosférica.

Sendo a corrosão atmosférica uma das principais causas da falha dos equipamentos e das estruturas metálicas expostas a ambientes atmosféricos, que se têm tornado progressivamente mais poluídos e, conseqüentemente, mais corrosivos para os metais, tem-se assistido, em todos os países do mundo, a um aumento significativo do interesse nesta forma de corrosão.

Nos países Ibero-Americanos, desde a década de 60, tem-se vindo a fazer um grande esforço no implemento dos recursos humanos nos estudos de corrosão. Uller [135], num trabalho que envolveu dez países Ibero-Americanos, incluindo Portugal, contabilizou 63 grupos de investigação envolvidos no estudo da corrosão atmosférica, verificando ser este o tipo de corrosão mais estudado.

Em Portugal, o primeiro trabalho no âmbito da corrosão atmosférica surgiu igualmente na década de 60 [136]. Almeida et al. [137], num estudo que data de 1989, apresentam uma síntese das principais actividades desenvolvidas nesta área nas últimas quatro décadas, quer em estações de ensaio (ensaios de campo), quer em laboratório (ensaios laboratoriais).

Desde 1988, no âmbito da caracterização atmosférica, Portugal participa num projecto multinacional intitulado "Mapa Ibero-Americano de Corrosão Atmosférica - MICAT" [138,139]. Este projecto, que contou com a participação de 14 países Ibero-Americanos, formou parte do Programa do CYTED-D (Programa Ibero-Americano Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento, V Centenário) que tem, como um dos seus principais objectivos, "promover a cooperação técnico-científica entre os países da região Iberoamericana" [138].

No ano de 1989 Portugal iniciou as actividades conducentes à elaboração do seu próprio mapa de corrosão atmosférica. Este projecto, intitulado "Mapa Nacional de Corrosão Atmosférica - MNCA", foi concluído em 1994 pelo Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI), em colaboração com o Instituto Superior Técnico (IST) e outras entidades nacionais, públicas e privadas, e envolveu 18 estações de ensaio, 16 no Continente e duas nos Açores [140]. Tal estudo conduziu à elaboração do Atlas Nacional de Corrosão Atmosférica [141].

O presente trabalho consiste na abordagem de alguns aspectos da investigação científica na área da corrosão atmosférica e surge na sequência do estudo que foi desenvolvido pelo grupo de técnicos e investigadores portugueses, coordenados por Almeida [140], no âmbito do projecto MICAT.

O objectivo do trabalho consiste na identificação dos produtos de corrosão atmosférica do cobre e do alumínio, formados durante a exposição destes metais às atmosferas naturais de Leixões, Sines e Pego, após períodos de exposição de um, dois, três e quatro anos. Com este estudo, pretendemos mostrar a influência de três atmosferas típicas portuguesas de corrosividade diferente, na composição da camada de produtos de corrosão.

Procurando obter um conhecimento mais completo, procedemos ainda a um estudo comparativo da composição da camada de produtos de corrosão com o aumento do tempo de exposição, nas três estações de ensaio, de modo a avaliarmos a sua evolução nos primeiros anos de formação.

Estudos desta natureza têm elevado interesse pois os produtos de corrosão, inicialmente formados nas superfícies metálicas, jogam um papel predominante na velocidade de corrosão, definindo a cinética do processo - o período inicial de corrosão tem um papel fundamental no mecanismo. Deste modo, a informação resultante de ensaios de corrosão atmosférica, pode ser utilizada para melhorar as especificações dos materiais, com vista a uma melhor prevenção do fenómeno da corrosão metálica, permitindo seleccionar os metais ou ligas e os revestimentos mais adequados a cada situação corrosiva particular.

2. Corrosão atmosférica do cobre e do alumínio

2.1 Cobre

Encontrado no seu estado nativo há cerca de seis mil anos [142], o cobre é, desde há muito tempo, utilizado sem nenhuma protecção em ambientes naturais muito variados. Como exemplos do seu emprego, podemos referir os condutores eléctricos, artigos de "ferragem", tubagens, a construção de telhados e coberturas diversas, adornos em edifícios, esculturas, etc. [143].

A elevada estabilidade do cobre, e dos materiais à base de cobre, quando expostos à atmosfera, deve-se ao carácter semi-nobre deste metal e à formação, com o tempo, de finas camadas protectoras de produtos de corrosão sobre a sua superfície. Estas camadas, visíveis e muito estáveis, geralmente de cor verde-acastanhada ou azul-esverdeada, são designadas por *patinas*. Este termo, de origem latina e que significa prato, foi introduzido em 1748 por Horace Walpole [124] e deriva da incrustação frequentemente encontrada nos antigos pratos romanos. Contudo, se do ponto de vista arquitectónico e escultural as patinas são desejáveis por serem esteticamente agradáveis, nas aplicações onde a manutenção das características superficiais originais do cobre são importantes, como é o caso do seu emprego em condutores eléctricos, a formação das patinas é indesejável e as condições sob as quais se originam, bem como as suas velocidades de formação, assumem grande importância [144].

O processo de corrosão atmosférica do cobre, assim como dos demais metais, é bastante complexo e ainda hoje não existem teorias que expliquem, de forma totalmente convincente, os mecanismos e, especialmente, o desenvolvimento a longo prazo da corrosão. A informação de que dispomos resultou da realização de uma série extensiva de estudos, experimentais e teóricos, no sentido de revelarem a influência dos locais de exposição na

corrosão e de correlacionarem as velocidades de corrosão observadas à intempérie com os parâmetros climáticos, nomeadamente meteorológicos e de contaminação [145].

Os primeiros estudos sobre o cobre patinado atmosféricamente datam do início dos anos 20. Vernon [146-150], ao analisar várias amostras de patinas de cobre, provenientes de diferentes regiões do Reino Unido e obtidas artificialmente, identificou os seus componentes principais e esboçou algumas ideias gerais sobre as relações existentes entre a composição química da atmosfera e a formação das patinas.

A literatura indica que depois dos trabalhos de Vernon, pouca atenção foi dada à corrosão atmosférica do cobre [151] mas, a partir dos finais dos anos 50 iniciaram-se, em vários países, diversos programas de estudo de corrosão atmosférica de longa duração [151-154]. No entanto, e como refere Graedel [155], pouco trabalho mecanístico teve lugar até Mattsson [156] construir diagramas de estabilidade para o cobre, em soluções aquosas relevantes para aquelas encontradas durante a exposição atmosférica.

Hoje é bem conhecido que as patinas de cobre formadas na atmosfera são estruturas química e metalurgicamente complexas, que os seus constituintes químicos estão directamente relacionados com as espécies vestigiais encontradas na atmosfera e que é essencial uma análise detalhada da sua composição para se compreender o mecanismo do seu crescimento.

Embora nas patinas de cobre possam estar presentes um certo número de compostos prontamente solúveis em água ou ácidos fracos, são as espécies insolúveis ou pouco solúveis as que fornecem o aspecto global da patina e as suas propriedades protectoras. Graedel et al. [144], com base na literatura científica, apresentam uma listagem dos constituintes encontrados, ou esperados termodinamicamente, nas patinas de cobre.

Uma revisão da literatura científica sobre a formação de patinas de cobre na atmosfera revela que a cuprite, Cu_2O , é o principal produto de corrosão [151] mas que, no decorrer da exposição atmosférica, como resultado da fixação de partículas em suspensão e de óxidos de nitrogénio atmosféricos, se formam também sulfatos básicos e nitratos de cobre. De entre os sulfatos, o mais comum é a brochantite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, embora haja referência à presença de antlerite, $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ e posnjakite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - esta, em exposições de curta duração, admitindo-se que se converte posteriormente em brochantite devido à sua semelhança estrutural [144,157]. Em atmosferas marítimas, além dos sulfatos básicos, entram também na composição das patinas, cloretos básicos de cobre. Embora a paratacamite, uma forma isomórfica da atacamite, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, tenha sido identificada [153,154], é a atacamite o principal mineral contendo cloro presente nas patinas, havendo registos de que ela pode ser tão ou mais abundante que a brochantite, nas patinas formadas junto ao mar [147,148,151,157]. Este facto é consistente com a ideia de que os aerossóis do sal do mar são responsáveis pela sua formação nas superfícies de cobre expostas em localidades marítimas [155].

A espectroscopia de electrões Auger (AES), em conjugação com a pulverização catódica com iões Ar^+ [158], mostrou que a superfície mais exterior das patinas consiste quase inteiramente em minerais contendo sulfato, principalmente brochantite. A atacamite e os outros minerais contendo cloro estão distribuídos por toda a patina e a cuprite aparece em quantidades significativamente maiores a maiores profundidades. Opila [158], o autor desse trabalho, explica a maior abundância do ião cloreto, relativamente ao ião sulfato, no interior da patina, e particularmente na vizinhança do cobre não oxidado em amostras de maior idade, devido à difusão preferencial deste ião, dado o seu menor tamanho e carga. Adicionalmente, o facto da atacamite ser solúvel em ácidos fracos, poderá explicar a sua pouca abundância nas camadas mais exteriores da patina [155].

O que acabámos de expor relativamente à composição química das patinas e à sua distribuição, está de acordo com considerações termodinâmicas [155,156,159,160].

Num estudo recente que data de 1987, Muller e McCrory-Joy [161] recorreram à cromatografia gasosa e iónica e confirmaram a presença de compostos orgânicos nas patinas de cobre formadas na atmosfera, que, em geral, não são identificados por outras técnicas [157]. Este trabalho forneceu evidência adicional ao modelo desenvolvido por Graedel et al. [155,162], que sugeriu a participação destas espécies na ligação da patina ao substrato de cobre, durante as últimas etapas do seu crescimento, o que constitui uma provável explicação para a elevada aderência e durabilidade das patinas sob condições de exposição normais.

Franey e Davis [163] analisaram por microscopia electrónica de varrimento várias amostras de patinas formadas à intempérie. Verificaram que elas não eram espacial e quimicamente uniformes, mas sim compostas por formações cristalinas, em camadas irregulares, e que as suas superfícies apresentavam mais cavidades que áreas cobertas. Encontraram também, nas suas superfícies, partículas estranhas que identificaram como partículas de deposição atmosférica [144].

A inspecção do aspecto visual das superfícies de cobre a intervalos regulares, em testes de longa duração, desde o seu estado inicial até à formação da patina verde final, permitiu identificar três (ou talvez quatro) etapas na evolução da cor das superfícies. Nos primeiros anos de exposição, o cobre puro, de cor vermelha brilhante, varia para um castanho fosco, mais tarde para preto e, finalmente, adquire um tom uniforme azul-esverdeado.

O revestimento escuro consiste principalmente de cuprite enquanto que a cor verde é devida aos sais básicos de cobre nas atmosferas industriais e aos cloretos e sulfatos básicos

nas atmosferas marítimas. Parece assim haver uma estreita relação entre a cor da superfície metálica e a natureza química dos produtos de corrosão que compõem a patina.

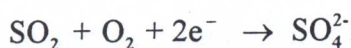
Os períodos de tempo necessários para se atingir a patina verde dependem da localização geográfica da estação onde decorre a exposição. A sua formação é mais lenta em atmosferas rurais do que em áreas urbanas, industriais ou marítimas [153,154]. Isto sugere que a velocidade de corrosão depende dos níveis de contaminantes presentes na atmosfera, podendo acontecer que na ausência da influência do homem ou de emissões naturais dessas substâncias, o estado final não seja atingido [149]. Em qualquer caso, a cor azul-esverdeada é sempre indicativa de que o material já se encontra exposto há bastante tempo.

Contudo, vários trabalhos [151,164-167], citados por Graedel et al. [144], parecem mostrar que a velocidade de formação das patinas aumentou na última metade do século, o que corrobora a ideia de que o aumento da poluição do meio ambiente, paralelo ao contínuo avanço da civilização, é a causa principal da degradação das superfícies metálicas [36,162].

De todas as substâncias estimuladoras da corrosão atmosférica [123] as principais, e portanto as mais estudadas, quer em ensaios de campo, quer laboratoriais, são o dióxido de enxofre, SO_2 , e o íão cloreto, Cl^- [168-170]. Está também bem estabelecido que a humidade é um componente importante na corrosão do cobre [142,146,171].

Segundo Barton [38], é necessário alcançar um mínimo de dióxido de enxofre na atmosfera para que este contaminante influencie, de forma significativa, a velocidade de corrosão. Sydberg et al. [171] demonstraram que a adsorção deste poluente nas superfícies em exposição depende marcadamente da humidade relativa e da presença de produtos de corrosão. Embora o mecanismo de ataque não seja bem conhecido, admite-se que o agente

estimulador da corrosão, em atmosferas contaminadas com dióxido de enxofre, SO_2 , seja o ião sulfato, SO_4^{2-} , formado de acordo com a reacção [172]



Ensaio de longa duração têm revelado que as velocidades médias de corrosão decrescem com o aumento do período de exposição [152,169], havendo acordo geral de que estas velocidades são mais altas durante os primeiros anos de exposição tendendo depois para um valor muito menor, quase negligenciável, após cerca de dez anos [27]. Este comportamento é atribuído ao desenvolvimento dos filmes protectores (patinas) no decorrer do período de exposição, que vão dificultando o processo anódico. De facto, como referem González e Bastidas [173], se ao princípio as variáveis ambientais e o estado superficial são os determinantes do ataque, a longo prazo o papel principal passa a ser desempenhado pelas características das camadas de produtos formadas.

Embora este decréscimo seja observado em todas as atmosferas, ele é mais acentuado nas marítimas e industriais e mais pequeno nas rurais. Isto sugere que a amortização da velocidade de corrosão é função não só da quantidade de produtos de corrosão formada, mas também de algumas das suas características, como a compacidade e a aderência.

Segundo Graedel [155,162], o comportamento parabólico da velocidade de corrosão em função do tempo de exposição sugere que a formação dos sulfatos e cloretos básicos de cobre, ou seja, o crescimento da patina, é um processo controlado por difusão catiónica dos iões Cu^{2+} gerados na interface cobre/óxido de cobre. Embora a difusão destes iões não constitua um constrangimento nas primeiras etapas do processo de formação de patina, durante as quais as superfícies de cobre são muito mais susceptíveis às espécies atmosféricas, com o aumento da espessura do filme verifica-se um decréscimo acentuado no fluxo dos iões

cobre e, concomitantemente, um decréscimo na velocidade de formação da patina, passando a difusão catiónica a controlar o seu crescimento. Sendo assim, a obtenção de patinas de espessura apreciável sugere que elas possuem uma densidade elevada de defeitos e muitos veios, que facilitam o transporte de iões de e para o substrato de cobre, o que é consistente com os resultados de estudos metalográficos [163].

Mattsson e Holm [160] resumiam os resultados dos seus trabalhos e os de outros autores dando velocidades médias típicas de corrosão para o cobre de:

- $\sim 0,5 \mu\text{m} / \text{ano}$ em atmosferas rurais;
- $\sim 1,0 \mu\text{m} / \text{ano}$ em atmosferas marítimas;
- $1,0\text{-}2,0 \mu\text{m} / \text{ano}$ em atmosferas urbanas;
- $< 2,5 \mu\text{m} / \text{ano}$ em atmosferas industriais.

Rice et al. [142,174] e Feliu e Morcillo [169,175] mostraram que o cobre se corrói de forma significativamente mais rápida à intempérie do que sob abrigo, como resultado, quer da redução da ocorrência de humidades elevadas, quer da redução dos níveis de poluentes presentes. Outros estudos [143,176,177] mostraram haver uma relação directa entre a orientação das superfícies metálicas e a acção da água da chuva, dado que as velocidades de corrosão de amostras colocadas em posição horizontal ou oblíqua são, praticamente, sempre superiores às encontradas para aquelas colocadas em posição vertical, pelo menos nos primeiros tempos de exposição. Feliu e Morcillo [176] justificam tal efeito através da modificação do regime de transporte dos contaminantes, do tempo de humedecimento, da acumulação de pó e da acção da lavagem das substâncias corrosivas que se acumulam nas superfícies entre os períodos de ocorrência de chuvas, entre outros.

A informação existente sobre a acção da temperatura é muito escassa e sugere que esta variável não deve ser um factor relevante na corrosão atmosférica do cobre [168]. Como

mostram González et al. [178], o seu efeito é, em geral, muito inferior ao desempenhado por outros factores de corrosão como, por exemplo, a humidade relativa: se, por um lado, um aumento da temperatura tende a acelerar a cinética, por outro, diminui a solubilidade do oxigénio e a humidade relativa (quer dizer, o tempo de humedecimento). A consequência é que, com frequência, as medidas de corrosão do cobre parecem ser praticamente independentes da temperatura.

2.2 Alumínio

Embora a peça de alumínio mais antiga de que se tem conhecimento date do ano de 1856, só no início do século XX é que este material começou a ser aproveitado na indústria [179]. Actualmente, é considerado o metal não ferroso mais amplamente utilizado, sendo corrente o seu emprego na fabricação de estátuas e nas mais variadas indústrias, como sejam a de construção civil, aeroespacial, naval, eléctrica e automóvel, entre outras.

O comportamento corrosivo do alumínio em atmosferas naturais foi alvo de alguma atenção no passado [180,181] mas, mais recentemente, os estudos têm-se centrado predominantemente na avaliação da resistência à corrosão sob tensão e em aplicações especiais [182,183]. Contudo, apesar da escassez de dados na literatura sobre o comportamento do alumínio em exposição à intempérie, ele é unanimemente considerado um dos metais mais resistentes à corrosão atmosférica.

Esta elevada resistência do alumínio e das suas ligas a atmosferas moderadamente corrosivas é explicada pela rápida formação, na sua superfície, de um filme de óxido de alumínio amorfo, Al_2O_3 , que o protege da acção agressiva do meio [146,179,184]. De facto, embora o alumínio nu, sem protecção deste filme, apresente uma elevada reactividade

química como consequência do seu elevado potencial de dissolução nos diferentes meios, quando é exposto à atmosfera cobre-se espontaneamente com uma fina película transparente, aderente e compacta do referido óxido, que lhe modifica substancialmente o comportamento, permitindo-lhe actuar, nas aplicações industriais, como um metal mais nobre do que é efectivamente. Segundo Foley [185], este papel essencial do filme de óxido foi mencionado, pela primeira vez, em 1920 [186].

Na atmosfera, a camada natural de óxido, é composta por duas partes [187,188]: uma inferior, sem poros, formada por óxido de alumínio amorfo, e uma superior também amorfa mas porosa, que apresenta alguns componentes cristalinos. Segundo Capoun e Cepero [188] o crescimento do filme, cuja espessura depende da temperatura e da humidade relativa [184], explica-se pelo transporte dos iões Al^{3+} através da parte não porosa, em cuja superfície se combinam com o O_2 até se alcançar um determinado valor de espessura, a partir do qual esta parte da camada passa a ter uma permeabilidade muito pequena, tanto para os iões Al^{3+} , como para os electrões. Durante este processo, a parte porosa cresce a uma velocidade que diminui com a espessura, e a parte não porosa apenas é regenerada na interfase metal / camada não porosa.

A natureza amorfa dos produtos de corrosão do alumínio tem sido confirmada por estudos de difracção de raios X [189], acreditando-se, como refere Godard [184], que o filme de óxido de alumínio nas superfícies expostas possa existir em diferentes graus de hidratação ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), dependendo das condições de exposição, em especial da humidade relativa e da temperatura.

Devido à forte tendência do alumínio à passivação, a sua corrosão é, habitualmente, do tipo localizado, devendo-se à formação e desenvolvimento de múltiplas picadas - corrosão por picadas [185,190,191] - que se repartem irregularmente por toda a superfície metálica,

deixando entre si extensas áreas do metal intacto, mesmo após muitos anos de exposição. Estas picadas, de forma muito variada, embora a sua "boca" tenda a ser grosseiramente circular e a sua cavidade rugosamente hemisférica [184], apresentam uma distribuição estatística de tamanhos, que vão desde as picadas levemente visíveis até às muito profundas. Do ponto de vista prático, estas últimas, embora presentes em menor número, são mais prejudiciais pois podem originar uma diminuição significativa da resistência mecânica do material e a perfuração de chapas metálicas em tempos, por vezes, relativamente curtos.

A partir do estudo morfológico das camadas de produtos de corrosão com microscopia electrónica de varrimento, Bastidas et al. [189] verificaram que a localização das picadas, nas superfícies de alumínio, é habitualmente indicada pelo aparecimento de montículos salinos no filme de óxido superficial. Segundo os autores, o aparecimento das picadas sob esses montículos deve-se à deficiência de O_2 não garantir a manutenção da passividade, pelo que se originam áreas ou inclusões de potencial diferente do resto do material e, conseqüentemente, o seu ataque local. As micrografias revelam ainda a presença de um retículo de fissuras no filme protector, que se auto-regenera e se admite ter origem nas tensões geradas pelo óxido em crescimento, dado o seu volume ser 1,28 vezes [179] superior ao do alumínio consumido para o produzir. Contudo, apesar da sua presença, afirmam que o ataque do metal se deve exclusivamente à proliferação e ao aumento da profundidade das picadas geradas, já que, quer o fundo quer as paredes das fissuras, se encontram protegidas.

Dada a natureza localizada do ataque atmosférico do alumínio, é mais conveniente avaliar a resistência à corrosão deste metal em termos da profundidade máxima alcançada pelas picadas e das variações nas propriedades mecânicas, do que em termos da perda de peso, deixando de ter sentido o conceito de penetração média da corrosão.

Feliu e Morcillo [168] referem que, de acordo com Budov [192], dos dois factores extremos que governam principalmente a velocidade de corrosão do alumínio na atmosfera - duração do tempo de humedecimento da superfície metálica e concentração das substâncias corrosivas na atmosfera - é a composição da mesma no local de exposição o mais importante. Resultados de várias investigações realizadas em diferentes países [180,181,193] têm confirmado esta conclusão, evidenciando que a corrosão do alumínio aumenta com a quantidade total de poluição atmosférica, não obstante a morfologia do ataque pouco variar com os contaminantes [189]. Berukshtis e Klark [194], na Rússia, citados por Feliu et al. [168], encontraram que a corrosão deste metal podia ser até cerca de 72 vezes maior em condições de contaminação.

Dos contaminantes presentes na atmosfera os mais corrosivos para o alumínio são o dióxido de enxofre, SO_2 , em atmosferas urbanas e industriais, que resulta da queima de combustíveis, e o ião cloreto, Cl^- , em atmosferas marítimas, que os ventos arrastam do mar.

Vários investigadores [134,171,188,195] têm salientado que o alumínio de elevada pureza, apresenta uma afinidade muito baixa pelo SO_2 , provavelmente como resultado da natureza anfotérica da camada natural de óxido que reveste a sua superfície, e que a quantidade adsorvida depende do valor da humidade relativa, aumentando com esta. Segundo Feliu e Morcillo [168], o SO_2 adsorvido no filme de humidade oxida-se, formando ácido sulfúrico que, tendo intensa acção corrosiva, origina a destruição local do filme de óxido presente no alumínio, com o resultante aumento do ataque local do metal. As velocidades consideravelmente superiores registadas em ambientes industriais, em comparação com as encontradas nas outras atmosferas, é interpretada como o resultado da presença conjunta do SO_2 e de partículas sólidas que se depositam na superfície [196-198]. Estas partículas, principalmente poeiras de carvão, devido ao seu grande poder de adsorção, aumentam a quantidade de humidade e de SO_2 na superfície, ao mesmo tempo que dificultam o acesso do

oxigénio do ar, o agente passivador, e originam rupturas na camada de passivação. Na Suécia, Mattsson et al. [180] verificaram que numa localidade industrial de acção muito severa, o alumínio não apresentava um ataque por picadas mas um ataque uniforme, resultante da elevada contaminação por poeiras de óxido de ferro existente nessa localidade. Carter [193] demonstrou que, mesmo entre atmosferas industriais, o ataque por picadas aumentava com o aumento do grau de poluição em SO_2 .

Em atmosferas marítimas a corrosão por picadas deve-se essencialmente à presença de cloreto de sódio, que se deposita nas superfícies em exposição sob a forma de minúsculas partículas, que condicionam um ataque mais localizado. Os iões cloreto adsorvidos tendem a deslocar o O_2 atmosférico da superfície, donde resulta a ruptura da integridade do filme protector e, como tal, a aceleração da reacção anódica nesses locais. Apesar da escassez de investigações realizadas com a finalidade de se estabelecerem relações entre a corrosão do alumínio e a concentração de cloretos na atmosfera, os resultados de alguns ensaios de campo [199,200] parecem indicar um agravamento da corrosão deste metal à medida que diminui a distância das superfícies expostas em relação ao mar. Contudo, como salientam Duncan et al. [201], devido ao efeito da poluição industrial, muitas vezes não se verifica uma relação clara entre a distância e a velocidade de corrosão. Beruskstis e Klark [194], citados por Feliu et al. [168], mostraram que a corrosão deste metal podia aumentar até 22 vezes quando se passava de uma atmosfera rural para um ambiente marítimo.

Embora os resultados de testes de exposição atmosférica de longa duração [202] tenham revelado que a corrosão do alumínio, sob o efeito combinado dos contaminantes atmosféricos SO_2 e Cl^- , é muito superior à verificada quando o ataque se deve à acção exclusiva de um deles, os resultados de testes laboratoriais conduzidos por González e Bastidas [172], não revelam a aditividade esperada dos efeitos agressivos destes poluentes. Para estes investigadores, a diferença radica inteiramente na natureza distinta de ambos os

tipos de ensaio, o que corrobora a ideia de que os testes laboratoriais, embora fornecendo informação útil de natureza comparativa, não são adequados para prever o comportamento real de exposições à intempérie.

No que respeita ao efeito da variável tempo na velocidade de corrosão do alumínio exposto à intempérie, expressa em termos de perda de peso por unidade de superfície, praticamente todos os investigadores [169,193,203] concordam em afirmar que a corrosão deste metal evolui de forma praticamente linear com o tempo de exposição. Assim, numa lei exponencial do tipo

$$C = A \cdot t^n$$

em que C é a perda de peso total originada pela corrosão (g m^{-2}), t o tempo de exposição (anos), A uma constante de proporcionalidade que corresponde à perda de peso no primeiro ano e n o expoente da perda de peso, o expoente será aproximadamente igual à unidade [173].

Contudo, Dean e Anthony [181], num trabalho que data de 1988, encontraram expoentes significativamente menores que um, indicativos da tendência do processo de corrosão decrescer no tempo. Para estes autores, as perdas de peso não são lineares com o tempo de exposição, o que resulta dos crescentes comprimentos de difusão e da presença do filme de produtos de corrosão.

Quanto à velocidade de penetração das picadas, ela decresce com o tempo de exposição, amortizando-se rapidamente e adaptando-se a equações semi-logarítmicas [123,168,173,203] do tipo

$$P = a + b \log t$$

onde **P** representa a profundidade da picada mais profunda (μm), **t** o tempo de exposição (anos) e **a** e **b** são constantes. Isto é demonstrado pelos resultados dos primeiros seis anos de ensaios de corrosão atmosférica de longa duração, realizados por Carter [193], que mostram que a profundidade das picadas aumenta inicialmente mas que, após o primeiro ano de exposição, ocorre uma redução notável na velocidade, tanto em atmosferas rurais como nas marítimas e industriais, atingindo a profundidade máxima das picadas, ao fim do primeiro ano, frequentemente 80% do valor alcançado após seis anos [204].

Investigações conduzidas nos Estados Unidos por Ailor [199,200] e por McGeary et al. [205], confirmaram, amplamente, os resultados obtidos por Carter em Inglaterra e mostraram que o ataque do alumínio nas localidades industriais estudadas, era inferior ao verificado, durante o mesmo período de tempo, nas atmosferas inglesas. Este facto demonstrou a maior agressividade destas últimas para o alumínio.

Segundo Mattsson e Lindgren [180] a profundidade máxima das picadas, após dez anos de exposição, geralmente decresce na seguinte ordem, em função da natureza da atmosfera:

- atmosfera industrial, 100 a 210 μm ;
- atmosfera urbana-marítima, 80 a 170 μm ;
- atmosfera marítima, 80 a 110 μm ;
- atmosfera rural, 60 a 80 μm .

Podemos então dizer que os ambientes industriais são, em geral, mais agressivos para o alumínio que os marítimos, embora a agressividade dependa do grau de poluição dos primeiros e da salinidade dos últimos.

A tendência da velocidade de corrosão do alumínio decrescer significativamente ao fim de determinado tempo de exposição, dependente da corrosividade da atmosfera na qual se

encontra exposto, é referida na literatura como efeito auto-limitativo e resulta, provavelmente, como já referimos, da formação do óxido de alumínio protector na superfície em exposição. Como Feliu e Morcillo [168] referem, não obstante a velocidade global da corrosão indicada por medidas de perda de peso, evoluir de modo quase linear com o tempo, compreende-se que a profundidade das picadas não se modifique ao mesmo ritmo, já que, simultaneamente, estas podem crescer em diâmetro e em número.

Para Dix e Mears [206], citados por Walton et al. [207], o método recomendado para a avaliação dos efeitos da exposição em ligas de alumínio é o que se baseia nas variações das propriedades mecânicas. A este respeito, os resultados de testes mecânicos [180,181,193,199,205] desenvolvidos num período até dez anos de exposição, têm revelado que em atmosferas rurais e marítimas não ocorre deterioração significativa das superfícies de alumínio, e que nas atmosferas industriais, embora se verifique uma ligeira alteração no valor, quer da resistência à tracção, quer da elongação, esta variação é ainda pouco significativa do ponto de vista prático. Os referidos resultados também evidenciam o decréscimo da velocidade de corrosão com a duração da exposição, embora este seja muito menos acentuado do que o verificado a partir de medidas da profundidade do ataque [207].

Exames visuais de amostras de alumínio expostas à intempérie [181,205], revelam que o aspecto metálico da superfície desaparece gradualmente à medida que se desenvolve o filme de produtos de corrosão, e que a tonalidade que este adquire depende da atmosfera na qual a superfície se encontra exposta. Em atmosferas rurais, pouco contaminadas e afastadas do mar, as superfícies retêm parte do brilho metálico, mesmo em exposições de longa duração, enquanto que em ambientes marítimos os produtos de corrosão são brancos ou cinza foscos. Em ambientes industriais, o envelhecimento das superfícies prossegue mais rapidamente e elas adquirem, passados poucos anos, uma cor cinzenta escura resultante da adsorção de partículas sólidas, principalmente partículas de carbono. Em atmosferas urbanas-marítimas os

produtos apresentam-se cinzentos, mas mais brilhantes devido ao menor conteúdo dessas partículas, cuja fonte se acredita ser a fuligem e a cinza resultantes das abundantes fontes de combustão, frequentemente existentes nessas áreas. Segundo Walton et al. [207], as superfícies verticais perdem o seu aspecto metálico mais lentamente que as superfícies inclinadas, uma vez que nestas a deposição se encontra mais favorecida.

Os factores climáticos que influenciam a velocidade inicial do ataque por picadas, podem também ter um efeito muito marcado na profundidade daquelas, mesmo depois de longos períodos de exposição. Esta conclusão, é apoiada pelo trabalho de Carter et al. [204], que verificaram que os resultados dos testes de exposição à intempérie dependiam da altura do ano em que eram iniciados. De facto, embora as perdas de peso registadas tenham sido sensivelmente iguais nos testes iniciados no Verão e no Inverno, a profundidade das picadas variou significativamente, sendo superior nas amostras expostas no Inverno. O menor valor da temperatura média e a humidade relativa mais elevada no Inverno, durante as primeiras semanas ou meses de exposição, que resultam numa secagem mais lenta das superfícies expostas, parecem estar na origem dos resultados encontrados.

Paralelamente, quando os ensaios de exposição atmosférica são iniciados no Inverno, há uma maior probabilidade de se formar um pequeno número de picadas profundas. Nas amostras expostas no Verão forma-se um número comparativamente maior de picadas de menor profundidade. A protecção electroquímica de áreas vizinhas (áreas catódicas) muito pequenas em torno das picadas (áreas anódicas) formadas no Verão, comparativamente ao tamanho das mesmas nas superfícies expostas inicialmente no Inverno, parece ser o factor responsável por tal resultado [204].

Quanto ao efeito da orientação de cada uma das faces da superfície metálica, verifica-se que a profundidade das picadas adquire um valor diferente, sendo menor na face superior,

virada para o céu, do que na inferior, virada para o solo [193,199,200,204,208]. Isto deve-se ao facto destas últimas reterem um filme de humidade durante um maior período de tempo e não estarem sujeitas a lavagem periódica, o que reflecte uma maior acumulação dos agentes atmosféricos corrosivos sobre o material. Contudo, os resultados dos testes conduzidos por Dean e Anthony [181] revelam que em atmosferas industriais-severas e urbanas-industriais o ataque é maior na face superior, referindo os autores que esta diferença de comportamento provavelmente está relacionada com o efeito agravado das partículas que se depositam nas superfícies e/ou com o facto de terem usado um ângulo de exposição de 45° e não de 30°.

Na exposição do alumínio sob abrigo observa-se, como refere Morcillo et al. [169], um comportamento muito singular: até dois anos de exposição a velocidade de corrosão à intempérie é superior à registada sob abrigo mas, após este período de tempo, ocorre uma inversão na ordem de importância das perdas por corrosão, passando estas a assumir maior relevância em exposições sob abrigo. Este resultado evidencia o quão perigoso pode resultar a exposição do alumínio em lugares semicobertos durante largos períodos de tempo. Por outro lado, Feliu et al. [176] verificaram que as perdas de peso em superfícies abrigadas eram sensivelmente maiores na face superior das mesmas, um resultado não esperado que se opõe ao registado em exposições à intempérie, para o qual não adiantaram qualquer explicação.

Quanto ao efeito da humidade na corrosão das superfícies de alumínio em exposição, ele é pouco significativo em atmosferas puras, mas em atmosferas contaminadas intervém, como já referimos, de forma decisiva no processo corrosivo [182]. González et al. [172] referem que humidades relativas de 70 a 90 % parecem resultar mais agressivas para o alumínio que atmosferas saturadas. Isto ocorre, possivelmente, devido à formação ou progressão das picadas ser mais fácil com filmes de humidade adsorvida mais finos que os formados a humidades relativas de 100 %.

3. Parte experimental

Como anteriormente referimos, os produtos de corrosão formados à superfície dos materiais metálicos expostos à atmosfera, dependem de um grande número de factores que não actuam, na sua maioria, independentemente uns dos outros [123,195,197,209]. Além da natureza química e estrutura do metal, e das condições climáticas e de poluição das atmosferas a que se encontram expostos, também as condições de exposição tais como o ângulo e direcção, a elevação das superfícies e a altura do ano em que se iniciam os ensaios, podem afectar a extensão do fenómeno da corrosão.

Por outro lado, dado que na atmosfera a corrosão é um fenómeno relativamente lento, os ensaios de corrosão atmosférica decorrem, em geral, por períodos de exposição elevados, durante os quais as condições corrosivas, que não estão sobre controle do investigador, podem variar.

Como resultado, desde há muito tempo é reconhecido que o planeamento prévio dos ensaios de campo é uma etapa fundamental em todas as investigações sobre corrosão atmosférica [210,211].

Neste trabalho, o objectivo principal é, como já referimos, a análise de superfícies de cobre e de alumínio corroídas, expostas em três atmosferas portuguesas de corrosividade diferente, após um, dois, três e quatro anos de exposição. Como os ensaios de exposição natural foram realizados pelo grupo de investigadores portugueses que colaboram no projecto MICAT [140], apresentamos, em continuação, e antes de procedermos à descrição das técnicas de análise de superfícies que utilizámos para a identificação dos produtos de corrosão, a metodologia de investigação seguida nos ensaios, que foi a acordada pelos países participantes no referido projecto [138]. Isto, porque este conhecimento é fundamental para a

correcta interpretação dos resultados obtidos com os produtos de corrosão formados na superfície dos provetes recolhidos após exposição atmosférica.

3.1 Ensaio de exposição atmosférica

3.1.1 Materiais estudados

Os materiais investigados são o cobre e o alumínio, dois metais de amplo uso industrial, muito resistentes e frequentemente expostos a ambientes naturais sem nenhuma protecção adicional.

Os provetes de ensaio foram preparados a partir de chapas desses materiais, adquiridas no mercado nacional com as seguintes características:

- cobre recozido com 99% de pureza no mínimo;
- alumínio brando com 99,5% de pureza no mínimo.

No quadro 4.1 indicamos a composição química [212], expressa em percentagem, dos dois materiais estudados. Tal composição está de acordo com o fixado pela norma ISO 9223 [213] que define a natureza dos metais a usar na avaliação das categorias de corrosividade das atmosferas.

Metal	Composição (%)				
	Cu	Al	Fe	Ti	Zn
Cobre	99,970	-	-	-	-
Alumínio	0,005	99,50	0,370	0,110	0,006

Quadro 4.1 - Composição química dos metais estudados, segundo ref. [212].

3.1.2 Estações de Ensaio

Os provetes utilizados na investigação foram submetidos, pelo grupo português do projecto MICAT [140], a ensaio não acelerado de corrosão atmosférica em três estações de ensaio portuguesas - Leixões, Sines e Pego, concelho de Abrantes - que correspondem a três atmosferas naturais de diferentes condições atmosféricas (meteorológicas e químicas). Estas estações de ensaio são as três estações com que Portugal participou no projecto MICAT e os ensaios seguiram a metodologia proposta pela ISO 8565 [214].

A localização geográfica das estações de ensaio atmosférico é mostrada na figura 4.1. A estação de Leixões situa-se próximo do mar e está sujeita a ventos vindos deste que, conseqüentemente, arrastam aerossóis com partículas ricas nos componentes da água do mar (e.g. cloretos, iodetos, carbonatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos). Situa-se nas instalações da Refinaria de Leça da Palmeira e está também relativamente próxima da cidade do Porto, área de grande actividade industrial com conseqüente poluição. Assim, denominamos esta estação de marítima-industrial. A estação de ensaio de Sines situa-se junto à orla marítima ($\cong 200$ m), na costa Atlântica; embora a sua atmosfera também esteja poluída com SO_2 , proveniente das actividades portuárias e industriais vizinhas, ela regista uma taxa de deposição de ião cloreto muito elevada, podendo considerar-se marítima-severa. Por sua vez, a estação de Pego situa-se no interior centro de Portugal, numa zona até há pouco de pequena actividade industrial (concelho de Abrantes). Dado o nível relativamente baixo de impurezas corrosivas e de sal contido no ar sob a forma de cloreto, durante a realização da exposição das superfícies metálicas, esta estação foi considerada rural.

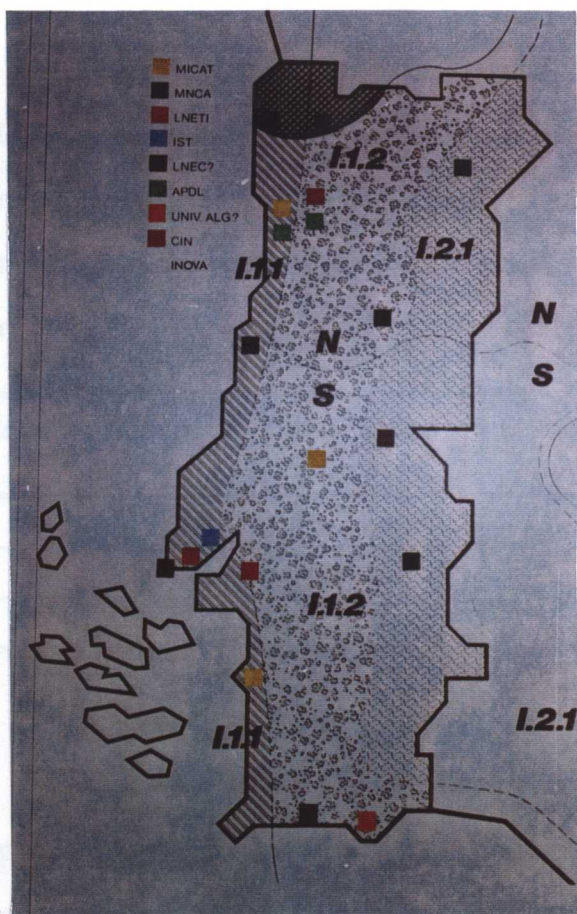


Figura 4.1 - Mapa de Portugal. Localização geográfica das estações de ensaio atmosféricas (gentilmente cedido pela Dr^a Elisabete Almeida).

No quadro 4.2 pormenorizamos, para as referidas estações de ensaio, os principais parâmetros climáticos e de contaminação, que se relacionam directamente com o processo de corrosão e são utilizados pela Organização Internacional de Normalização (ISO) para classificar as atmosferas: tempo de humedecimento e taxas de deposição de dióxido de enxofre e de ião cloreto.

Estação de ensaio	Tempo de humedecimento / h	Cl ⁻ / (mg m ⁻² d ⁻¹)	SO ₂ / (mg m ⁻² d ⁻¹)
Leixões	2860	97,6	69,2
Sines	4458	203,1	27,0
Pego	3212	6,0	7,9

Quadro 4.2 - Condições ambientais médias das estações de ensaio portuguesas da rede MICAT, segundo ref.[215].

De acordo com os parâmetros climatológicos e de contaminação acima referidos, a ISO estabelece cinco categorias de corrosividade atmosférica [213]. No quadro 4.3 listamos, para as estações de ensaio em estudo, algumas das suas características e referimos as respectivas categorias de corrosividade, segundo a ISO [141], avaliadas, como já referimos, a partir de parâmetros climatológicos e de poluição.

Estação de Ensaio	Local [216] Latitude / Longitude	Classificação climática de Köppen [217]	Categoria de corrosividade atmosférica [141]
Leixões	41°11'N 8°39'W	Csb	C4 (corrosividade elevada)
Sines	37°56'N 8°52'W	Csb	C4 (corrosividade elevada)
Pego	39°27'N 8°9'W	Csa	C3 (corrosividade média)

Quadro 4.3 - *Algumas características das estações de ensaio.*

As amostras dos metais, com as dimensões 150 mm × 100 mm × 1 mm, foram expostas à intempérie, pela mesma equipa, fixadas por meio de isoladores cerâmicos interligados com parafusos metálicos, em suportes convencionais de aço perfurado pintado, de acordo com as prescrições da ISO 8565 [214].

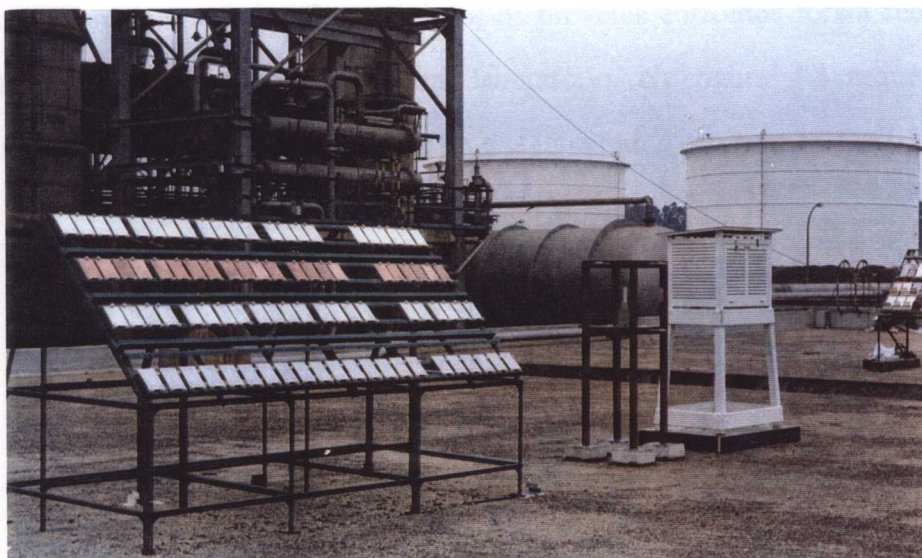


Figura 4.2 - *Aspecto de uma estação de ensaio - Leixões (gentilmente cedida pela Dr^a Elisabete Almeida).*

Durante a exposição os provetes foram colocados em posição oblíqua, a um ângulo de inclinação de 45° com respeito à horizontal e orientados aos ventos dominantes.

A identificação dos provetes metálicos em cada estação foi realizada pela equipa portuguesa do projecto MICAT [140] antes de se iniciar a exposição. O sistema de marcação que foi utilizado consistiu na perfuração da superfície dos provetes, de acordo com uma chave de codificação pré-estabelecida.

3.1.3 Períodos de exposição

Os ensaios de exposição à intempérie dos provetes de cobre e alumínio nas estações de Pego, Sines e Leixões foram iniciados pela equipa do estudo MICAT [140] em Portugal, no ano de 1989. A duração global dos ensaios foi de quatro anos e os provetes foram expostos por um, dois, três e quatro anos, de acordo com o planeamento pré-estabelecido. Após estes diferentes períodos de exposição, os provetes corroídos foram recolhidos, pela mesma equipa, para posterior análise em laboratório. Na figura 4.3 esquematizamos a sequência de exposição acordada pelos países que integram o projecto MICAT [138].

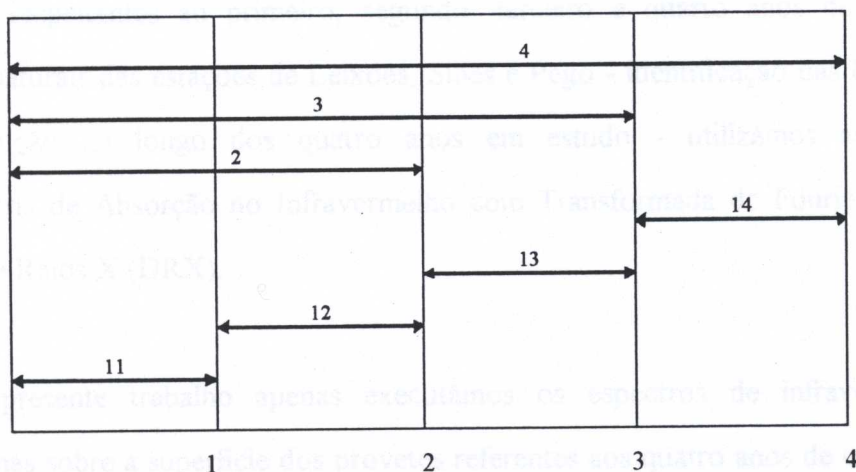


Figura 4.3 - Diagrama da sequência de exposição por estação.

No presente estudo, em relação ao primeiro ano de exposição, utilizámos, para análise dos produtos de corrosão, o provete correspondente à primeira série de exposição (proвете 11: tempo de exposição - um ano; série - primeira), cuja montagem decorreu no ano de 1989. Todos os outros provetes analisados são apenas designados pelo correspondente tempo de exposição (e.g. série 4). No quadro 4.4 apresentamos o calendário de exposição dos provetes cujos produtos de corrosão pretendemos identificar.

Série	Ano de		Tempo de exposição
	Montagem	Levantamento	
11	1989	1990	1 ano
2	1989	1991	2 anos
3	1989	1992	3 anos
4	1989	1993	4 anos

Quadro 4.4 - *Calendário e períodos de exposição por estação dos provetes a investigar.*

3.2 Técnicas utilizadas na identificação dos produtos de corrosão

Na caracterização química da camada de produtos de corrosão dos provetes de cobre e alumínio, respeitantes ao primeiro, segundo, terceiro e quarto anos de exposição às atmosferas naturais das estações de Leixões, Sines e Pego - identificação das fases presentes e sua evolução ao longo dos quatro anos em estudo - utilizámos as técnicas de Espectrometria de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e de Difracção de Raios X (DRX).

No presente trabalho apenas executámos os espectros de infravermelho e os difractogramas sobre a superfície dos provetes referentes aos quatro anos de exposição, quer do cobre, quer do alumínio, uma vez que para os primeiros três períodos de exposição os

mesmos foram obtidos pela equipa responsável pelo projecto MICAT [140] no nosso país, no ano em que procederam à recolha dos provetes nas estações de ensaio. Contudo, participámos activamente no tratamento e interpretação global dos resultados para a totalidade das amostras relativas aos provetes de ensaio recolhidos por essa equipa nas estações de Leixões, Sines e Pego ao fim dos diferentes períodos de exposição.

3.2.1 Espectrometria de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

3.2.1.1 Equipamento

Os fundamentos científicos e técnicas operacionais da espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) encontram-se bem documentadas na literatura científica (e.g. [218-224]).

No presente trabalho, para a obtenção dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão sólidos depositados nas superfícies dos provetes de cobre e alumínio expostos quatro anos na atmosfera, utilizámos um espectrómetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Mattson, modelo Galaxy Systems 6030, instalado em condições optimizadas de operacionalidade.

Este equipamento, o mesmo que foi utilizado pela equipa do projecto MICAT em Portugal, na aquisição dos espectros de absorção das amostras referentes aos primeiros três anos de exposição, dispõe de um divisor de feixe de iodeto de cézio (CsI) e está equipado com um detector térmico, piroeléctrico, de sulfato de triglicina deuterado (DTGS). Esta aparelhagem dá uma boa resposta entre 5 000 e 200 cm^{-1} , permitindo assim obter as bandas

características dos principais grupos inorgânicos, úteis para a identificação dos produtos de corrosão que nos propomos estudar. O quadro 4.5 apresenta as características deste espectrómetro.

Designação	Valores / Tipo
Gama espectral	5 000 - 200 cm^{-1}
Divisor de feixe	CsI
Detector de sinal	DTGS
Resolução	0,5 - 1,6 cm^{-1}

Quadro 4.5 - Características do equipamento FTIR, modelo Galaxy Systems 6030, da Mattson.

Na aquisição e tratamento dos espectros utilizámos um microprocessador "IBM System" modelo 55 SX, com "software" FTIR/FIRST. O registo dos espectros foi realizado num traçador de gráficos com saída para o microcomputador.

3.2.1.2 Preparação das amostras

As amostras sólidas, sejam cristalinas ou amorfas, quando colocadas directamente no feixe de infravermelho, habitualmente, ou absorvem muito fortemente ou difundem a radiação em lugar de a absorverem. No presente trabalho, com vista a obtermos espectros de absorção de boa qualidade, que traduzissem tão fielmente quanto possível o conteúdo físico-químico dos produtos de corrosão a estudar, efectuámos os espectros das amostras desses produtos sobre os pós, usando a técnica de formação de pastilhas de brometo de potássio (KBr), uma substância cujas bandas espectrais não interferem com as dos produtos em estudo.

Para prepararmos cada uma das pastilhas, começámos por obter a amostra a analisar raspando a película externa do provete com uma fina espátula de natureza inerte. Em seguida,

misturámos uma quantidade muito pequena da amostra sólida finamente pulverizada, com brometo de potássio em pó de qualidade espectroscópica e procedemos à sua homogeneização num almofariz de ágata. A mistura obtida foi posteriormente compactada em pastilhas de 13 mm de diâmetro, num pastilhador SPECAC, sob uma pressão de aproximadamente nove toneladas, durante cerca de três minutos. Nesta operação utilizámos uma prensa manual da SPECAC, e como não era nosso propósito fazer um estudo quantitativo, as pastilhas não foram pesadas em relação ao seu conteúdo em amostra; contudo, tivemos o cuidado de usar amostras o mais idênticas possível no que se refere a quantidades relativas.

Os espectros obtidos com os produtos de corrosão sólidos formados após um, dois e três anos de exposição, foram também obtidos sobre os pós raspados das superfícies corroídas, usando a técnica descrita.

3.2.1.3 Metodologia

Tivemos a máxima atenção em garantir boa reprodutibilidade e para tal, antes de procedermos ao varrimento dos espectros das amostras de quatro anos, procedemos cuidadosamente à calibração do espectrómetro utilizando, como absorvedor calibrante, um filme de poliestireno, cujo espectro é bem conhecido e preciso à temperatura ambiente [225].

Após esta operação de calibração do espectrómetro, montámos a pastilha de KBr de uma das amostras recém preparada como descrito no ponto anterior, no porta amostras que foi depois colocado no percurso do feixe de infravermelho do espectrómetro FTIR. A seguir, procedemos ao varrimento do espectro, à temperatura ambiente, usando o equipamento atrás referido na região espectral entre 4 000 e 200 cm^{-1} .

Este procedimento foi repetido para todas as amostras a analisar e os espectros de infravermelho, à medida que iam sendo obtidos, foram acumulados na memória do microcomputador para posterior tratamento. De referir que antes da aquisição de cada espectro de absorção, procedemos ao varrimento do espectro do fundo, gerado nas mesmas condições de operacionalidade do equipamento, mas sem a amostra estar presente.

Dado que também era nosso propósito um estudo comparativo dos espectros de absorção dos produtos de corrosão de quatro anos, do cobre e do alumínio, com os obtidos pelo grupo português do projecto MICAT [140] para os períodos de exposição de um, dois e três anos em cada uma das estações, os espectros foram obtidos nas mesmas condições experimentais, que apresentamos no quadro 4.6.

Resolução	8 cm ⁻¹
Nº de varrimentos da amostra	16
Nº de varrimentos do fundo	16
Gama espectral	IVM*
Nº de onda inicial	200 cm ⁻¹
Nº de onda final	4 000 cm ⁻¹

* IVM - Infravermelho médio

Quadro 4.6 - *Condições de operacionalidade do espectrómetro FTIR, modelo Galaxy Systems 6030, da Mattson.*

Após obtermos os espectros de absorção dos produtos de corrosão das amostras metálicas expostas quatro anos, procedemos ao tratamento da totalidade dos espectros resultantes dos quatro períodos de exposição, que se encontravam armazenados no computador, e ao seu registo. Este tratamento consistiu na escolha da escala de transmitância mais apropriada, no registo da posição das principais bandas de absorção identificadas pelo seu número de onda ($\bar{\nu}$), em cm⁻¹, de acordo com as recomendações da Royal Society [226] e na identificação dos espectros que obedeceu à chave M / YYS, em que S representa o

tempo de exposição (um, dois, três e quatro anos), Y, o metal técnico (Cu, Al), X, a inicial da estação (L - Leixões; S - Sines; P - Pego) e M o Projecto MICAT. Dado tratar-se de um estudo qualitativo, não registámos as intensidades de absorção.

Finalmente, sobrepusémos, num mesmo registo e para cada material exposto, os espectros de absorção dos produtos de corrosão formados após um, dois, três e quatro anos de exposição em cada uma das atmosferas: Leixões (ambiente marítimo-industrial), Sines (ambiente marítimo-severo) e Pego (ambiente rural).

De referir que antes de procedermos à análise dos espectros de absorção obtidos com os produtos de corrosão formados sobre os dois metais, após exposição nas três estações de ensaio durante os diferentes tempos de exposição, realizámos uma pesquisa bibliográfica sobre as bandas de absorção no infravermelho dos principais produtos de corrosão do cobre e do alumínio formados nos três tipos de atmosferas envolvidas no presente estudo: marinha-industrial, marinha e rural. A informação resultante de tal pesquisa é apresentada no ponto 3.3 do presente capítulo.

3.2.2 Difraccção de Raios X (DRX)

3.2.2.1 Equipamento

Tal como para a espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, também os princípios científicos e técnicas operacionais da difracção de raios X (DRX) se encontram bem documentados na literatura científica (e.g. [221,227-231]).

Para o presente estudo, trabalhámos com um difractómetro da marca Rigaku Geigerflex, modelo D/MAX IIC, equipado com um monocromador de cristal curvo de grafite e uma fonte de cobalto, instalado em muito boas condições de operacionalidade. Na aquisição e tratamento dos difractogramas utilizámos um microprocessador Rigaku, com "software" Rigaku (Casio). O registo dos mesmos foi realizado num registador Rigaku ligado ao microcomputador.

Para análise e interpretação dos difractogramas tivemos acesso, além da literatura acima citada, aos padrões de difracção dados nos ficheiros da JCPDS Powder Diffraction File [232,233] indispensáveis a uma análise por esta técnica.

3.2.2.2 Preparação das amostras

Todos os difractogramas dos produtos de corrosão do cobre e do alumínio formados nas atmosferas de Leixões, Sines e Pego foram obtidos directamente por varrimento das superfícies metálicas em estudo.

3.2.2.3 Metodologia

Para obtermos os difractogramas dos produtos de corrosão do cobre e do alumínio formados após quatro anos de exposição nas atmosferas de Leixões, Sines e Pego, submetemos a superfície superior dos provetes metálicos à radiação $K\alpha$ do cobalto, de comprimento de onda $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ [221], produzida por uma ampola de foco largo e monocromatizada por um cristal curvo de grafite.

Os difractogramas foram todos realizados à temperatura ambiente, operando o equipamento a 45 kV - 20 mA e as amostras varridas a uma velocidade de 2° min^{-1} entre 5° e 105° . À medida que os mesmos iam sendo obtidos foram acumulados na memória do microcomputador para posterior tratamento e registo. O quadro 4.7 sumaria as condições experimentais de obtenção dos difractogramas.

Tensão	45 kV
Corrente	20 mA
Monocromador	Cristal de grafite
Fonte de radiação	$K\alpha$ Co
Velocidade de varrimento	2° min^{-1}
Ângulos de difracção	5 a 105°
Tipo de amostra	Chapa corroída

Quadro 4.7 - Condições de obtenção dos difractogramas.

Após termos obtido os difractogramas correspondentes aos provetes de ambos os metais expostos quatro anos em cada uma das estações de ensaio, sobrepusémos os mesmos com os obtidos nas mesmas condições experimentais, para as amostras expostas um, dois e três anos nas mesmas atmosferas, pelos investigadores do projecto MICAT [140], e que se encontravam armazenados na memória do computador e procedemos ao seu registo.

A identificação dos produtos de corrosão foi realizada pelo método de Hanawalt [230] por comparação dos valores experimentais das distâncias interplanares, d , com os valores conhecidos e coligidos nos ficheiros da JCPDS [233], para os possíveis produtos de corrosão dos dois metais em estudo (ponto 3.3).

3.3 Apresentação e discussão dos resultados experimentais

Em continuação apresentamos os resultados do estudo experimental que consistiu na aplicação de duas técnicas espectroscópicas, a absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a difracção de raios X (DRX), a amostras de produtos de corrosão sólidos resultantes de ensaios de exposição à intempérie de superfícies metálicas de cobre e de alumínio, realizadas nas estações de ensaio de Leixões (ambiente marítimo-industrial), Sines (ambiente marítimo-severo) e Pego (ambiente rural) após vários períodos de exposição.

Estas técnicas, que se têm revelado particularmente úteis no estudo do processo de degradação dos materiais metálicos, foram utilizadas complementarmente na tentativa de, conjuntamente, melhor elucidarem sobre a composição e evolução das camadas de produtos de corrosão dos metais em estudo, durante os primeiros quatro anos de exposição.

Por uma questão de simplicidade e clareza adoptámos, neste trabalho, os nomes e respectiva ortografia dos produtos de corrosão do cobre e do alumínio utilizados na literatura científica, muito embora nem sempre de acordo com as regras ortográficas da língua portuguesa (e.g. brochantite).

3.3.1 Cobre

Um exame visual preliminar das superfícies corroídas de cobre expostas aos ambientes em estudo durante quatro anos revelou-nos que as mesmas não apresentavam um aspecto liso e uniforme, mas que se revelavam espacialmente bastante heterogéneas. Tal observação é

consistente com os resultados de estudos metalográficos de patinas de cobre formadas à intempérie [163].

A operação de raspagem dos provetes de cobre expostos quatro anos na atmosfera para remoção das amostras dos produtos de corrosão a analisar por espectroscopia de absorção no infravermelho, permitiu-nos verificar que, pelo menos para esses provetes, a aderência das patinas ao cobre subjacente era elevada.

No quadro 4.8 apresentamos alguns dos principais produtos de corrosão mais vulgarmente encontrados nas patinas de cobre, referidos na literatura consultada para este fim e referenciada ao longo do presente capítulo. O quadro, que contém nove registos e que elaborámos, como referimos, com base na literatura citada, refere para além da fórmula química e da designação dos vários produtos de corrosão do cobre, a posição das suas principais vibrações no infravermelho e as três linhas de difracção mais intensas para algumas dessas espécies, bem como o número do ficheiro JCPDS [233] onde os padrões de difracção estão catalogados. Uma listagem mais exaustiva dos possíveis constituintes das patinas pode ser encontrada na referência [144], a qual indica também as suas características físicas e químicas.

Fórmula Química	Designação	Tipo (1)	IV (2) $\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	DRX (3) $d_1 d_2 d_3 / \text{Å}$	Ref.
Cu_2O	Cuprite	I	670-625(f,l) 420(m)	2,47 2,14 1,51 Ficheiro n° 5-667	144 233 234
$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	Antlerite	II, b	—	4,86 2,57 3,60 Ficheiro n° 7-407	144 233
$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Brochantite	II, b	—	2,52 3,90 2,68 Ficheiro n° 13-398	144 233
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Chalcanthite	II, h	3400-3100(f,l) 1670(m,l) 1348(d) 1305(d) 1110(f,l) 980(d) 870(d,l) 725(m) 625(m) 450(d)	4,73 3,71 3,99 Ficheiro n° 11-646	144 233 235
$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Posnjakite	II, b, h	—	6,94 3,47 2,70 Ficheiro n° 20-364	144 233
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	1) Atacamite 2) Paratacamite	1) II, b 2) II, b	— —	1) 5,48 5,03 2,28 Ficheiro n° 25-269 2) 5,44 2,27 5,50 Ficheiro n° 25-1427	144 233
$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Azurite	II, b	3440(f,l) 1550-1400(f,ml) 1090(d) 950(f,l) 875(m) 830(m,l) 770(d) 745(d) 490(f) 450(f)	3,52 2,22 5,15 Ficheiro n° 11-682	144 233 235
$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Malachite	II, b	3410(m) 3390-3320(m,l) 1500(f,l) 1430(fi) 1395(f,l) 1100(m) 1045(f) 910(fi) 870(m) 820(f) 770(fi) 750(m) 570(m) 520(m) 500(m)	2,86 3,69 5,06 Ficheiro n° 10-399	144 233 235
$\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$	Gerhardite	II, b	—	6,91 2,62 2,31 Ficheiro n° 14-687	144 233

- (1) Tipo de composto: I e II - estados de oxidação do cobre; b - compostos básicos (hidróxidos); h - compostos hidratados.
(2) Dados de infravermelho em que $\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ é o número de onda das bandas de absorção (em cm^{-1}); as letras que se seguem aos dígitos significam que as bandas são: f - forte; m - média; d - débil; fi - muito fina; l - larga; ml - muito larga.
(3) Dados de difracção de raios X em que $d_1 d_2 d_3 / \text{Å}$ designam as três linhas de difracção mais intensas (em Å) encontradas nos ficheiros da JCPDS [233]; nesta obra, a cada composto corresponde um ficheiro (*ficheiro n°*) [232].

Quadro 4.8 - Principais produtos de corrosão atmosférica do cobre e seus elementos de caracterização por espectrometria de absorção no infravermelho e por difracção de raios X.

As doze amostras de patinas usadas no presente estudo estão sumariadas no quadro 4.9. As condições de exposição dos provetes metálicos foram as mesmas em todas as estações e são as referidas na secção 3.1, intitulada Ensaio de Exposição Atmosférica.

Designação da amostra	Estação de ensaio	Tipo de atmosfera
ML-Cu11 ML-Cu2 ML-Cu3 ML-Cu4	Leixões	Marítima-industrial
MS-Cu11 MS-Cu2 MS-Cu3 MS-Cu4	Sines	Marítima-severa
MP-Cu11 MP-Cu2 MP-Cu3 MP-Cu4	Pego	Rural

Quadro 4.9 - Amostras de patinas de cobre estudadas.

Nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentamos os espectros de absorção no infravermelho das superfícies corroídas de cobre, expostas por um período de quatro anos às atmosferas das estações de ensaio de Leixões (ambiente marítimo-industrial), Sines (ambiente marítimo-severo) e Pego (ambiente rural), respectivamente. De modo a facilitarmos a análise da influência do tempo de exposição na natureza da película de produtos de corrosão formada nas superfícies em estudo expostas nas várias atmosferas, os resultados obtidos para as amostras correspondentes aos quatro períodos anuais de exposição (um, dois, três e quatro anos), em cada estação de ensaio, foram sobrepostos e são apresentados nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9, omitindo-se a sua apresentação individual.

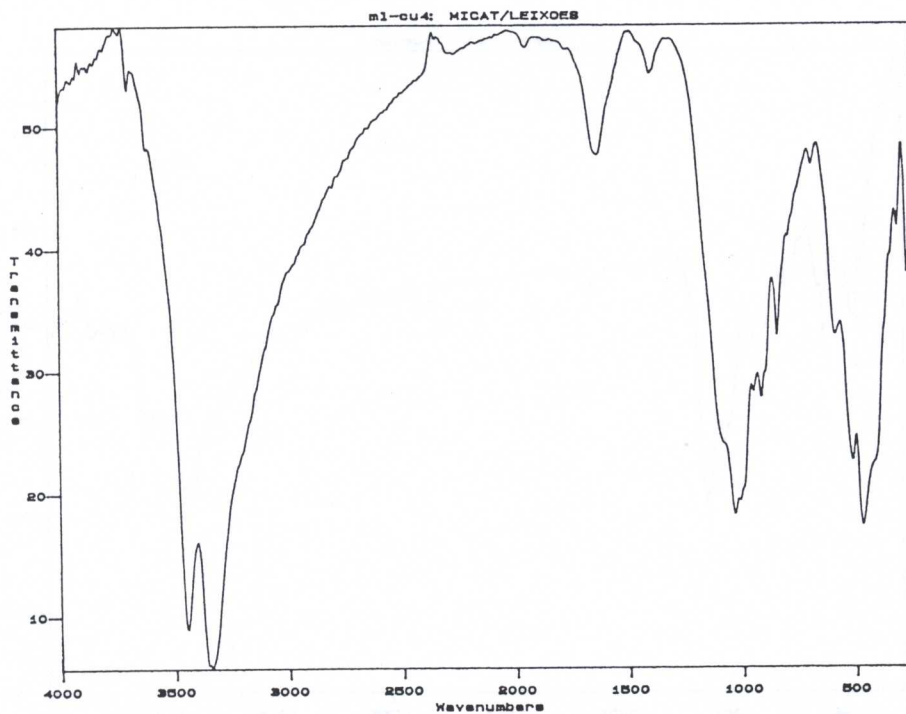


Figura 4.4 - Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões.

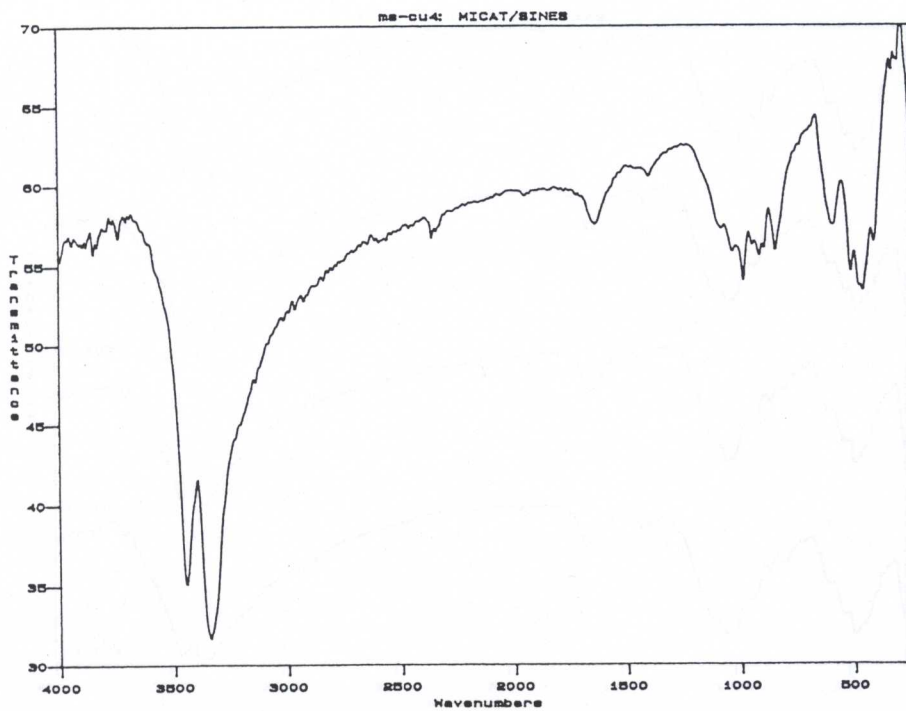


Figura 4.5 - Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Sines.

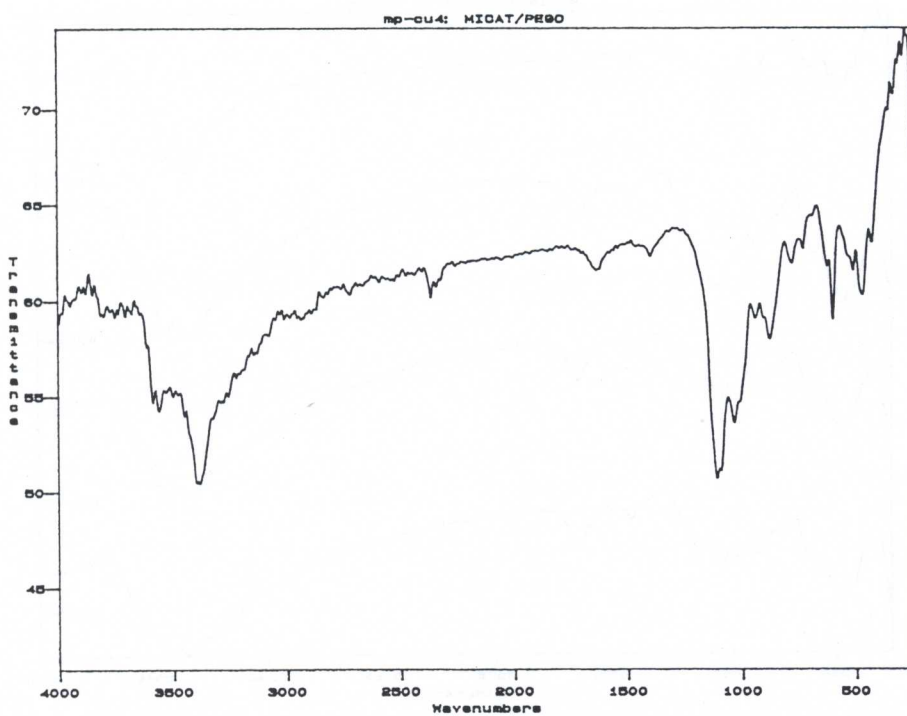


Figura 4.6 - Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Pego.

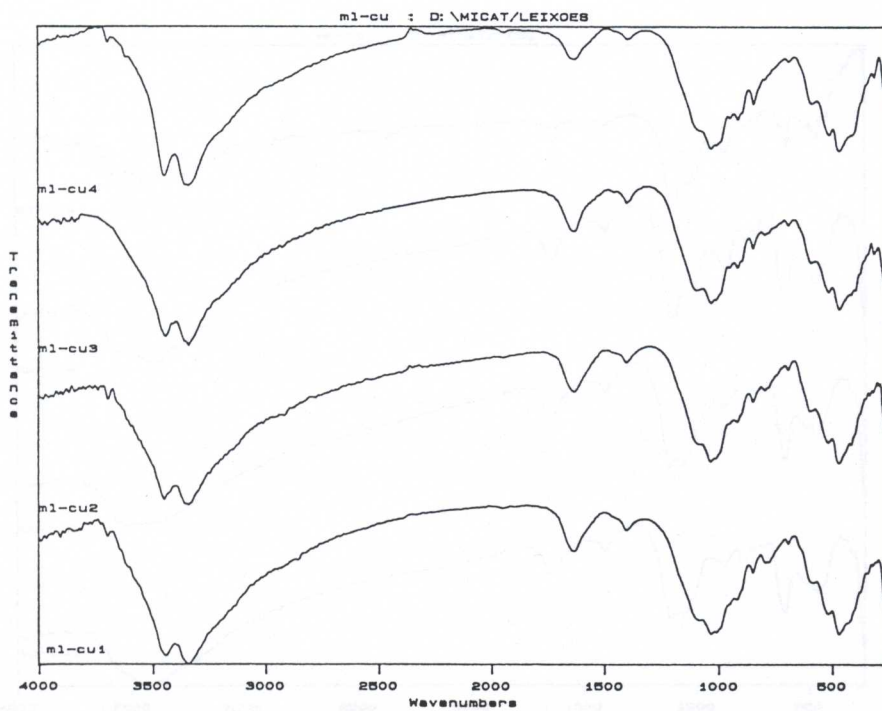


Figura 4.7 - Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões.

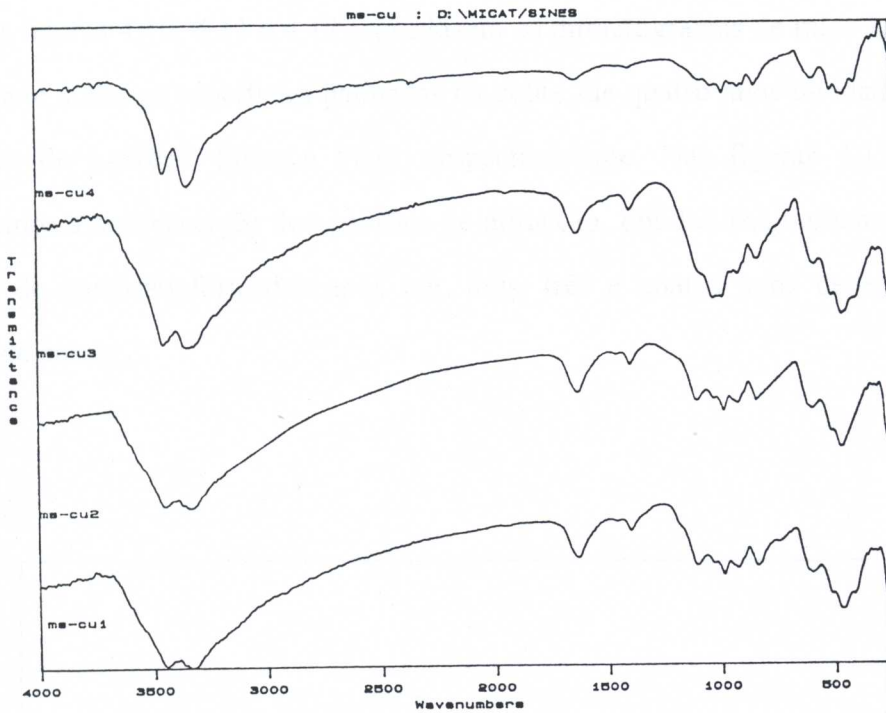


Figura 4.8 - Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Sines.

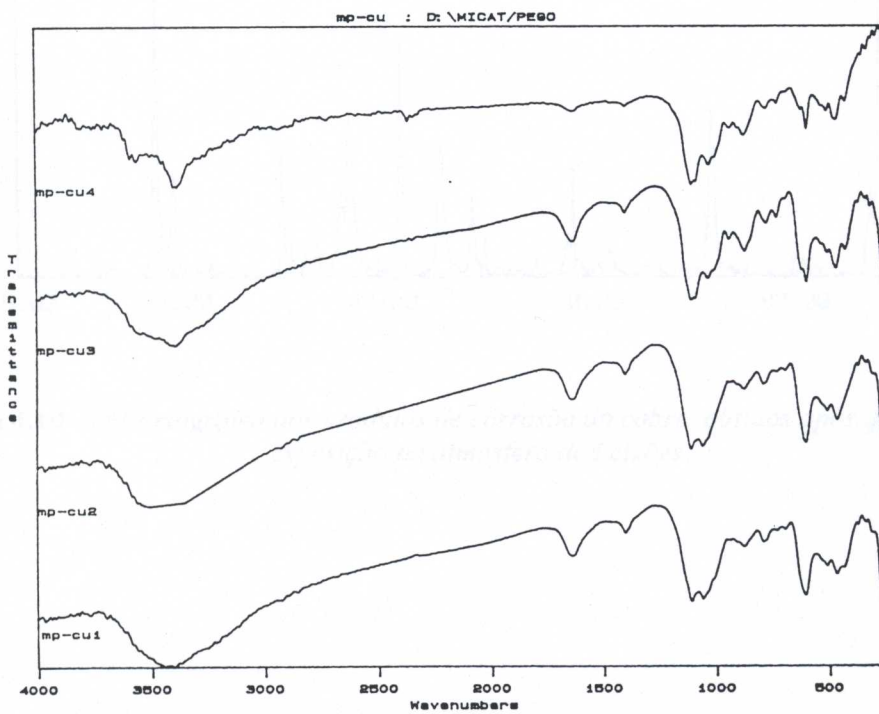


Figura 4.9 - Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Pego.

As figuras 4.10, 4.11 e 4.12 reproduzem os difractogramas de raios X que obtivemos directamente sobre as superfícies patinadas de cobre, de quatro anos de idade, expostas nas atmosferas de Leixões, Sines e Pego, respectivamente. Nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15 apresentamos a sobreposição dos padrões de difracção, obtidos nas mesmas condições, dos produtos de corrosão formados após um, dois, três e quatro anos de exposição nessas estações de ensaio.

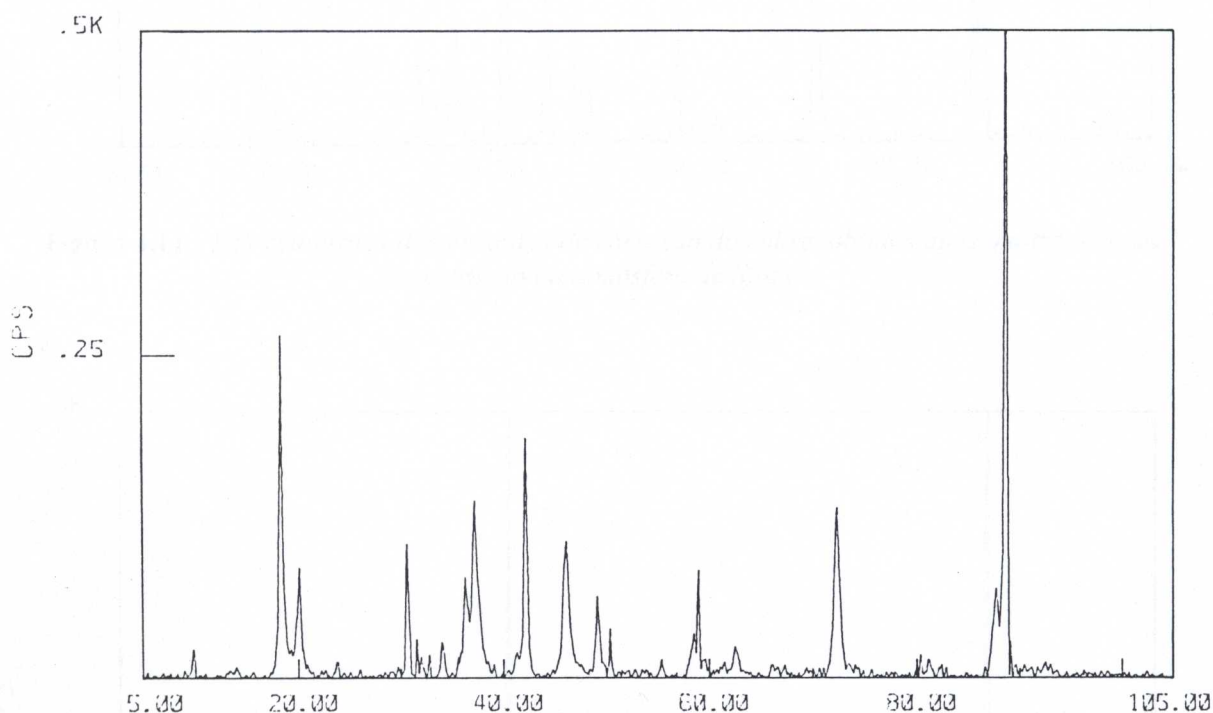


Figura 4.10 - Difractograma dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões.

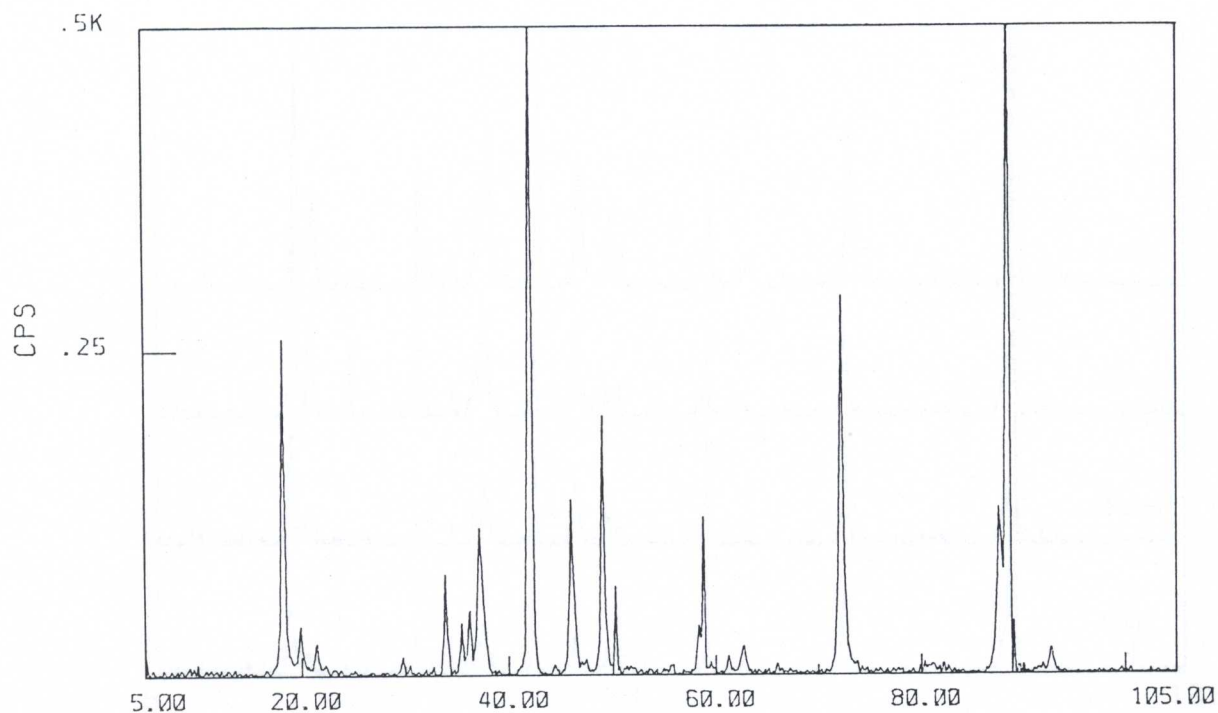


Figura 4.11 - *Diffractograma dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Sines.*

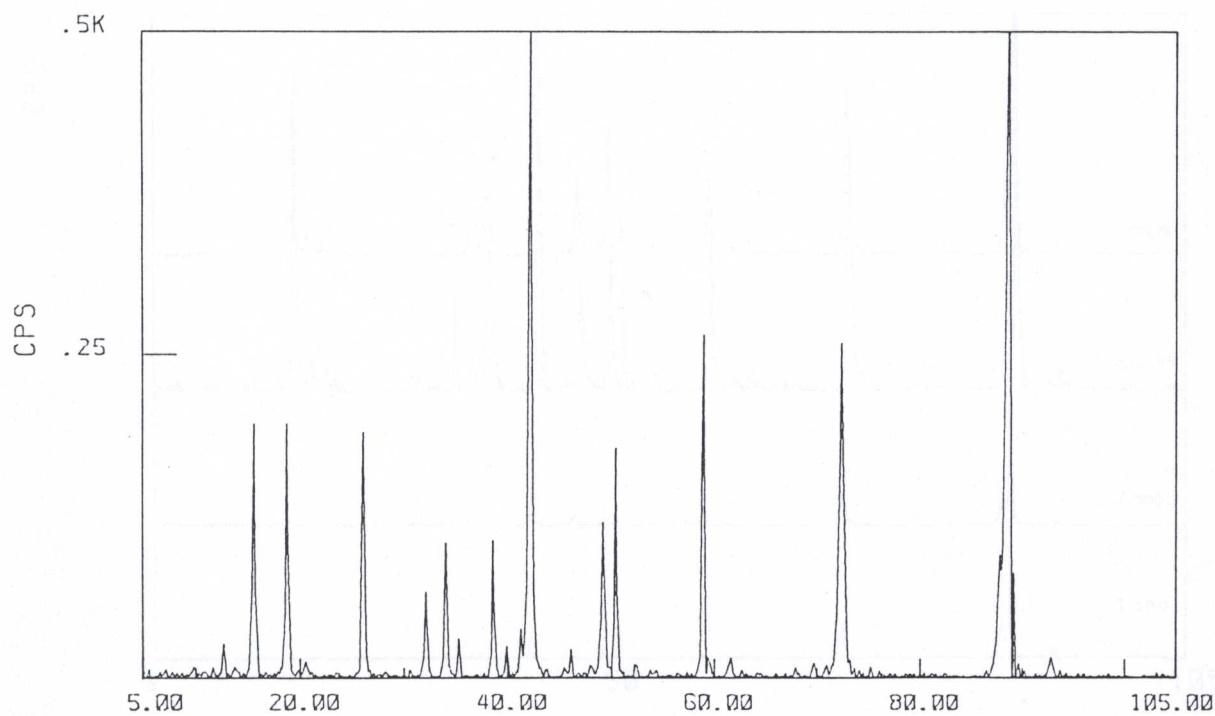


Figura 4.12 - *Diffractograma dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Pegu.*

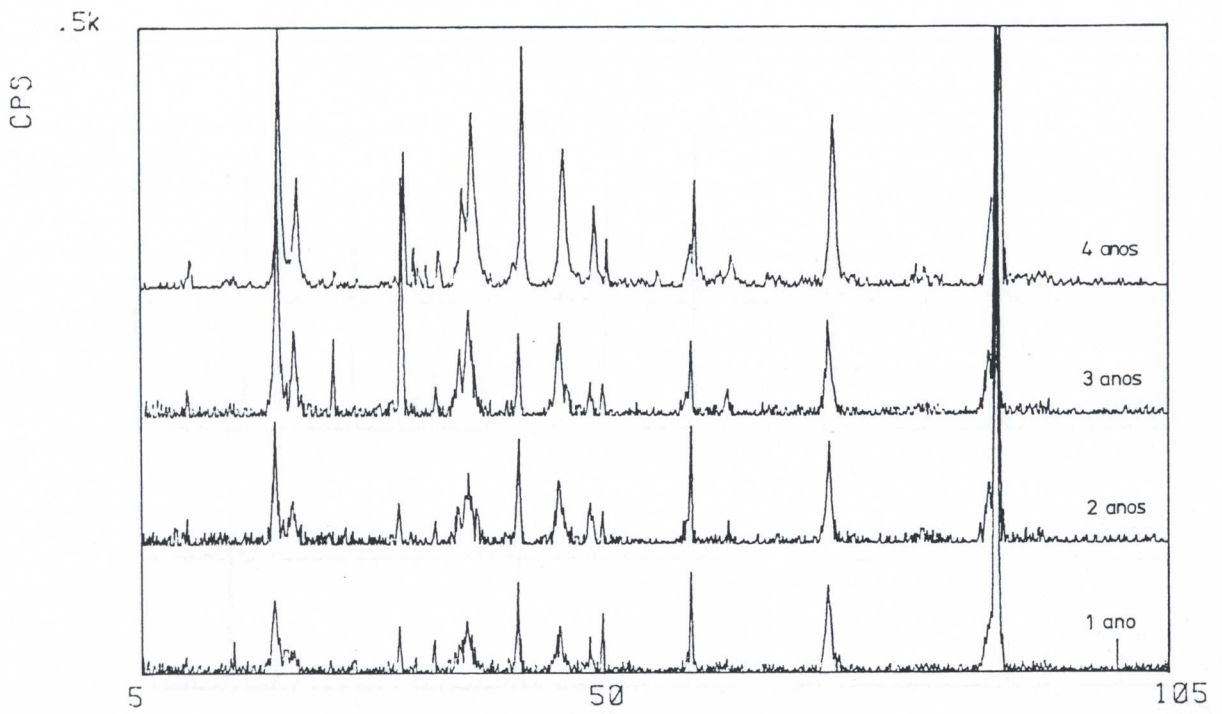


Figura 4.13 - Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões.

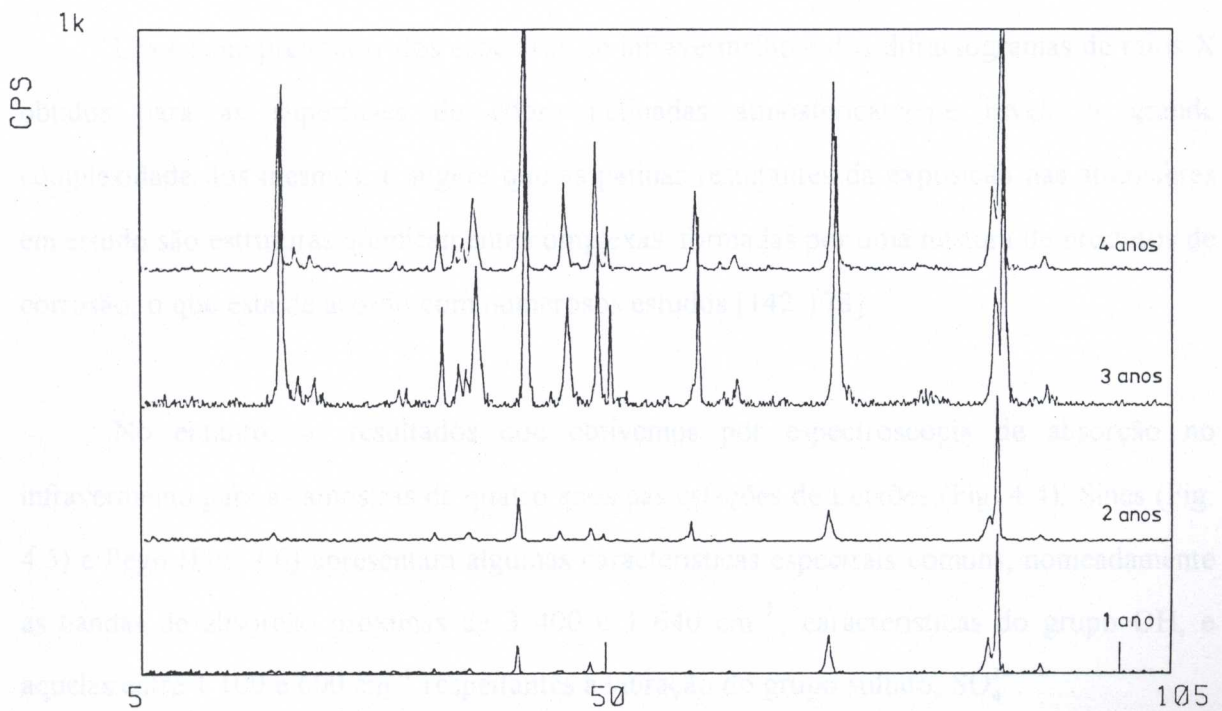


Figura 4.14 - Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Sines.

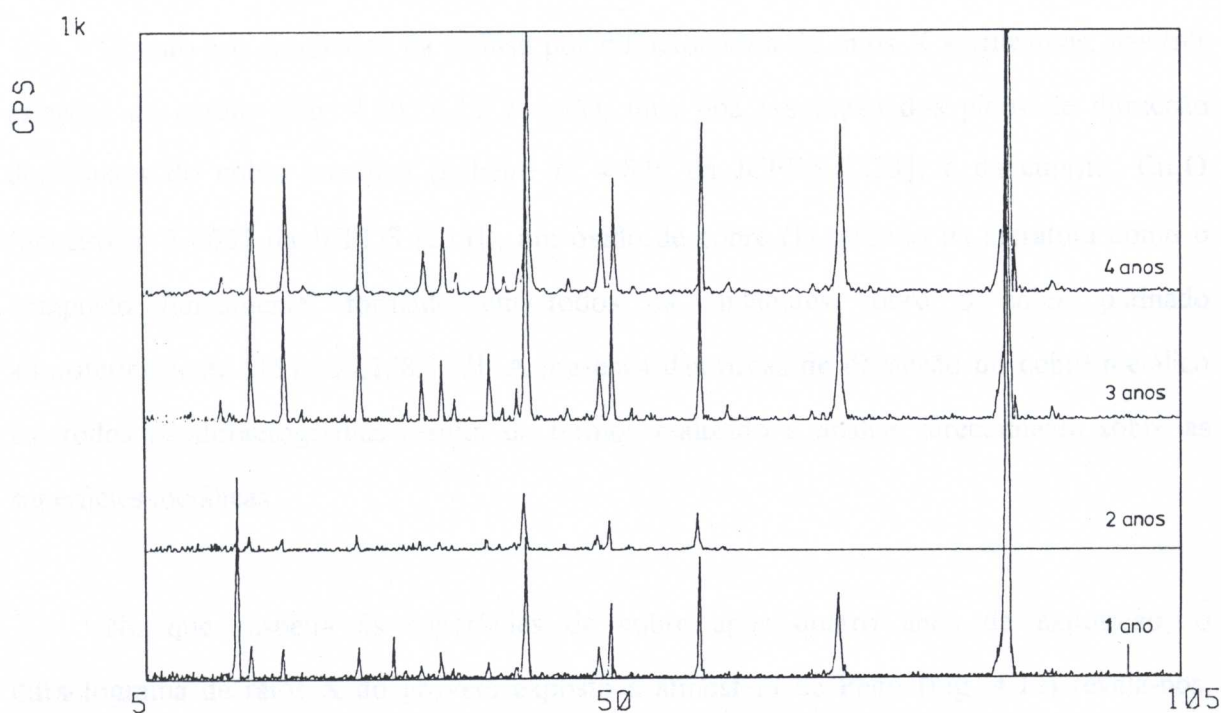


Figura 4.15 - Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do cobre, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Pego.

Um exame preliminar dos espectros de infravermelho e dos difractogramas de raios X obtidos para as superfícies de cobre patinadas atmosféricamente revela a grande complexidade dos mesmos, e sugere que as patinas resultantes da exposição nas atmosferas em estudo são estruturas quimicamente complexas, formadas por uma mistura de produtos de corrosão, o que está de acordo com numerosos estudos [142-178].

No entanto, os resultados que obtivemos por espectroscopia de absorção no infravermelho para as amostras de quatro anos nas estações de Leixões (Fig. 4.4), Sines (Fig. 4.5) e Pego (Fig. 4.6) apresentam algumas características espectrais comuns, nomeadamente as bandas de absorção próximas de $3\ 400$ e $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$, características do grupo OH, e aquelas entre $1\ 100$ e $600\ \text{cm}^{-1}$ respeitantes à vibração do grupo sulfato, SO_4^{2-} .

Quanto aos resultados da análise por difractometria de raios X verificamos, nas três estações de ensaio (Fig. 4.10, 4.11 e 4.12), uma boa resolução dos picos de difracção dominantes do cobre metálico (ficheiro nº 4-836 da JCPDS [233]) e da cuprite, Cu_2O (ficheiro nº 5-0667 da JCPDS [233]), um óxido de cobre (I) referido na literatura como o composto fundamental formado em todos os ambientes sobre o cobre patinado atmosféricamente [151,153,158,177]. A presença das riscas de difracção do cobre metálico em todos os difractogramas resulta de termos realizado a análise directamente sobre as superfícies metálicas.

No que respeita às superfícies de cobre após quatro anos de exposição, o difractograma de raios X do provete exposto à atmosfera de Pego (Fig. 4.12) revela-nos, além do cobre metálico e da cuprite, a presença de praticamente todas as linhas de difracção características da brochantite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, o que evidencia a natureza cristalina deste composto.

Por sua vez, uma análise mais pormenorizada do espectro de absorção no infravermelho obtido com os produtos de corrosão formados nesta estação (Fig.4.6) prontamente nos revela a presença de uma estrutura correspondente a compostos sulfatados (quadro 4.8). Se compararmos o espectro de infravermelho obtido com o que regista a literatura [157] para a brochantite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, é notória a semelhança entre ambos, com vibrações características do grupo OH na zona entre $3\ 500$ e $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ assim como em $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$, além das vibrações do grupo sulfato em $1\ 200 - 1\ 020\ \text{cm}^{-1}$ e em $680 - 570\ \text{cm}^{-1}$.

Assim, como o espectro de infravermelho por nós obtido apresenta as absorções dominantes da brochantite e o difractograma as suas principais linhas de difracção, podemos dizer que na estação de ensaio de Pego, caracterizada por um ambiente rural, este sulfato

básico de cobre é um dos produtos de corrosão presentes na patina de quatro anos de idade, sendo provavelmente o composto principal, o que está de acordo com a literatura [147,157,158]. Contudo, a análise por infravermelho não nos permite descuidar a possibilidade de estarem presentes outros compostos sulfatados, embora em menor quantidade, o que parece ser confirmado por difracção de raios X dado que o difractograma também sugere a presença de vestígios do mineral chalcantite, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, um sulfato de cobre penta-hidratado.

As bandas de absorção, de fraca intensidade, que aparecem no espectro de infravermelho na zona entre $500 - 400 \text{ cm}^{-1}$, podem sugerir-nos ainda a presença de pequenas quantidades de sílica, SiO_2 , um composto provável em superfícies expostas à intempérie [144], e que absorve nesta região do espectro. No entanto, e apesar do espectro de referência deste composto [235] ser consistente com a existência deste óxido, apresentando bandas a, aproximadamente, 1100 cm^{-1} (forte), 800 cm^{-1} (fraca) e 475 cm^{-1} (média), a análise do difractograma correspondente a esta estação não evidencia a presença deste composto na película de produtos de corrosão. Deste modo, este composto, caso esteja presente, encontra-se em quantidades vestigiais, inferiores ou muito próximas ao limite de detecção do método utilizado.

Para as estações de Leixões (ambiente marítimo-industrial) e Sines (ambiente marítimo-severo), onde foram determinados maiores valores de concentração de cloretos na atmosfera, comparativamente à estação de Pego que é uma localidade do interior muito mais afastada da costa marítima (quadro 4.2), seria de esperar a presença destes sais nos produtos de corrosão (principalmente na estação de Sines). De facto, verificamos que para estas duas estações os padrões de difracção (Fig. 4.10 e 4.11) são mais complexos que o obtido na estação rural de Pego (Fig. 4.12) e revelam, além da presença de cobre metálico e de cuprite, a presença de cloretos de cobre do tipo $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, correspondendo esta fórmula molecular

a três compostos distintos, atacamite, paratacamite e botallackite [144], os primeiros dois registados na literatura como ocorrendo em atmosferas marítimas (atacamite: [150,151,157,158]; paratacamite: [153,154]). Como se trata de misturas de produtos de corrosão, a relação entre os valores das distâncias interplanares, d , para os vários compostos possíveis (quadro 4.8) e os valores experimentais é muito complexa e, atendendo a que os compostos sugeridos apresentam valores semelhantes para as principais linhas de difracção, é-nos praticamente impossível dizer se é um ou outro, ou se é uma mistura de ambos, que está presente. A presença destes cloretos básicos de cobre nestas estações de ensaio (e a sua ausência na estação de Pego) é, como já referimos, consistente com a ideia de que os aerossóis do sal do mar são responsáveis pela sua formação no cobre exposto em atmosferas marítimas [155].

Contudo, a ausência na literatura de dados no infravermelho para compostos clorados de cobre e o facto de se tratar, como temos vindo a referir, de uma mistura de produtos de corrosão, faz com que a identificação de possíveis estruturas para estes compostos clorados a partir dos resultados obtidos por infravermelho seja muito difícil, sendo a presença dos mesmos apenas sugerida pelas vibrações características de ligações do tipo metal - Cl que a literatura [234] indica ocorrerem entre $530 - 420 \text{ cm}^{-1}$. De facto, nesta zona dos espectros obtidos com os produtos de corrosão formados nestas estações, aparecem bandas de absorção que podem ser atribuídas às vibrações características da ligação Cu - Cl e que podem indicar, de acordo com os produtos de corrosão formados em ambientes marítimos, segundo a literatura [150,153,154,157,158,173,177,195], produtos do tipo $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, tal como confirmámos por difracção de raios X.

Nos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão formados nas estações de Leixões (Fig. 4.4) e Sines (Fig. 4.5), a zona que se estende desde cerca de $1\ 200$ a 600 cm^{-1} é muito complexa. Nesta zona, o grupo sulfato absorve fortemente e um exame

do aspecto e posição das bandas de absorção presentes permite-nos prever a presença de misturas de sulfatos complexos. Para estas estações, os produtos sulfatados de cobre que esperamos, de acordo com a literatura, poderem ocorrer, podem corresponder a estruturas semelhantes às da brochantite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ [144,153,157,158,177], da posnjakite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [144,157,158], da antlerite, $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ [144,150,157,158] e de sulfatos de cobre hidratados, $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [144]. De salientar que Bastidas et al. [189] encontraram que, em atmosferas contaminadas por SO_2 , se verificava a formação preferente do sulfato de cobre penta-hidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, frente à brochantite, um resultado não esperado que na altura foi comentado pelos autores como podendo ser devido à diferente idade das amostras analisadas admitindo que, com o tempo, seria possível a passagem deste sulfato hidratado a brochantite. Esta explicação corroboraria a ideia de Vernon [148-150] de um aumento gradual da basicidade dos compostos sulfatados com a idade.

A presença deste sulfato de cobre penta-hidratado nos produtos de corrosão formados nas atmosferas de Leixões e Sines após quatro anos de exposição foi confirmada por difracção de raios X, sendo visíveis nos difractogramas correspondentes a estas duas estações, além das linhas de difracção características deste composto, as características da brochantite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Embora se trate de um estudo qualitativo, parece-nos evidente, da análise conjunta dos resultados obtidos por ambas as técnicas para as duas estações, que a quantidade presente de compostos sulfatados é maior na estação de Leixões do que na estação de Sines, um resultado esperado atendendo ao maior conteúdo em SO_2 presente na atmosfera marítima-industrial de Leixões comparativamente ao encontrado na atmosfera marítima-severa de Sines (quadro 4.2).

Na estação de Sines, paralelamente aos compostos citados, também parece podemos inferir a partir do difractograma obtido (Fig. 4.11), a presença provável de vestígios de sulfato de cobre (II), $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ficheiro nº 21-269 da JCPDS [233]), azurite,

$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (ficheiro nº 11-682 da JCPDS [233]), e de um ou vários dos cloretos de cobre nantokite, CuCl (ficheiro nº 6-344 da JCPDS [233]), tolbachite, CuCl_2 (ficheiro nº 35-690 da JCPDS [233]) e $\text{CuCl}(\text{OH})$ (ficheiro nº 23-1063 da JCPDS [233]) na película de produtos de corrosão. Contudo, dada a intensidade muito reduzida das linhas de difracção que identificámos no difractograma como podendo ser características destes compostos, somos levados a concluir que no caso dos mesmos estarem presentes na patina, estão-o apenas em quantidades vestigiais. Julgamos que por este motivo a presença do carbonato básico de cobre azurite não foi sugerida por infravermelho, apresentando-se o espectro obtido nesta estação livre das vibrações características do grupo carbonato, CO_3^{2-} , que apresenta uma banda intensa e larga na região espectral entre 1 550 - 1 440 cm^{-1} . De lembrar que, contrariamente à ideia inicialmente aceite de que as patinas consistiam essencialmente de carbonatos básicos de cobre, a investigação conduzida por Vernon [147,148] permitiu concluir que estas espécies estão presentes apenas em quantidades minoritárias, uma conclusão que o resultado por nós obtido nesta estação por difracção de raios X parece confirmar. A presença de carbonatos de cobre tem sido, no entanto, confirmada nalguns trabalhos [149-151,154,195], principalmente nas patinas formadas em atmosferas rurais e urbanas.

Por sua vez, na atmosfera marítima-industrial de Leixões, o difractograma que obtivemos também sugere a presença de vestígios de paramelaconite, Cu_4O_3 (ficheiro nº 33-480 da JCPDS [233]) e de um ou vários dos cloretos de cobre nantokite, CuCl , tolbachite, CuCl_2 , e $\text{CuCl}(\text{OH})$, além do sulfato de cobre (II), $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Um outro dado aparente da observação do padrão de difracção desta estação, é a presença provável de sílica, que não identificámos no difractograma da estação de Sines provavelmente pelo facto de, nesta estação, a película de produtos de corrosão formada, sendo mais aberta, poder facilitar a migração de poeiras e/ou a lexiviação desse composto pelas águas da chuva e pelos ventos.

Em Leixões, e contrariamente ao que observámos na estação de Sines caracterizada por uma atmosfera marítima-severa poluída com SO_2 , não detectámos, tal como na estação rural de Pego, a presença de qualquer carbonato básico, o que seria de esperar uma vez que, segundo Vernon [150], valores mais elevados destas espécies parecem ser característicos de condições mais urbanas de exposição, com uma concentração de CO_2 na atmosfera suficiente para o seu aparecimento, e Leixões situa-se próximo da cidade do Porto.

O facto de, nas estações de Leixões e Sines, se encontrarem nas patinas compostos em quantidades vestigiais pode ser explicado pelo facto das superfícies das mesmas não serem espacialmente uniformes, fornecendo assim muitos defeitos que facilitam o transporte de iões de e para a superfície [157,163]. De referir ainda que a espectrometria de absorção no infravermelho é consistente com a presença destes compostos na película de produtos de corrosão formada, cuja presença confirmámos por difracção de raios X.

Nas patinas analisadas também não detectámos, por nenhuma das técnicas que utilizámos, a presença de nitratos básicos de cobre, apesar de Muller e McCrory-Joy [161] terem verificado que os aniões nitrato são razoavelmente abundantes nas patinas e da forma cristalina gerhardite, $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$, ser ocasionalmente encontrada quando as mesmas são formadas à intempérie, sobretudo em ambientes rurais [151,154]. No entanto, Espada et al. [177] também comprovaram a sua presença em atmosferas marítimas.

Quanto à possibilidade de, nestas patinas formadas nas superfícies após quatro anos de exposição, figurarem também compostos orgânicos com grupos alquílicos, comumente encontrados como componentes de partículas atmosféricas e na precipitação [157,238] e cuja presença nas patinas tem sido confirmada [147,158,161], a ausência das bandas de absorção características dos grupos CH_3 , CH_2 e CH sugere-nos que nestas patinas estes compostos

estão ausentes ou presentes em quantidades muito pequenas que não possibilitam a sua identificação por esta técnica, mesmo após quatro anos de exposição.

Apesar da espectroscopia de absorção no infravermelho não nos permitir identificar as estruturas para os compostos que constituem as patinas em estudo, ela forneceu-nos informação sobre os principais tipos de constituintes que nelas figuram, os quais concordam perfeitamente com os compostos que identificámos por difracção de raios X e que eram esperados, atendendo às características atmosféricas de cada uma das estações estudadas e à literatura consultada.

O estudo da composição da camada de produtos de corrosão com o aumento do período de exposição, que realizámos por comparação dos difractogramas obtidos para as patinas de um, dois, três e quatro anos de idade em cada estação, parece sugerir-nos que, na estação rural de Pego (Fig. 4.15), a quantidade de brochantite presente na patina aumenta do segundo para o terceiro ano, mantendo-se no provete de quatro anos. Os difractogramas também nos sugerem a presença de posnjakite na patina de um ano a qual, provavelmente, se transforma em brochantite com o tempo, o que está de acordo com o que a literatura regista [144,157,159]. O resultado de infravermelho para esta estação (Fig. 4.9) também é consistente com a hipótese da presença de posnjakite, uma vez que a espectroscopia no infravermelho, na análise de misturas de produtos de corrosão, como é o caso desta estação, permite-nos apenas identificar os grupos funcionais característicos dos compostos presentes e um dos que ela identifica para a patina em consideração é precisamente o grupo sulfato, comum quer à posnjakite, quer à brochantite. Além disso, de acordo com Lenglet et al. [243], a posnjakite apresenta duas vibrações características a 691 e 627 cm^{-1} , cujas bandas de absorção podemos observar nos espectros de infravermelho que obtivemos com os produtos de corrosão formados por exposição nesta estação, nos quatro períodos de exposição. Contudo, atendendo à forma da banda de absorção característica do grupo OH na zona entre

3 500 e 3 300 cm^{-1} , parece podermos inferir que a quantidade relativa de posnjakite diminui ao passarmos de um a quatro anos.

A comparação dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão formados nas superfícies de cobre expostas um a quatro anos na atmosfera desta estação (Fig. 4.9), permite-nos também verificar a grande semelhança entre os dois primeiros anos entre si, bem como entre o terceiro e o quarto anos e leva-nos ainda a supor um aumento do número de compostos sulfatados a partir do terceiro ano, que se mantém no provete de quatro anos. De facto, nos produtos de corrosão do cobre de três anos, a zona de 1 200 - 1 000 cm^{-1} , característica do grupo sulfato, torna-se mais complexa, variando a forma das bandas e aparecendo novas vibrações a aproximadamente 1 030 cm^{-1} , o que sugere a presença de outros sulfatos complexos além da brochantite; esta observação é consistente com os resultados obtidos por difracção de raios X, que sugerem a presença do sulfato pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a partir do terceiro ano, embora em quantidade inferior à da brochantite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$.

O estudo comparativo dos difractogramas obtidos para um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera marítima-severa da estação de Sines (Fig. 4.14), sugere-nos que, ao passarmos do segundo para o terceiro ano, parece ocorrer um aumento da quantidade de cuprite e, a partir do terceiro ano, observamos a presença de hidroxí-cloretos de cobre do tipo $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Ainda nesta estação, após três anos de exposição, o padrão de difracção é consistente com a presença de uma maior quantidade de $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e de vestígios de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ e de um ou vários dos cloretos CuCl , CuCl_2 e $\text{CuCl}(\text{OH})$.

Por sua vez, o resultado da análise comparativa dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão formados na superfície dos provetes de cobre após

os quatro períodos de exposição nesta atmosfera (Fig. 4.8), parece confirmar o resultado obtido por difracção de raios X, verificando-se, tal como em Pego uma grande semelhança entre os dois primeiros anos entre si, bem como entre o terceiro e o quarto anos. De facto, dadas as características desta técnica, só nos é possível prever que, na estação de Sines, a mistura de produtos de corrosão no primeiro e segundo anos é semelhante entre si, do mesmo modo que no caso dos provetes de três e quatro anos, apresentando estes últimos uma maior quantidade relativa de compostos sulfatados na película de produtos de corrosão, como é sugerido pela forma e intensidade das bandas de absorção características do grupo sulfato, SO_4^{2-} .

Em Leixões, os difractogramas obtidos nos quatro períodos de exposição (Fig.4.13), mostram que a sílica está presente entre os produtos de corrosão de três e quatro anos de idade, embora pareça que em quantidade superior no provete de três anos, provavelmente como resultado do aumento da rugosidade da superfície dos provetes com o período de exposição. A presença deste óxido de silício em patinas formadas à intempérie tem sido confirmada por vários autores [144] que atribuem a sua presença à deposição de partículas atmosféricas, transportadas pelos ventos, nas superfícies em exposição. A análise da figura 4.13 também nos sugere que, nesta estação, a quantidade de compostos clorados nas patinas aumenta com o tempo de exposição, a partir do terceiro ano, um resultado encontrado também, como referimos, para os provetes expostos na estação marítima-severa de Sines; contudo, em Leixões, a razão entre a quantidade relativa de produtos clorados e de produtos sulfatados parece manter-se aproximadamente constante.

Quanto ao estudo comparativo dos espectros de absorção por infravermelho obtidos para os provetes expostos nesta estação de ensaio, ele não evidencia qualquer variação significativa na natureza dos produtos de corrosão com a duração da exposição, não se observando diferenças significativas na forma das bandas de absorção no decorrer dos quatro

períodos anuais de exposição, tal como era esperado atendendo aos resultados da análise que efectuámos por difracção de raios X.

Parece assim evidente, a partir da análise da natureza dos produtos de corrosão do cobre com o tempo de exposição por difracção de raios X, que para as atmosferas marítimas de Leixões (marítima-industrial) e de Sines (marítima-severa) o conteúdo em cloretos de cobre nas patinas aumenta com a duração da exposição e que a sua formação é posterior ao aparecimento dos sulfatos complexos.

Este estudo parece também demonstrar que as patinas formadas nas atmosferas marítimas são mais complexas que as formadas, durante o mesmo período, em atmosferas rurais, um resultado previsível atendendo às características atmosféricas das estações estudadas (quadro 4.2) e à literatura consultada com este propósito. De facto, enquanto que na estação rural de Pego as patinas resultantes da exposição são constituídas, fundamentalmente, por cuprite e brochantite, nos ambientes marítimos das estações de Leixões (marítimo-industrial) e de Sines (marítimo-severo) elas são essencialmente uma mistura de cuprite, sulfatos e cloretos de cobre complexos, o que parece concordar com os trabalhos de Mattsson e Holm [151,160] e de Vernon [147,148,150] que encontram o cloreto básico de cobre atacamite como o principal acompanhante da cuprite em ambientes marítimos, referindo que o mesmo pode ser tão ou mais abundante que a brochantite nas patinas formadas junto ao mar. Contudo, no estudo presente, as patinas permaneceram sempre mais ricas em sulfatos.

Dada a complexidade dos produtos de corrosão que aparecem nas superfícies de cobre expostas à atmosfera em estações com características rurais e marítimas severas ou industriais, como as estudadas no presente trabalho, e que analisámos utilizando a espectroscopia de absorção no infravermelho e a difracção de raios X, é-nos totalmente

impossível chegar a conclusões mais exactas do que as obtidas neste estudo sem recorrermos a outras técnicas que possibilitem informação complementar. Isto porque a presença de uma tal mistura de produtos de corrosão dá origem à sobreposição das bandas de absorção e das linhas de difracção características desses compostos que, obviamente, se manifesta num resultado mais complexo. Adicionalmente, o facto de nas colecções de espectros de infravermelho [234-237] não estarem disponíveis para comparação muitos dos espectros de referência dos possíveis produtos de corrosão (quadro 4.8), torna a identificação das espécies constituintes das patinas em estudo uma tarefa ainda mais difícil.

No entanto, para este metal, como os produtos de corrosão são, pelo menos na sua maioria, cristalinos a difractometria de raios X revelou-se uma técnica bastante útil na sua identificação, sendo os seus resultados consistentes com os grupos funcionais que identificámos por espectrometria de absorção no infravermelho para as atmosferas estudadas. O quadro 4.10 mostra os grupos inorgânicos e produtos identificados por ambas as técnicas para as amostras de quatro anos de idade.

Estação de ensaio	Tipo de atmosfera	IV	DRX
Leixões	Marítima-industrial	SO_4^{2-} ; Cl^- ; OH^-	Cu; Cu_2O ; $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$; SiO_2 ; $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Vestígios: Cu_4O_3 ; $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; cloretos*
Sines	Marítima-severa	SO_4^{2-} ; Cl^- OH^-	Cu; Cu_2O ; $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Vestígios: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$; cloretos*
Pego	Rural	SO_4^{2-} ; SiO_2 ; OH^-	Cu; Cu_2O ; $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$; Vestígios: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

* Não podemos afirmar qual ou quais dos três cloretos de cobre - CuCl , CuCl_2 e $\text{CuCl}(\text{OH})$ - se encontra presente na forma de vestígios.

Quadro 4.10 - Grupos funcionais e compostos que identificámos por FTIR e DRX nas patinas de quatro anos de idade.

Apesar do referido, uma vez que a técnica de difracção de raios X só permite o estudo de produtos cristalinos, não podemos ignorar a possibilidade de que ocorram nos filmes de produtos de corrosão compostos de natureza amorfa, embora apenas do tipo dos detectados por infravermelho.

Para podermos chegar a conclusões mais precisas sobre a natureza dos produtos de corrosão presentes nas superfícies destes provetes, seria assim recomendável trabalhar com técnicas como a microscopia electrónica de varrimento que, conjuntamente com as estudadas neste trabalho, permitiria uma melhor correlação dos produtos encontrados.

A composição mineral das patinas de cobre estabelecida no presente trabalho está de acordo com considerações termodinâmicas. Uma análise dos diagramas que mostram os domínios de estabilidade dos minerais em função do pH e da concentração aniónica para os sistemas $\text{Cu} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ [143,155,156] revela-nos que os compostos encontrados nas patinas analisadas são os que são termodinamicamente estáveis sob exposição atmosférica. De facto, embora para as concentrações iónicas típicas encontradas na chuva a formação da brochantite e da atacamite não seja esperada [158], em localidades industriais ou próximas da costa marítima a presença de maiores concentrações dos aniões SO_4^{2-} e Cl^- moverão o sistema para o domínio de estabilidade da brochantite e da atacamite, respectivamente. A composição da atmosfera em regiões industriais parece assim ser consistente com a formação preferente de sulfatos de cobre enquanto que em atmosferas marítimas poluídas com SO_2 se espera a formação do mineral atacamite, podendo este estar acompanhado de compostos sulfatados.

Para o cobre os resultados que obtivemos parecem assim concordar com o mecanismo de corrosão atmosférica que tem sido proposto e que pode ser representado pelo esquema fundamental apresentado na figura 4.16 [189].

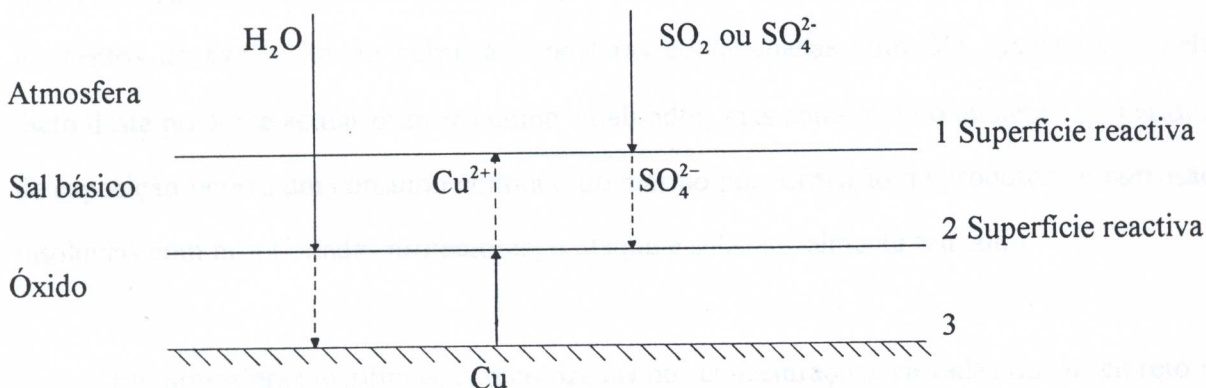
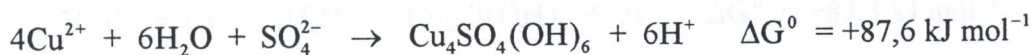


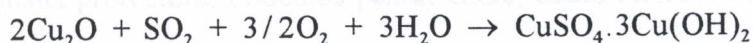
Figura 4.16 - Esquema ilustrativo do mecanismo de corrosão atmosférica do cobre em atmosferas contaminadas por SO₂, segundo Ref. [189].

Esta representação esquemática do mecanismo de corrosão atmosférica do cobre contaminado com SO₂ pode ser traduzido, de forma simplificada, pela reacção [158]



sendo a brochantite estável quando $[\text{H}^+]^6 / ([\text{Cu}^{2+}]^4 [\text{SO}_4^{2-}]) \leq 2 \times 10^{-17}$, o que ocorre em atmosferas industriais caracterizadas por elevadas concentrações médias do anião SO₄²⁻ cujo precursor provável, nestas localidades, é o SO₂ resultante da combustão de combustíveis fósseis.

Barton e Beranek [240] propõem para o cobre as seguintes reacções:



e com eles concorda Schikorr [241] ao afirmar que a patina azul-esverdeada que reveste este metal se deve a um sulfato básico de cobre com a composição aproximada da brochantite.

Segundo os autores os valores elevados das velocidades de corrosão registadas nos primeiros momentos de exposição do cobre a atmosferas contaminadas com SO₂ explicam-se pelo facto deste poluente actuar primeiro como catalisador, mas como com o aumento do período de exposição ocorre um consumo contínuo do mesmo por formação de produtos de corrosão insolúveis com propriedades protectoras, o ataque é substancialmente reduzido.

Em atmosferas marítimas, caracterizadas por concentrações elevadas do ião cloreto o ataque das superfícies pode ser representado por um esquema semelhante ao do dióxido de enxofre (figura 4.16), entrando o Cl⁻ no filme de humidade presente na superfície de cobre ou nos produtos de corrosão já formados, através da deposição de partículas do sal do mar e do HCl gasoso presente na atmosfera [155]. Uma vez presente, reacções directas conduzem à formação da atacamite [158]

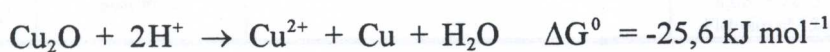


que é estável quando $[\text{H}^{+}]^3 / ([\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{Cl}^{-}]) \leq 10^{-16}$.

Embora o mecanismo de ataque pelo ião cloreto possa ser representado, como dissemos, por um esquema geral semelhante ao do SO₂ isto não significa que o mecanismo de actuação de ambos os contaminantes atmosféricos seja idêntico. De facto, é sabido que o SO₂ é adsorvido nas superfícies de cobre de forma praticamente uniforme dado se encontrar presente na fase gasosa na atmosfera enquanto que o ião Cl⁻ é depositado e adsorvido em locais discretos da superfície conduzindo nesses locais à ruptura da homogeneidade superficial da camada protectora. Podemos pensar então, como referem Bastidas et al. [189] que, em tais circunstâncias, a causa responsável pela elevada resistência deste metal à corrosão atmosférica não seja a continuidade aparente da camada protectora mas a capacidade dos produtos de corrosão captarem e fixarem os agentes corrosivos da atmosfera

nos sais básicos insolúveis, impedindo que actuem como estimuladores do ataque. Neste caso, e como já referimos, a cinética será mais lenta em consequência do carácter protector dos produtos de corrosão formados e da ausência de efeitos catalíticos dos contaminantes [172,173].

Apesar das diferenças esperadas na composição das patinas protectoras formadas nas superfícies de cobre expostas a atmosferas de corrosividade diferente, todos os investigadores coincidem em afirmar que a primeira etapa do processo de patinação corresponde à formação de uma camada de cuprite, um óxido de cobre (I) termodinamicamente estável nas superfícies expostas à intempérie e cuja presença confirmámos neste trabalho para as três atmosferas em estudo. Contudo, como na presença de quantidades típicas de SO_4^{2-} , Cl^- e H^+ a cuprite não é inteiramente estável, como ilustra a seguinte reacção [158]



ocorre posteriormente a formação dos sais característicos de cada uma das atmosferas, nomeadamente sulfatos e cloretos, obtendo-se assim patinas mistas. Concluindo podemos dizer que praticamente em todos os ambientes, a primeira etapa do processo de patinação corresponde à formação de uma camada de cuprite na superfície em exposição e que só depois de esta ser formada é que se formam os minerais característicos de cada uma das atmosferas com concentrações de SO_2 e Cl^- diferindo entre si [155].

3.3.2 Alumínio

Com base na literatura consultada elaborámos o quadro 4.11 que sumaria os principais produtos de corrosão do alumínio e os principais elementos que os caracterizam.

Fórmula Química	Designação	IV (1) $\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	DRX (2) $d_1 d_2 d_3 / \text{Å}$	Ref.
Al_2O_3	Corundum	800-400 (ml)	2,09 2,55 1,60 Ficheiro nº 10-173	233 235 242
Al_2O_3	γ Alumina	3180, 3049, 2846, 2548, 2130, 1836, 1635, 1598, 1497, 1441, 1366, 1266, 1043, 1025, 951, 834, 704, 652	1,98 1,40 2,39 Ficheiro nº 10-425	233 242
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sulfito de alumina hidratado	—	3,09 3,49 1,54 Ficheiro nº 16-398	233
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Gibbsite	3620(f) 3530(f) 3450(f) 3380(d) 3360(d) 1340(d) 1140(d) 1015(f) 965(m) 910(d) 830(f,l) 800(f,l) 740(l,m) 520(l,m) 450(m) 410(d)	4,85 4,37 4,32 Ficheiro nº 7-324	233 235 242
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de alumínio hidratado	3600-2500(f,ml) 1640(l,m) 1300-1000(f,ml) 835(f,l) 600-400(f,ml)	3,30 3,25 2,31 Ficheiro nº 8-453	233 235
AlOOH	Boehmite	3150(f,ml) 3050(f,ml) 1630(d,l) 1410(m) 1150(m) 1070(f) 890(m,l) 800-400(f,ml)	6,11 3,16 2,35 Ficheiro nº 21-1307	233 235 242
$\text{Al}_5(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Scarbroite	—	8,66 3,72 5,99 Ficheiro nº 12-627	233

(1) Dados de infravermelho em que $\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ é o número de onda das bandas de absorção (em cm^{-1}); as letras que se seguem aos dígitos significam que as bandas são: f - forte; m - média; d - débil; l - larga; ml - muito larga.

(2) Dados de difracção de raios X em que $d_1 d_2 d_3 / \text{Å}$ designam as três linhas de difracção mais intensas (em Å) encontradas nos ficheiros da JCPDS [233]; nesta obra, a cada composto corresponde um ficheiro (ficheiro nº) [232].

Quadro 4.11 - Principais produtos de corrosão atmosférica do alumínio e seus elementos de caracterização por espectrometria de absorção no infravermelho e por difracção de raios X.

A observação visual das superfícies de alumínio expostas por um período de quatro anos revelou-nos que, independentemente do tipo de atmosfera a que foram expostas, elas conservaram o seu aspecto metálico inicial e não apresentaram sinais visíveis de corrosão. Uma vez que é sabido que o aspecto destas superfícies varia gradualmente à medida que se desenvolve a película de produtos de corrosão, e que a tonalidade da mesma depende da atmosfera a que são expostas [156,181,205], esta primeira observação visual dos provetes sugeriu-nos que, muito provavelmente, mesmo na exposição de maior duração (quatro anos), as superfícies não se degradaram substancialmente.

Nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentamos os espectros de absorção no infravermelho que obtivemos para os produtos de corrosão do alumínio formados após quatro anos de exposição nas atmosferas de Leixões (marítima-industrial), Sines (marítima-severa) e Pego (rural), respectivamente. A sobreposição dos resultados observados por infravermelho para as superfícies corroídas nas estações de Leixões e Sines após os diferentes períodos de exposição (um, dois, três e quatro anos), é mostrada nas figuras 4.20 e 4.21. Para a estação rural de Pego não foi possível registarmos este resultado, uma vez que para um, dois e três anos de exposição a esta atmosfera, a superfície dos provetes de alumínio não se apresentava suficientemente corroída para tornar possível à equipa do projecto MICAT [140] raspar quaisquer produtos de corrosão.

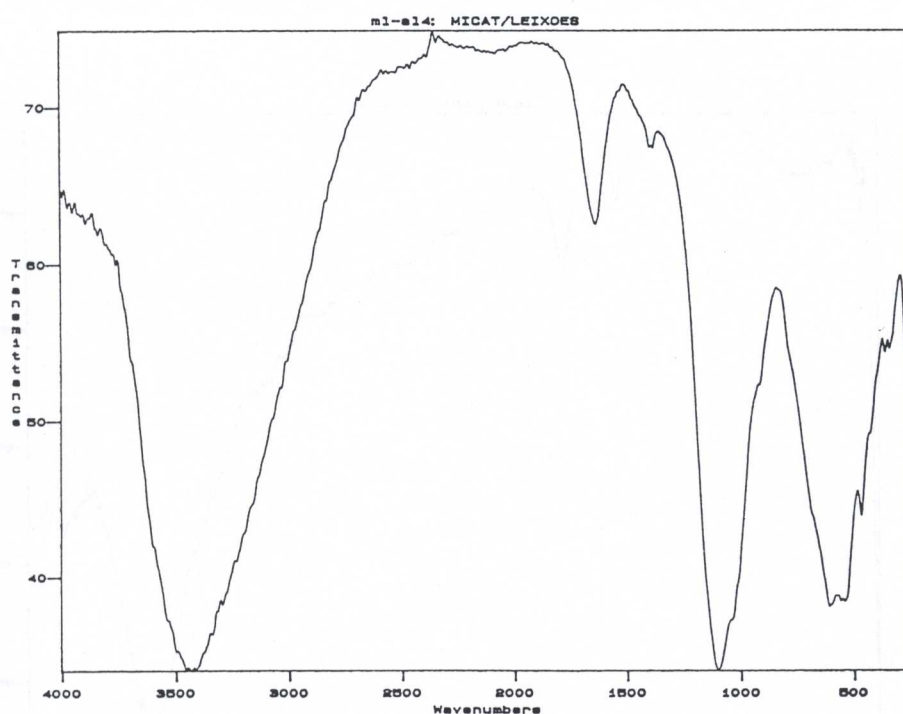


Figura 4.17 - Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões.

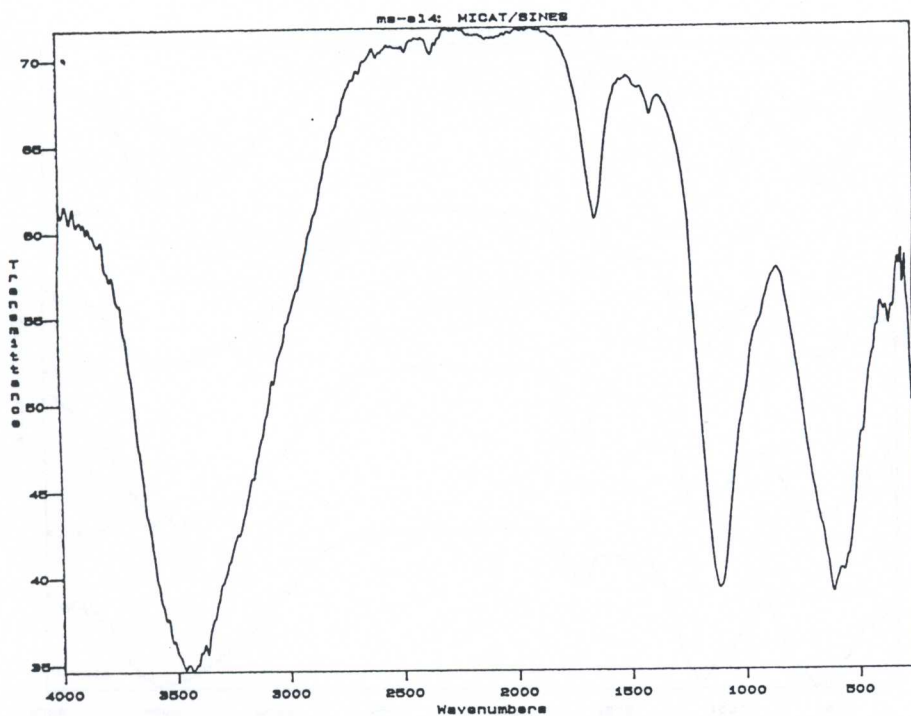


Figura 4.18 - Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Sines.

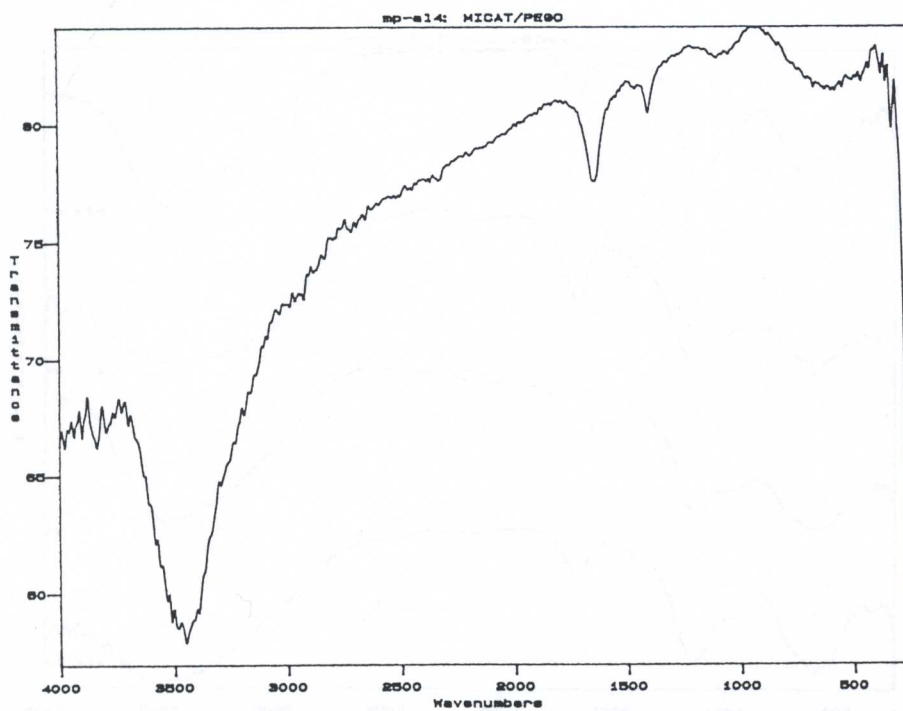


Figura 4.19 - Espectro de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Pego.

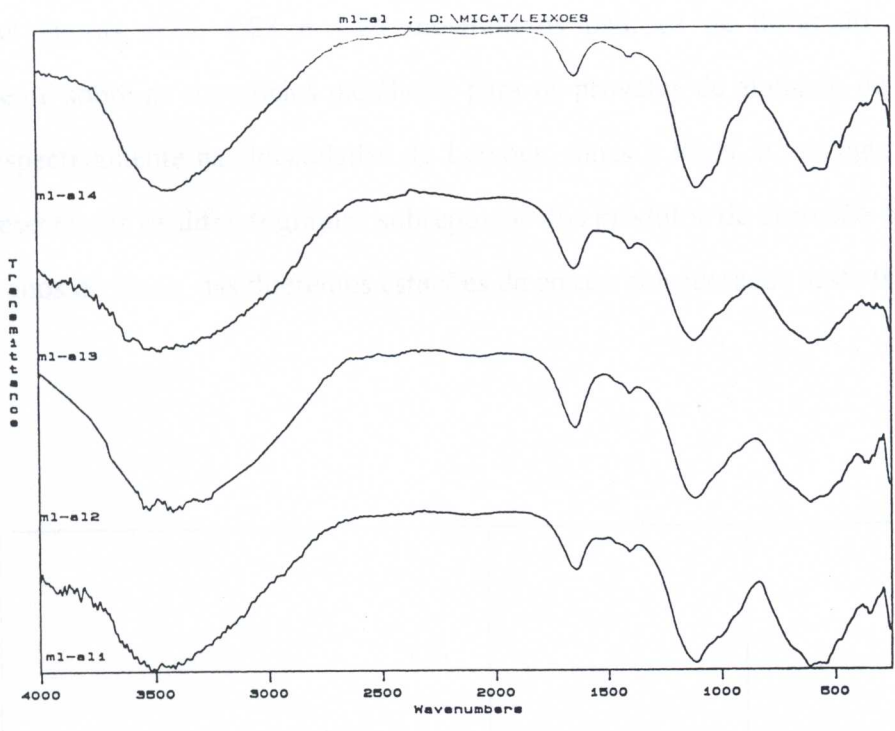


Figura 4.20 - Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões.

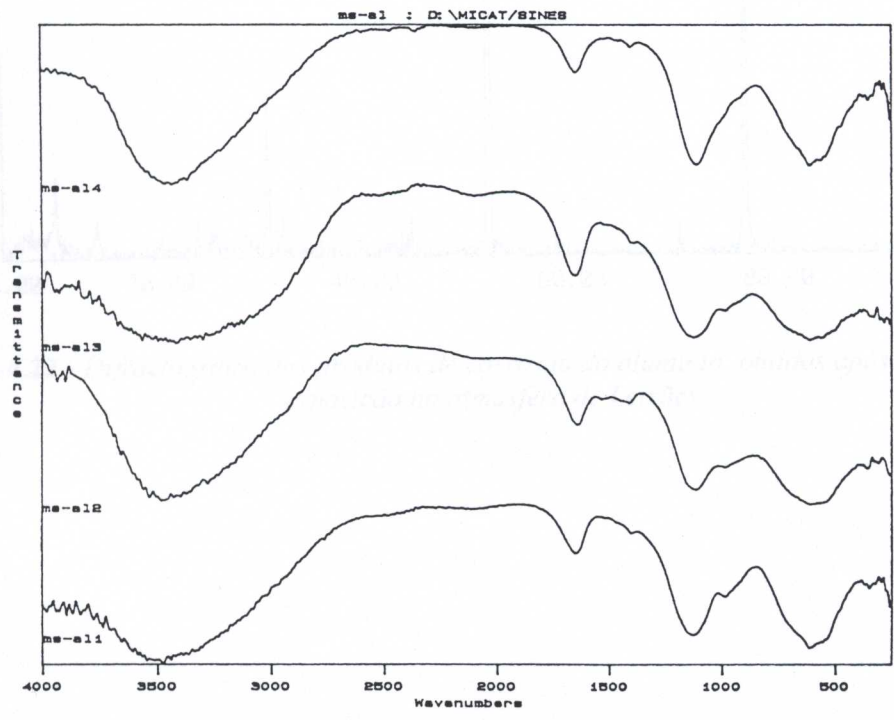


Figura 4.21 - Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Sines.

As figuras 4.22, 4.23 e 4.24 mostram os padrões de difracção, que obtivemos directamente sobre as superfícies metálicas, para os provetes de alumínio de quatro anos de idade, respectivamente nas localidades de Leixões, Sines e Pego, e nas figuras 4.25, 4.26 e 4.27 apresentamos os difractogramas sobrepostos dos produtos de corrosão de um, dois, três e quatro anos de idade, nas diferentes estações de ensaio consideradas neste trabalho.

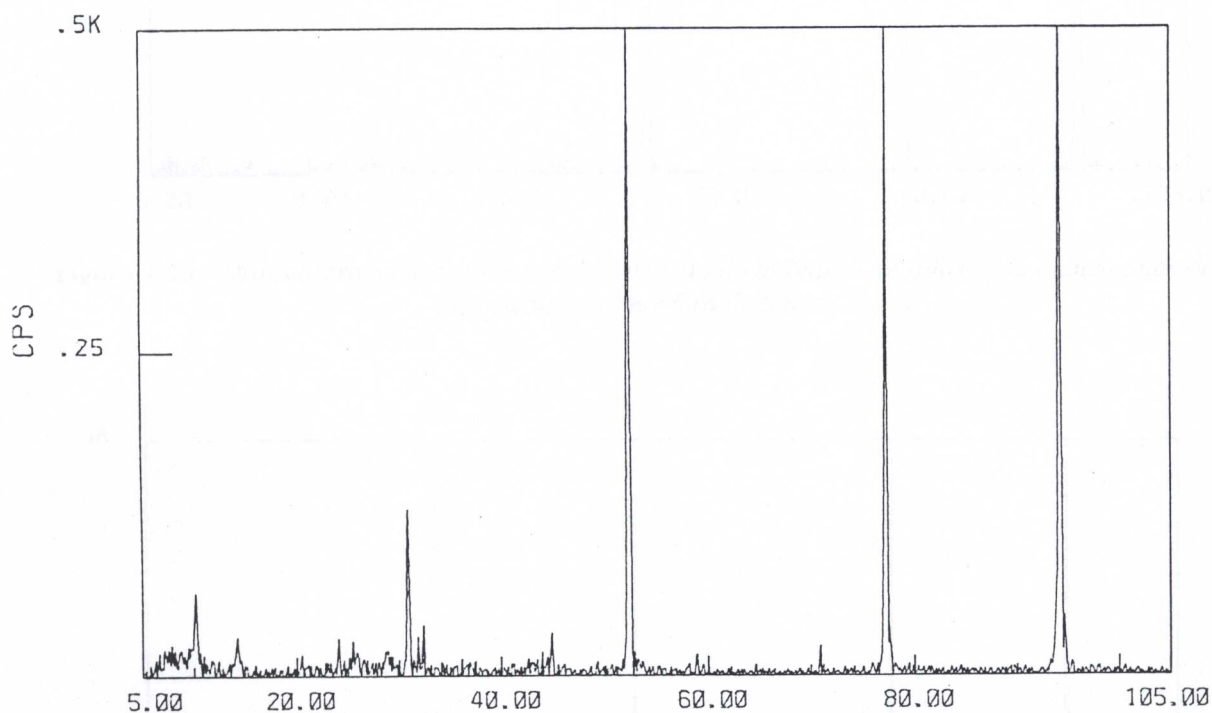


Figura 4.22 - Diffractograma dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões.

Figura 4.23 - Diffractograma dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Pego.

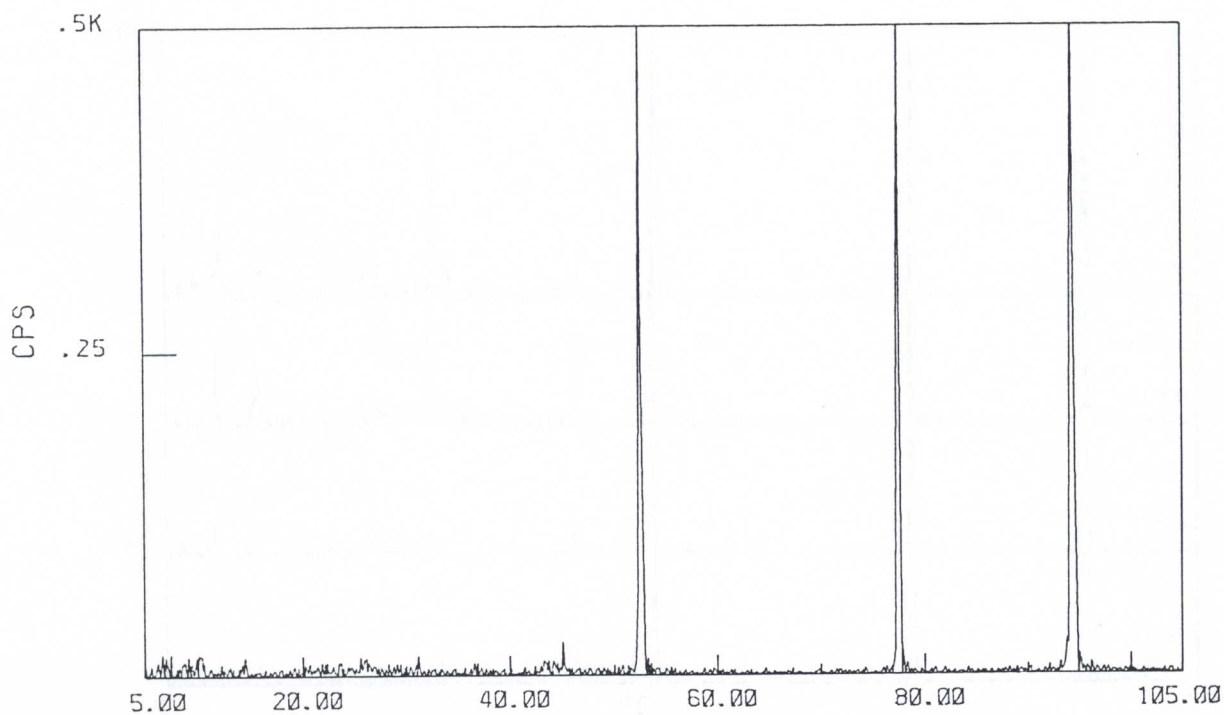


Figura 4.23 - Diffractograma dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Sines.

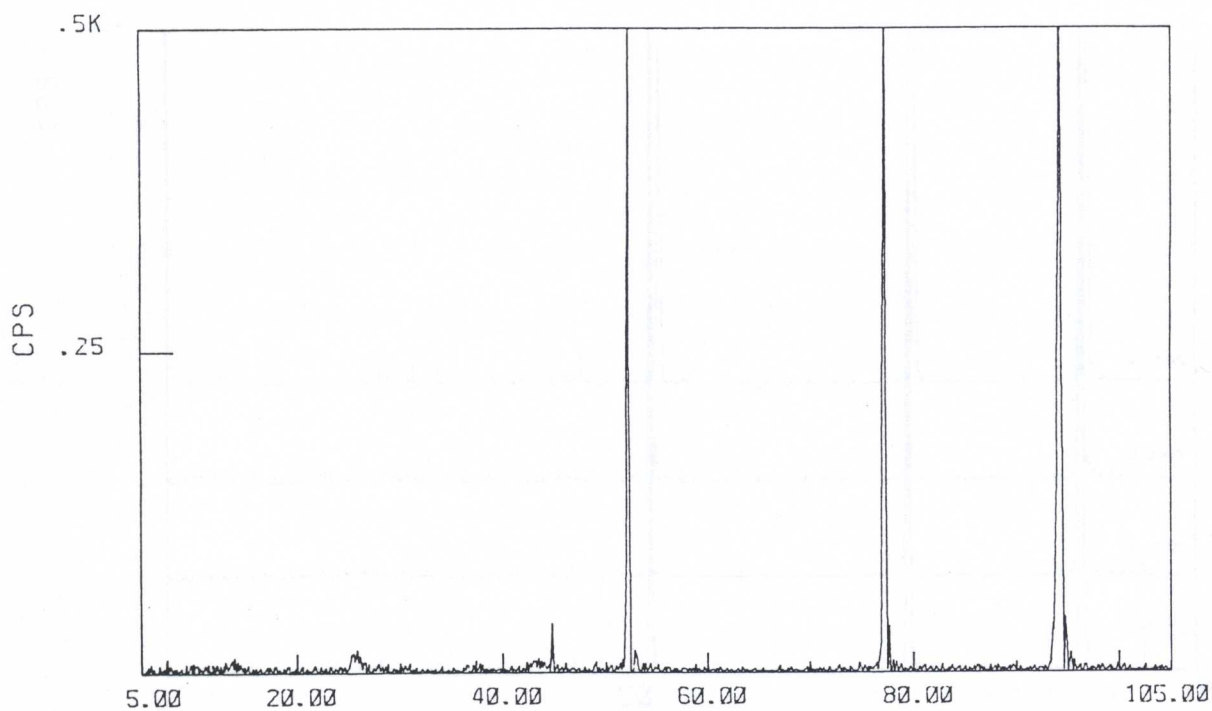


Figura 4.24 - Diffractograma dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição na atmosfera de Pego.

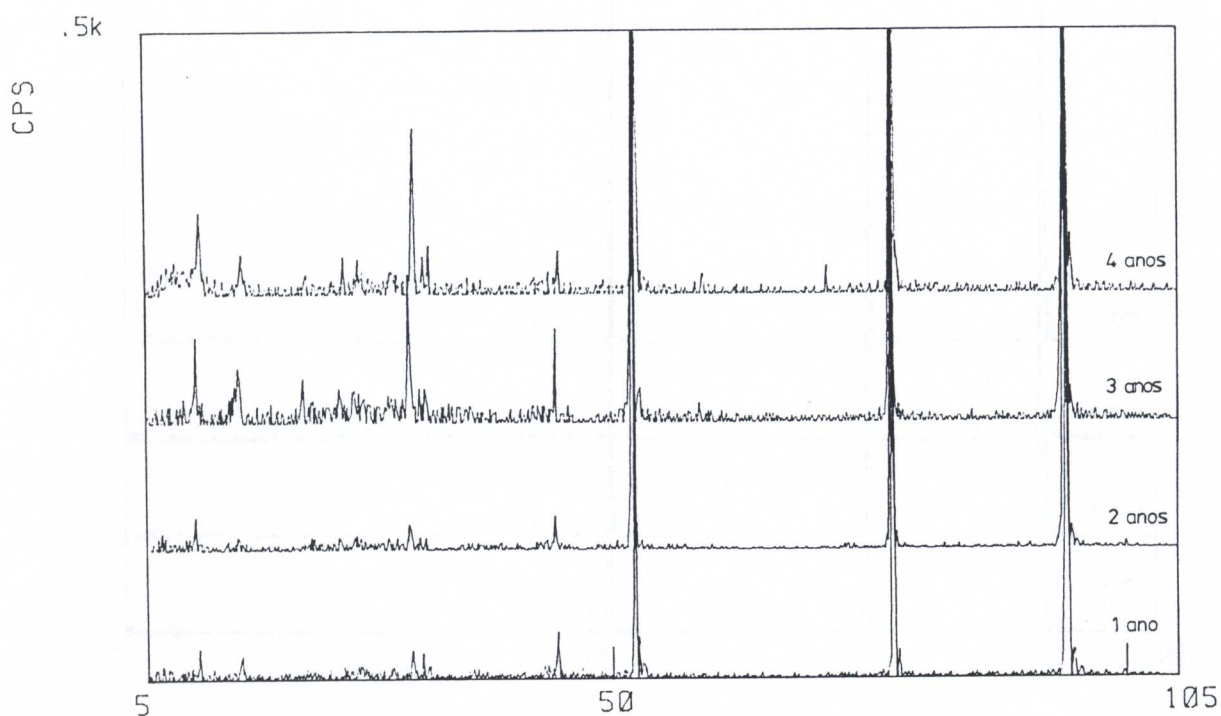


Figura 4.25 - Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Leixões.

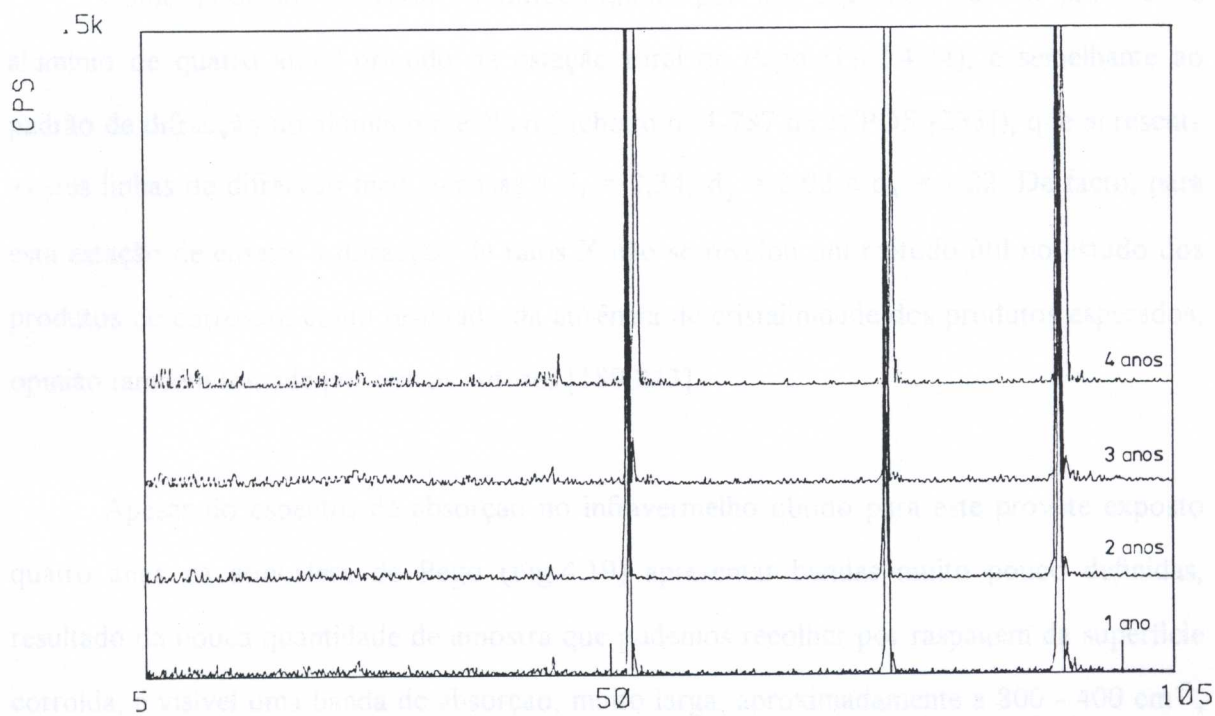


Figura 4.26 - Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Sines.

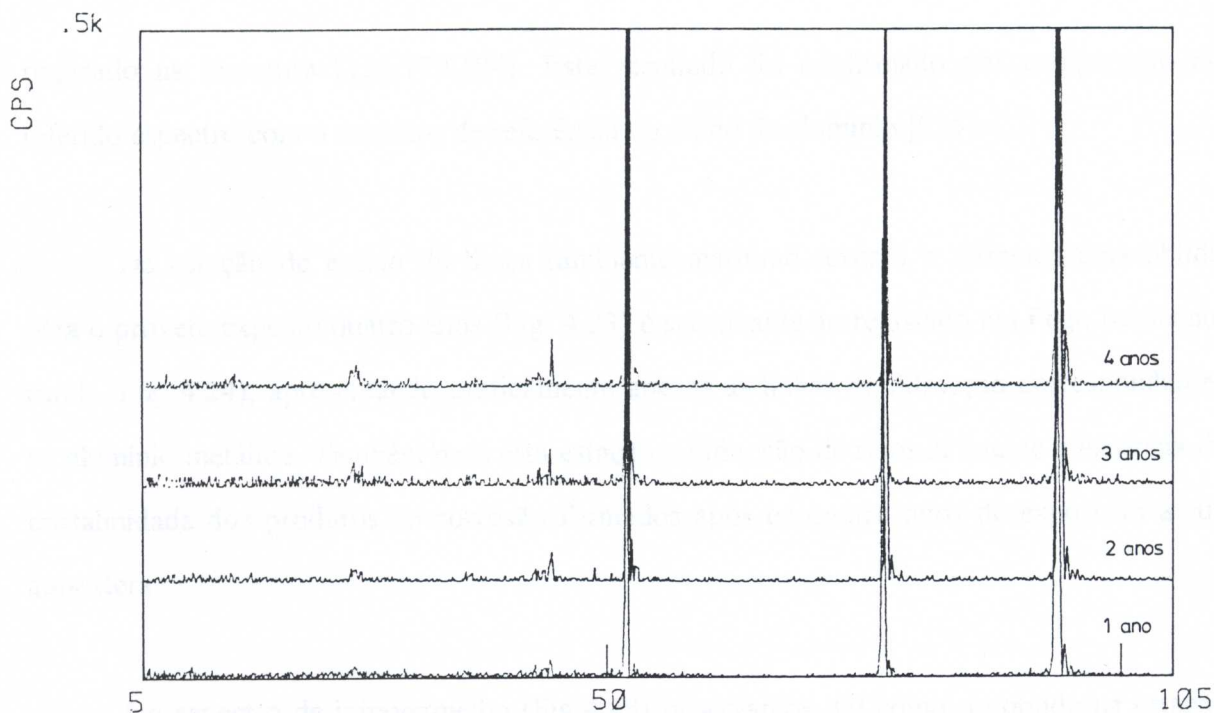


Figura 4.27 - Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após um, dois, três e quatro anos de exposição na atmosfera de Pego.

Como podemos observar, o difractograma por nós registado para o provete de alumínio de quatro anos, oriundo da estação rural de Pego (Fig. 4.24), é semelhante ao padrão de difracção do alumínio metálico (ficheiro nº 4-787 da JCPDS [233]), que apresenta as três linhas de difracção mais intensas a $d_1 = 2,34$, $d_2 = 2,02$ e $d_3 = 1,22$. De facto, para esta estação de ensaio, a difracção de raios X não se revelou um método útil no estudo dos produtos de corrosão, como resultado da ausência de cristalinidade dos produtos esperados, opinião também tomada por outros autores [189,243].

Apesar do espectro de absorção no infravermelho obtido para este provete exposto quatro anos na atmosfera de Pego (Fig.4.19) apresentar bandas muito pouco definidas, resultado da pouca quantidade de amostra que pudemos recolher por raspagem da superfície corroída, é visível uma banda de absorção, muito larga, aproximadamente a $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$, característica do óxido de alumínio, o principal produto de corrosão, para este metal,

registado na literatura [156,179,184]. Este resultado foi confirmado por comparação do referido espectro com o espectro de referência do óxido de alumínio [235].

Na estação de ensaio de Sines (ambiente marítimo-severo) o difractograma obtido para o provete exposto quatro anos (Fig. 4.23) é semelhante ao registado em Pego (ambiente rural - Fig. 4.24), apresentando praticamente apenas as linhas de difracção correspondentes ao alumínio metálico. Também para esta estação a difracção de raios X sugere a ausência de cristalinidade dos produtos de corrosão formados após os quatro anos de exposição à sua atmosfera.

No espectro de infravermelho (Fig.4.18) observamos, tal como no obtido na estação de Pego, a presença das bandas de absorção do óxido de alumínio hidratado, com vibrações do grupo OH a aproximadamente $3\ 450\text{ cm}^{-1}$ e $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ e as vibrações características da ligação Al - O entre 550 e 450 cm^{-1} (vibração forte e larga) e a aproximadamente 370 cm^{-1} (vibração fraca).

Contudo, e contrariamente ao que sucede em Pego, o espectro também nos sugere a presença do grupo sulfato, SO_4^{2-} , com vibrações características a aproximadamente $1\ 120\text{ cm}^{-1}$ (banda intensa) e 980 cm^{-1} (banda pouco intensa). Como este grupo também absorve entre 670 e 560 cm^{-1} , a banda intensa e larga que aparece nesta zona do espectro resulta, provavelmente, da sobreposição das bandas devidas ao óxido de alumínio e a um composto sulfatado. O facto do difractograma dos produtos de corrosão formados nesta estação de Sines (Fig. 4.23) não revelar a presença de nenhum destes compostos sugere-nos, para ambos, uma natureza amorfa.

Por esta razão e por se tratar de uma mistura de compostos, não nos é possível, unicamente com base nos resultados destas técnicas, prever a estrutura provável para o

composto sulfatado sugerido por infravermelho, embora possamos inferir sobre a possibilidade de uma estrutura do tipo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou, segundo Graedel [244], do tipo $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_y \cdot (\text{OH})_z$, um sulfato também amorfo. A presença do sulfato de alumínio hidratado $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ tem sido confirmada nos produtos de corrosão deste metal observados em estruturas expostas à intempérie [195] e Johnson et al. [198] mostraram que em atmosferas contaminadas por SO_2 , a presença de partículas de fumo produzidas industrialmente e, como tal, frequentemente encontradas nas proximidades dos locais de combustão das matérias fósseis, promove a produção de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Desta maneira, o aparecimento de um tal composto sulfatado na camada de produtos de corrosão do alumínio na atmosfera marítima-severa de Sines, embora aparentemente surpreendente, é facilmente compreendido pelo facto da mesma estar poluída por esse contaminante (quadro 4.2).

A presença de óxido de silício, SiO_2 , com absorções a aproximadamente 1 100 e 470 cm^{-1} , também é sugerida no espectro de infravermelho dos produtos de corrosão formados após quatro anos de exposição na atmosfera de Sines. De referir que o difractograma correspondente a esta estação (Fig. 4.23) parece confirmar a presença deste composto.

Na estação de ensaio de Leixões (ambiente marítimo-industrial), o difractograma que obtivemos para o provete de alumínio exposto quatro anos (Fig.4.22) é algo mais complexo que os registados nas estações de Sines (ambiente marítimo-severo - Fig. 4.23) e Pego (ambiente rural - Fig. 4.24), observando-se, além das linhas de difracção correspondentes ao alumínio metálico, a presença de óxido de silício, SiO_2 , (ficheiros nº 14-717, 16-380, 18-1169, 27-605, 31-1234, 32-993, 33-1161 e 35-63 da JCPDS [233]) e de cloreto de alumínio hidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ficheiro nº 8-453, da JCPDS [233]). A semelhança dos padrões de difracção deste metal nas estações de Sines e Pego, e a maior complexidade do obtido nesta estação de Leixões, é bem evidente na figura 4.28, que apresenta a sobreposição dos referidos difractogramas nas três estações de ensaio.

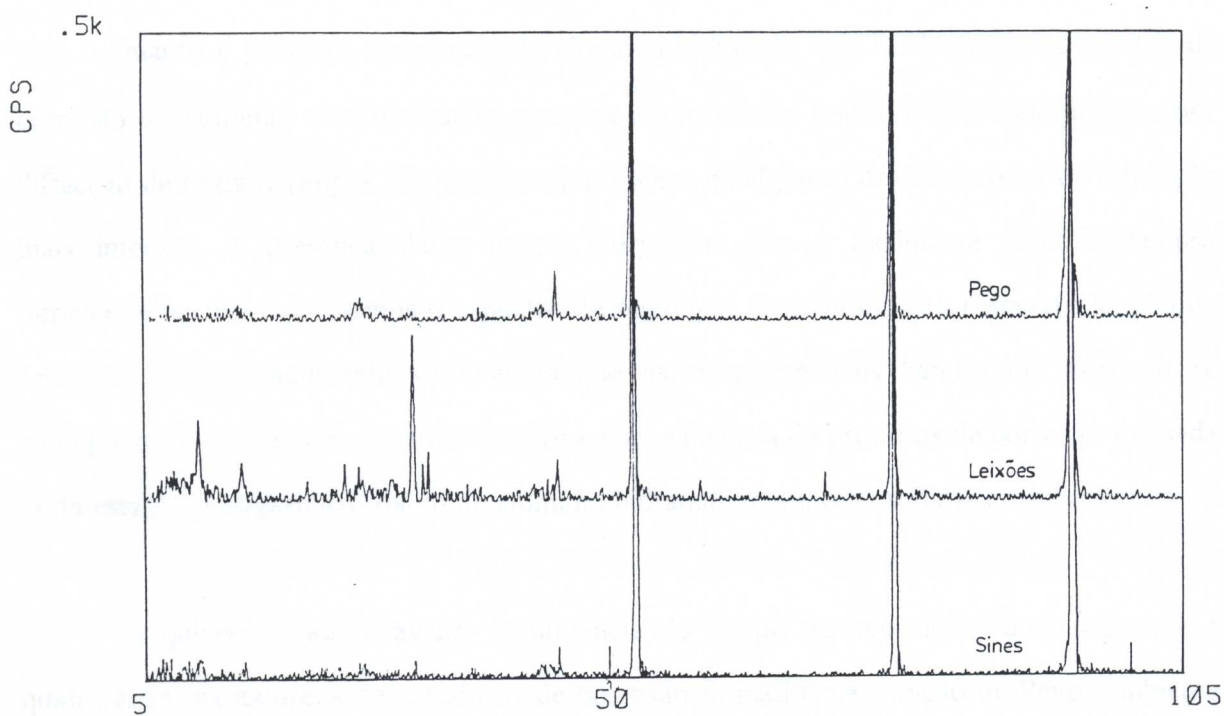


Figura 4.28 - Sobreposição dos difractogramas dos produtos de corrosão do alumínio, obtidos após quatro anos de exposição nas atmosferas de Leixões, Sines e Pego.

O espectro de infravermelho (Fig. 4.17) apresenta as mesmas características do obtido em Sines (Fig. 4.18), observando-se a presença das bandas de absorção características do óxido de alumínio hidratado, bem como as características do grupo sulfato, SO_4^{2-} . O facto de não termos obtido, por difracção de raios X, qualquer evidência da existência de um sulfato de alumínio hidratado nesta estação de Leixões, cuja presença na superfície em estudo confirmámos, tal como em Sines, por espectroscopia de absorção no infravermelho, sugere-nos uma natureza amorfa para este produto de corrosão, um resultado confirmado numa investigação conduzida por Friel [245].

A presença de óxido de silício, SiO_2 , nos produtos de corrosão, também é sugerida por infravermelho e embora não tenhamos procedido a um estudo quantitativo, parece que a mesma está presente na superfície do provete exposto nesta estação em quantidade algo superior à registada na estação marítima-severa de Sines.

Quanto à presença do cloreto de alumínio hidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nos produtos de corrosão do alumínio exposto quatro anos na atmosfera de Leixões, que identificámos por difracção de raios X (Fig. 4.22) mediante a presença de algumas das suas riscas de difracção mais intensas, a presença deste grupo inorgânico não é facilmente identificada por infravermelho. Se observarmos o espectro de referência deste composto (espectro nº 726 da referência [235]) facilmente verificamos que as suas principais bandas de absorção se sobrepõem com as dos compostos cuja presença na película de produtos de corrosão formada nesta estação já sugerimos (óxido de alumínio hidratado, composto sulfatado e sílica).

Se quisermos agora avaliar a influência do tempo de exposição (um, dois, três e quatro anos) na natureza dos produtos de corrosão formados na estação de Pego (ambiente rural - Fig. 4.27), verificamos que não se observam diferenças significativas ao passarmos de um a quatro anos. De facto, para esta estação, em qualquer um dos períodos de exposição, os difractogramas são semelhantes ao padrão de difracção do alumínio metálico (ficheiro nº 4-787 da JCPDS [233]), o que indica a natureza amorfa dos eventuais produtos de corrosão que se possam formar por exposição dos provetes de alumínio a esta atmosfera rural, quase isenta de poluição atmosférica (quadro 4.2) Contudo, a impossibilidade de se obterem produtos de corrosão por raspagem da superfície dos provetes para os primeiros três anos de exposição, e o facto do espectro de absorção no infravermelho mesmo no final dos quatro anos de exposição apresentar as bandas de absorção características, como já referimos, do óxido de alumínio hidratado muito pouco intensas, confirmam a pequena quantidade de produtos de corrosão formada nesta estação.

Para a estação marítima-severa de Sines, a comparação dos difractogramas obtidos para os provetes corroídos de um, dois e três anos com o registado para o provete exposto quatro anos na atmosfera (Fig. 4.26), também não indica diferenças significativas ao passarmos de um a quatro anos observando-se, tal como na estação de Pego, as linhas de

difracção do alumínio metálico. Porque os espectros de absorção no infravermelho (Fig. 4.21) revelam a presença de óxido de alumínio hidratado e de compostos ricos em SO_4^{2-} , concluímos que os produtos de corrosão possuem uma natureza amorfa.

O estudo comparativo dos referidos espectros obtidos para um, dois, três e quatro anos de exposição (Fig.4.21) mostra-nos que os mesmos são semelhantes entre si, o que sugere que, com o aumento do período de exposição, não é possível detectar por esta técnica eventuais transformações de fase, parecendo manter-se invariável a composição da camada de produtos de corrosão inicial. Poderão entretanto ocorrer, embora em pequena extensão, variações na quantidade relativa dos produtos presentes mas, dada a natureza exclusivamente qualitativa do presente trabalho, quaisquer considerações de carácter quantitativo seriam especulação.

No que respeita à estação marítima-industrial de Leixões, a única diferença a registar ao compararmos o padrão de difracção correspondente ao provete de quatro anos com os obtidos pela equipa do projecto MICAT [140] em Portugal nos três períodos anteriores (Fig. 4.25), é o aparente aumento da quantidade de SiO_2 e de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presentes na superfície do provete, observado no terceiro ano. Uma vez que, como já referimos, a presença da sílica resulta da deposição de partículas atmosféricas transportadas pelos ventos, podemos concluir que esta maior quantidade de sílica observada a partir do terceiro ano, que também observámos nesta estação de ensaio para o cobre, se deve provavelmente ao aumento da rugosidade das superfícies dos provetes de ensaio e, conseqüentemente, à tendência a uma maior retenção de poeiras provenientes, quer da atmosfera, quer do solo. Por sua vez, o aparente aumento da quantidade de cloreto de alumínio hexahidratado, também a partir do terceiro ano, provavelmente é devido ao facto da película de produtos de corrosão apresentar uma estrutura pouco aberta, o que dificulta, conseqüentemente, a lexiviação deste composto pelas águas da chuva.

Quanto ao resultado da análise comparativa dos espectros de infravermelho dos produtos de corrosão formados na superfície dos provetes de alumínio após os quatro períodos de exposição à atmosfera marítima-industrial desta estação (Fig. 4.20), ele é semelhante ao observado em Sines, verificando-se que os espectros de um, dois e três anos de exposição são, praticamente, idênticos ao obtido para o quarto ano. As únicas diferenças a registar a partir deste estudo comparativo, embora aparentemente pouco significativas, são o aumento da quantidade de sílica presente no quarto ano, bem como o aparecimento de uma banda de absorção muito pouco intensa e definida, a valores do número de onda muito baixos (próximo dos 400 cm^{-1}), possivelmente devida à presença de um composto com uma ligação metal - Cl, que a difracção de raios X indica ser pertencente ao cloreto de alumínio hexahidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Em suma, podemos dizer que os resultados da análise comparativa que efectuámos por difracção de raios X são, à primeira vista, consistentes com os que obtivemos por espectroscopia de absorção no infravermelho e parecem confirmar, no seu conjunto, que as superfícies de alumínio sofrem um ataque relativamente pouco intenso a testar pela quantidade e natureza dos seus produtos de corrosão, durante os quatro anos de exposição, nas estações de Leixões, Sines e Pego.

O facto dos difractogramas das superfícies de alumínio corroídas exibirem praticamente só as linhas do alumínio metálico mostra que a película de produtos de corrosão que cobre as referidas superfícies possui uma estrutura praticamente amorfa, já que a difractometria de raios X só permite a identificação de espécies cristalinas. Contudo, não é possível afirmarmos a ausência de produtos de corrosão cristalinos, mas estes, a estarem presentes, só o estarão em quantidades inferiores ao limite de detecção do método usado.

Por sua vez, a técnica de absorção no infravermelho com transformada de Fourier permitiu-nos confirmar que, na atmosfera pouco poluída de Pego, a película de produtos de corrosão sobre as superfícies de alumínio consiste essencialmente de uma camada de óxido de alumínio hidratado, enquanto que nas atmosferas de Leixões (marítima-industrial) e de Sines (marítima-severa) que apresentam quantidades substanciais de poluição atmosférica oriunda das fontes industriais em adição aos poluentes marítimos, além deste composto, também está presente um sulfato de alumínio, possivelmente hidratado e de estrutura não identificada que, ao não ser detectado por difracção de raios X supomos ser, tal como o Al_2O_3 , de natureza amorfa. Embora os resultados não sejam conclusivos quanto a considerações de natureza quantitativa, uma vez que, como já referimos, procedemos apenas a um estudo qualitativo, parece podermos dizer que na estação de Sines a quantidade presente deste composto sulfatado é inferior à que ocorre em Leixões, para idênticos períodos de exposição, o que é consistente com o maior conteúdo de SO_2 na atmosfera marítima-industrial de Leixões.

Apesar da espectrometria de absorção no infravermelho não ter revelado de forma clara a presença de cloretos na película de produtos de corrosão, aquela era esperada nas atmosferas marítimas e foi confirmada por difractometria de raios X na estação de ensaio de Leixões. O quadro 4.12 sumaria os produtos de corrosão por nós detectados nas superfícies de alumínio após quatro anos de exposição às três atmosferas em estudo, Leixões, Sines e Pego, por ambas as técnicas de análise de superfícies utilizadas.

Estação de ensaio	Tipo de atmosfera	IV	DRX
Leixões	Marítima-industrial	$Al_2O_3 \cdot nH_2O$ SiO_2 ; SO_4^{2-} ; OH^-	Al; SiO_2 ; $AlCl_3 \cdot 6H_2O$
Sines	Marítima-severa	$Al_2O_3 \cdot nH_2O$ SiO_2 ; SO_4^{2-} ; OH^-	Al
Pego	Rural	$Al_2O_3 \cdot nH_2O^*$	Al

* Em quantidade relativamente pequena.

Quadro 4.12 - Grupos funcionais e compostos que identificámos por FTIR e DRX nas superfícies de alumínio de quatro anos de idade.

Os resultados deste estudo, que teve uma duração máxima de exposição atmosférica dos provetes de alumínio de quatro anos, parecem concordar com a ideia, partilhada por muitos investigadores, de que este metal, pela sua natureza, é um dos materiais que menos degradação sofre ao ser submetido a longos períodos de exposição à atmosfera. Tal pode ser explicado pelas características passivantes da camada natural de óxido de alumínio que se forma espontaneamente ($\Delta G^0 = - 378,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ [43]) à sua superfície.

3.4 Considerações finais

Os produtos de corrosão do cobre e do alumínio formados nas atmosferas de Leixões (marítima-industrial), Sines (marítima-severa) e Pego (rural) foram estudados por espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por difractometria de raios X (DRX) com vista à sua identificação. Os resultados que obtivemos permitem-nos fazer algumas considerações e tirar algumas conclusões que apresentamos em continuação.

As duas técnicas de análise que utilizámos revestiram-se de grande importância no estudo dos produtos de corrosão do cobre e do alumínio. Contudo, como foram utilizadas sem complemento de outras técnicas, não nos permitiram distinguir claramente as várias fases e estruturas presentes formadas ao longo do tempo, pelo menos no que respeita às superfícies de cobre. De facto, sendo as patinas de cobre constituídas por estruturas complexas de compostos químicos de naturezas relativamente semelhantes, como por exemplo os vários sulfatos possíveis, os parâmetros de medida das duas técnicas usadas (números de onda, $\bar{\nu}$, das bandas de absorção no infravermelho e as distâncias interplanares, d , das redes cristalinas,

em difracção de raios X) foram em alguns casos demasiado próximos para nos permitirem a definição clara de quais as fases que estavam realmente presentes.

Contudo, ainda que não nos tenham permitido uma "identificação fina" dos componentes das películas de produtos de corrosão do cobre e do alumínio, as referidas técnicas permitiram-nos retirar várias conclusões interessantes do estudo efectuado:

- Ainda que os componentes das patinas de cobre não reflectam directamente a composição atmosférica, os resultados obtidos mostram-nos claramente que os constituintes das atmosferas de exposição influenciam as velocidades de formação e as estruturas cristalinas formadas.

- Assim, as superfícies de cobre expostas na atmosfera rural de Pego conduziram a espectros de absorção no infravermelho que parecem sugerir-nos (pelas pequenas bandas de absorção que revelam na região dos $690 - 620 \text{ cm}^{-1}$ [243] e pela forma da banda de absorção característica do grupo OH em $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$) a presença de pequena quantidade de posnjakite, um sulfato básico de cobre hidratado, de fórmula $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que tem sido proposto nos produtos de corrosão formados inicialmente nas superfícies de cobre; a presença deste composto na patina formada após um ano de exposição parece ser suportada pelo difractograma que obtivemos com o provete correspondente, exposto um ano na atmosfera. Contudo, o principal componente destas patinas, para além da cuprite, Cu_2O , parece-nos ser o sulfato básico de cobre brochantite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, cujo crescimento se revelou mais significativo entre o segundo e o terceiro ano de exposição. De facto, a literatura cita este composto como o principal produto de corrosão do cobre ao cabo dos anos.

- Quaisquer outros componentes das patinas de cobre formados por exposição na atmosfera de Pego, a estarem presentes, será na forma de vestígios.

- Para as superfícies de cobre expostas em Leixões (atmosfera marítima-industrial) e Sines (atmosfera marítima-severa), quer os espectros de infravermelho, quer os difractogramas de raios X que obtivemos são mais complicados que os obtidos em Pego, revelando a presença, para além da cuprite, de estruturas bastante mais complexas de sulfatos e cloretos. Tal como em Pego, e de acordo com a literatura, também encontramos que a brochantite é um dos sulfatos básicos de cobre presentes nos dois tipos de superfícies. Contudo, os difractogramas parecem mostrar-nos que o principal sulfato presente é o sulfato de cobre penta-hidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que aparece em maior quantidade relativa nas patinas formadas na atmosfera de Leixões (onde o teor de SO_2 é significativamente maior) do que nas patinas formadas na atmosfera de Sines, onde é mais significativo o teor de cloretos. Nas patinas formadas em Leixões também detectámos a presença de sílica, SiO_2 , proveniente das poeiras atmosféricas.

- Por seu lado, as patinas de cobre formadas em Sines revelaram mais rapidamente, e em quantidade mais significativa que em Leixões, a presença de cloretos do tipo $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, que as técnicas utilizadas não nos possibilitaram distinguir entre a atacamite e a paratacamite, dois compostos isomórficos que correspondem àquela fórmula molecular. Clara foi a quantidade significativamente maior de cuprite, Cu_2O , detectada por difracção de raios X nas patinas formadas nesta estação, comparativamente às patinas formadas em Leixões. Independentemente da quantidade de cuprite realmente formada nas duas atmosferas, tal parece-nos ser devido ao facto da estrutura da película de produtos de corrosão formada em Sines, ao ser mais aberta (menos compacta) permitir "ver" mais facilmente por varrimento com a técnica de difracção de raios X a cuprite subjacente.

- Para as estações de Leixões e Sines parece também ser possível sugerirmos a presença de vestígios de nantokite, CuCl , e/ou tolbachite, CuCl_2 , e/ou cloreto de cobre (II), $\text{CuCl}(\text{OH})$, bem como de sulfato de cobre mono-hidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em ambas as patinas. Entretanto, ao contrário dos vestígios de paramelaconite, Cu_4O_3 , possíveis nas patinas formadas na atmosfera marítima-industrial de Leixões, nas patinas formadas na atmosfera marítima-severa de Sines parece possível detectarmos a presença de vestígios de azurite, um carbonato básico de fórmula $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

- Os resultados obtidos com as patinas de cobre formadas nas estações de Leixões e Sines permitem-nos ainda concluir que a quantidade de compostos clorados nas películas de produtos de corrosão aumenta com o tempo de exposição, embora mais significativamente a partir do segundo ano.

- Quanto ao estudo das películas de produtos de corrosão das superfícies de alumínio por ambas as técnicas, ele revelou-nos que sobre elas o único composto cristalino que se forma, e que só foi possível detectarmos, ainda que em quantidades vestigiais, nas superfícies expostas na estação de Leixões, é o cloreto de alumínio hexa-hidratado, de fórmula $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Todos os outros componentes da película de produtos de corrosão, cuja quantidade aumentou, tal como esperávamos, com o tempo de exposição, nomeadamente o óxido de alumínio, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (normalmente designado por alumina) cuja presença confirmámos nas três atmosferas, e eventuais sulfatos que detectámos nas superfícies expostas em Leixões e Sines, têm uma estrutura amorfa; por esta razão, não nos foi possível detectar nenhum deles por difracção de raios X, uma vez que esta técnica apenas relata espécies cristalinas.

- Nos ensaios de exposição atmosférica das superfícies de alumínio, e contrariamente ao que verificámos para o cobre, parece-nos não ocorrerem mudanças significativas na natureza dos produtos de corrosão, nos primeiros quatro anos de exposição.

- A presença de sílica nalgumas superfícies em exposição, comumente encontrada nas películas de produtos de corrosão formados à intempérie, é ocasionada pelas partículas de deposição atmosférica, transportadas pelo vento e provenientes do solo e da erosão das rochas, areias, etc..

- No estudo comparativo que realizámos por infravermelho as ligeiras diferenças que observámos na intensidade das bandas de absorção não podem ser atribuídas, com segurança, à presença de uma maior ou menor quantidade, na película de produtos de corrosão, dos compostos responsáveis por essas absorções, uma vez que se tratou unicamente de um estudo qualitativo.

- Dado que o conhecimento do efeito da variável tempo é de importância crucial na hora de realizarmos previsões de corrosão atmosférica a longo prazo, seria recomendável estendermos este estudo a períodos de exposição de maior duração. De facto, para o cobre, a exposição de quatro anos é um período demasiado curto para se desenvolver efectivamente a patina verde num grau significativo nas localidades estudadas pelo que, para este metal, a informação que obtivemos não é suficiente para prevermos o comportamento da corrosão atmosférica de longa duração nessas atmosferas. O mesmo podemos dizer para o alumínio.

Paralelamente ao estudo da composição dos produtos de corrosão pelas técnicas de análise de superfícies que utilizámos teria sido também interessante termos procedido a um estudo da morfologia das películas de corrosão por microscopia electrónica de varrimento, de modo a melhor precisarmos a influência da fase intermédia no sistema heterogéneo metal /

produtos de corrosão / meio corrosivo, que condiciona a acção do meio sobre o material metálico.

Tudo o que dissemos, é consistente com a ideia de que o cobre e o alumínio devem a sua relativa elevada resistência à corrosão atmosférica, aos produtos de corrosão que cobrem a sua superfície, protegendo-a da acção agressiva do meio. No alumínio, essa resistência é devida à formação de um filme passivante de óxido amorfo, enquanto que no cobre se deve à presença de uma película formada por uma mistura de produtos de corrosão (óxidos, sulfatos e/ou cloretos de cobre, dependendo da atmosfera) que exhibe propriedades relativamente protectoras. Contudo, os resultados por nós obtidos parecem mostrar que o alumínio, apesar de ser um metal mais activo que o cobre, possui uma maior resistência à atmosfera. Em qualquer dos casos fica demonstrada a grande importância do papel desempenhado pelas películas de produtos de corrosão nos fenómenos de corrosão atmosférica, dos dois metais estudados, que permitem o seu emprego na maioria das atmosferas naturais, sem nenhuma protecção adicional. Devemos contudo chamar a atenção para os casos de exposição destes metais em atmosferas muito contaminadas ou ricas em cloretos; nestes casos, a velocidade de corrosão poderá atingir valores significativos, ao ocorrer corrosão por picadas, especialmente nas superfícies de alumínio.

Para finalizarmos, consideramos oportuno referir que o uso de técnicas de avaliação de variação de peso, metalográficas, espectrometria de fotoelectrões de raios X, fotoluminescência, microsonda electrónica, redução coulométrica, cromatografia iónica, espectroscopia de electrões Auger e outras, têm sido usadas por vários investigadores com vista a estudar aspectos específicos de composição / estrutura das películas de produtos de corrosão formadas na atmosfera. Só a conjugação de várias técnicas permitirá estudar completamente os mecanismos de ocorrência na corrosão atmosférica das superfícies metálicas, dependendo a sua selecção da natureza do material a estudar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Edeleanu, C., Corrosion information: the engineer's need, *British Corrosion Journal*, **20** (3), 101-103 (1985).
- [2] Almeida, E. M.; Soares, A. M.; Cabral, A. M., *Curso de Corrosão e Protecção de Materiais*, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (LNETI) (1987).
- [3] Trethewey, K. R.; Chamberlain, J., *Corrosion - for students of Science and Engineering*, New York: Longman Scientific & Technical (1989).
- [4] González, J. A.; Otero, E., Corrosión en la industria química: generadores de vapor. In Feliu, S.; Andrade, M. C. (Coord.) *Corrosion y Proteccion Metalicas*, Vol. I, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 157-179 (1991).
- [5] Khalil, C. N.; Mainier, F. B.; Franco, Z. A., Ocorrência de corrosão localizada em poços de injeção de vapor para recuperação secundária de petróleo, *Corrosão e Protecção*, **3**, 8-12 (1988).
- [6] Ships' engines attacked, *Corrosion Prevention & Control*, **28** (3), 2-3 (1981).
- [7] Ship Corrosion and the role of Classification Societies, *Corrosion Prevention & Control*, **40** (4), 75-77 (1993).
- [8] Bridge Corrosion Problems, *Corrosion Prevention & Control*, **27** (4), 1-2 (1980).
- [9] Castro, E.; Cravo, M. R., A civilização e a deterioração dos monumentos de pedra, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **28**, 46-50 (1987).
- [10] Gentil, V., Casos de Corrosão Associados com o Uso de Tubulações de Cobre, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **8** (3), 91-103 (1989).
- [11] Lima, N. A., A Corrosão Está Deteriorando as Estruturas das Pontes e Viadutos da Cidade do Rio de Janeiro, *Corrosão e Protecção*, **7**, 8-16 (1989).

- [12] Andrade, C.; González, J. A., Corrosión en la industria de la construcción. In Feliu, S.; Andrade, M. C. (Coord.) *Corrosion y Proteccion Metalicas*, Vol. I, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 195-218 (1991).
- [13] Car Corrosion Problems, *Corrosion Prevention & Control*, **27** (3), 1-2 (1980).
- [14] McArthur, H., Motor vehicle corrosion: safe at any age?, *Corrosion Prevention & Control*, **28** (3), 5-10 (1981).
- [15] Vaamonde, A. J. V., La corrosión en el automóvil. In Feliu, S.; Andrade, M. C. (Coord.) *Corrosion y Proteccion Metalicas*, Vol. I, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 219-242 (1991).
- [16] Feliu, S.; Bastidas, J. M., La protección anticorrosiva en la industria electrónica. In Feliu, S.; Andrade, M. C. (Coord.) *Corrosion y Proteccion Metalicas*, Vol. I, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 181-194 (1991).
- [17] Santiago, J. A. R., Corrosión en la industria nuclear de generación eléctrica de potencia. In Feliu, S.; Andrade, M. C. (Coord.) *Corrosion y Proteccion Metalicas*, Vol. I, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 243-261 (1991).
- [18] Gentil, V., *Corrosão*, 2ª Edição, Rio de Janeiro: Editora Guanabara, S.A. (1987).
- [19] Escudero, M. L.; Ruiz, J.; González, J. A., Corrosión y degradación de materiales para implantación quirúrgica. In Feliu, S.; Andrade, M. C. (Coord.) *Corrosion y Proteccion Metalicas*, Vol. II, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 41-56 (1991).
- [20] Abrantes, L. M.; Maurício, M. H., Degradação de Ligas Metálicas usadas em Cirurgia Ortopédica, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 44/45, 67-71 (1991).
- [21] Leitão, J., Consequências biológicas da utilização de ligas metálicas em medicina dentária, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 42, 11-12 (1990).
- [22] Lobo, V. M. M., Corrosão Metálica: Termos e Definições em Corrosão de Metais e Ligas, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **5** (4), 118-124 (1986).
- [23] Fitzpatrick, N.; Scamans, G., Aluminium is a fuel for tomorrow, *New Scientist*, **111** (1517), 34-37 (1986).

- [24] Pourbaix, M., *Lições de Corrosão Electroquímica*, 3ª Edição, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (LNETI) (1989).
- [25] Hackerman, N., Corrosion, its Effect on Society. Conferência plenária apresentada no 12th International Corrosion Congress: Houston (1993).
- [26] Stewart, D., Motor vehicle corrosion, *Corrosion Prevention & Control*, **27** (3), 5-8 (1980).
- [27] Uhlig, H. H.; Revie, R. W., *Corrosion and Corrosion Control*, 3ª Edição, New-York: John Wiley & Sons, Inc. (1985).
- [28] Uhlig, H. H., Cost of Corrosion in the United States, *Corrosion*, **6**, 29-33 (1950).
- [29] Corrosion Costs \$10 Billions Per Year, *Materials Performance*, **16**, 29 (1967).
- [30] Hoar, T. P., *Report of the Committee on Corrosion and Protection*, London: Department of Trade and Industry, Her Majesty Stationary Office (HMSO) (1971).
- [31] Pourbaix, A., *Le coût de la corrosion. Evaluation et analyse des actions permettant de la réduire*, Rapports Techniques CEBELCOR, **138**, R. T. 254 (1980).
- [32] Corrosion in the USA, *Corrosion Prevention & Control*, **27** (3), 2-3 (1980).
- [33] Porter, F., 10th European Corrosion Congress, *British Corrosion Journal*, **28** (3), 171-174 (1993).
- [34] Justo, M. J.; Almeida, M. E. M.; Ferreira, M. G. S., A Poluição Atmosférica e a Corrosão Metálica. Comunicação apresentada na 1ª Conferência Nacional de Gestão do Ambiente: Aveiro (1988).
- [35] Price, B., *ABC da Poluição*, 1ª Edição, Lisboa: Publicações Dom Quixote (1994).
- [36] Haynie, F. H., The Economics of Clean Air in Perspective, *Materials Performance*, **30** (4), 33-38 (1974).
- [37] Tomashov, N. D., *Theory of Corrosion and Protection of Metals*, London: Ed. Collier-Macmillan, Ltd (1966).

- [38] Barton, K., *Protection Against Atmospheric Corrosion*, London: John Wiley and Sons (1976).
- [39] Corroding Reinforcement - A Serious Problem To Be Faced, *Corrosion Prevention & Control*, **32** (3), 41-42 (1985).
- [40] Could acid rain devastate Europe?, *Corrosion Prevention & Control*, **29** (2), 4 (1982).
- [41] Editorial 1979, *Corrosion Prevention & Control*, **26** (6), 1 (1979).
- [42] Cabrillac, C.; Leach, J. S. L.; Marcus, P.; Pourbaix, A., *The Cost of Corrosion in the EEC*, Rapports Techniques CEBELCOR, **153**, R. T. 288 (1987).
- [43] J. Chem. Educ. Staff, Corrosion: A Waste of Energy, *Journal of Chemical Education*, **56** (10), 673-674 (1979).
- [44] Dutra, A. C., Princípios Básicos de Corrosão (I), *Corrosão e Protecção*, **1**, 54 (1988).
- [45] Cabral, E. R., Actividades do Grupo de Trabalhos de Formação em Corrosão da Federação Europeia de Corrosão, *Boletim de Electroquímica e Corrosão*, **64/67**, 19-31 (1973).
- [46] Simão, J. V., Comentário, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **10** (1), 4 (1991).
- [47] *Enciclopédia Luso-Brasileira de Cultura*, Vol. 6, Lisboa: Editorial Verbo (1967).
- [48] Moreno, A., *Dicionário Complementar da Língua Portuguesa*, 8ª Edição, Porto: Editora Educação Nacional (1971).
- [49] Costa, J. A.; Melo, A. S., *Dicionário da Língua Portuguesa*, 6ª Edição, Porto: Porto Editora (1986).
- [50] Silva, A. M., *Novo Dicionário Compacto da Língua Portuguesa*, Vol. II, 6ª Edição, Lisboa: Editorial Confluência (1990).
- [51] Machado, J. P. (Coord.), *Grande Dicionário da Língua Portuguesa*, Vol. II, Lisboa: Publicações Alfa, S.A. (Edição para o Círculo de Leitores) (1991).
- [52] Figueiredo, C., *Grande Dicionário da Língua Portuguesa*, Vol. 1, 14ª Edição, Amadora: Livraria Bertrand (1973).

- [53] Lello, J.; Lello, E., *Lello Universal - Dicionário Enciclopédico Luso-Brasileiro*, Vol. I, Porto: Lello & Irmão (1977).
- [54] Thomaz, M. F., Uma perspectiva construtivista para o ensino da Física: I - "Psicologia da construção pessoal" de George Kelly, *Gazeta de Física*, **10** (4), 121-128 (1987).
- [55] Thomaz, M. F., O Papel do Professor de Didáctica à luz da Teoria das Construções Pessoais de George Kelly. In *Actas do 2º Encontro Nacional de Didácticas e Metodologias de Ensino*, Aveiro: Universidade de Aveiro, 665-677 (1991).
- [56] Watzawick, P. (Ed.), *The inverted reality*, New York: W. W. Norton (1984).
- [57] Saunders, W. L., The Constructivist Perspective: Implications and Teaching Strategies for Science, *School Science and Mathematics*, **92** (3), 136-141 (1992).
- [58] Scott, P.; Dyson, T.; Gater, S., A constructivist view of learning and teaching in science. *Children's Learning in Science Project*, Leeds: University of Leeds (1987).
- [59] Driver, R.; Guesne, E.; Tiberghien, A., *Children's Ideas in Science*, Milton Keynes: Open University Press (1985).
- [60] Osborne, R.; Freyberg, P., *Learning in Science - The implications of children's science*, London: Heinemann Publishers (1985).
- [61] Driver, R.; Bell, B., Students' thinking and the learning of science: a constructivist view, *School Science Review*, **67** (240), 443-456 (1986).
- [62] Appleton, K., Using Theory to Guide Practice: Teaching Science from a Constructivist Perspective, *School Science and Mathematics*, **93** (5), 269-274 (1993).
- [63] Novak, J. D., Learning science and the science of learning, *Studies in Science Education*, **15**, 77-101 (1988).
- [64] von Glasersfeld, E., *Environment and communication*. Paper presented at sixth International Congress on Mathematics Education: Budapest (1988).
- [65] Tobin, K.; Kahle, J. B.; Fraser, B. J. (Eds), *Windows into Science Classrooms: Problems Associated with Higher-Level Cognitive Learning*, London: The Falmer Press (1990).

- [66] Abimbola, I. O., The Problem of Terminology in the Study of Student Conceptions in Science, *Science Education*, **72** (2), 175-184 (1988).
- [67] Santos, M. E. V. M., *Mudança Conceptual na Sala de Aula: Um desafio pedagógico*, Lisboa: Livros Horizonte (1991).
- [68] Cachapuz, A. F. C.; Ribeiro, M. G., Identificação de versões privadas de conceitos de Química no ensino secundário, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **23**, 21-36 (1986).
- [69] Pedrosa, M. A.; Alpoim, M. C., Interpretações do Princípio de Le Chatelier e a Compartimentação do Saber - concepções alternativas relativas à evolução dos sistemas químicos para situações de equilíbrio, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **46**, 21-28 (1991).
- [70] Osborne, R.J.; Wittrock, M. C., Learning Science: A Generative Process, *Science Education*, **67** (4), 489-504 (1983).
- [71] Osborne, R.J.; Wittrock, M. C., The generative learning model and its implications for science education, *Studies in Science Education*, **12**, 59-87 (1985).
- [72] Ausubel, D. P.; Novak, J. D.; Hanesian, H., *Psicologia Educacional*, Rio de Janeiro: Interamericana (1980).
- [73] Martins, I. P.; Cachapuz, A. F., O uso de testes diagnósticos e a identificação de dificuldades na aprendizagem do tema Energia e Reacções Químicas (8º ano de escolaridade), *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **34**, 9-10 (1988).
- [74] Martins, I. P.; Cachapuz, A. F., How do pupils perceive the concept of energy in chemical situations?, *School Science Review*, **71** (257), 83-85 (1990).
- [75] Martins, I. P., Concepções Alternativas sobre a Energia nas Reacções Químicas. In *Ensino das Ciências e Formação de Professores nº 2*, Projecto Mutare, Aveiro: Universidade de Aveiro, 7-38 (1993).
- [76] Veiga, M. L., Calor e Temperatura - as ideias dos alunos do Ensino Básico, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **46**, 53-58 (1991).

- [77] NP4-1985 - Corrosão metálica. Corrosão de metais e ligas. Termos e definições. Lisboa: Instituto Português da Qualidade (IPQ) (1987).
- [78] Mendonça, L. S.; Ramalho, M. D., *No Mundo em Transformação... Química 1*, 8º ano, 5ª Edição, Lisboa: Texto Editora, Lda. (1990).
- [79] Mendonça, L. S.; Ramalho, M. D., *No Mundo em Transformação... Química 2*, 9º ano, 4ª Edição, Lisboa: Texto Editora, Lda. (1990).
- [80] Direcção Geral dos Ensinos Básico e Secundário (DGEBS), *Materiais de Apoio aos Novos Programas - Química*, 10º ano de escolaridade, Lisboa: Ministério da Educação (1992).
- [81] Direcção Geral dos Ensinos Básico e Secundário (DGEBS), *Materiais de Apoio aos Novos Programas - Química*, 11º ano de escolaridade, Lisboa: Ministério da Educação (1992).
- [82] Dias, J. J. T.; Formosinho, S. J.; Cardoso, A. C.; Gil, V. M. S., *Química para ti*, 10º ano, Coimbra: Livraria Minerva (1987).
- [83] Ghigliione, R.; Matalon, B., *O Inquérito - Teoria e Prática*, Oeiras: Celta Editora, Lda. (1992).
- [84] Gil, V. M. S., Reacções de oxidação-redução: uma perspectiva de evolução curricular, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 32/33, 37-39 (1988).
- [85] Hurd, P. D., Ciência-Tecnologia-Sociedade: um novo contexto para o ensino da ciência no secundário, *Revista Ciência, Tecnologia e Sociedade*, 2, 50-55 (1987).
- [86] Hodson, D.; Reid, D. J., Science for all - Motives, meanings and implications, *School Science Review*, 69 (249), 653-661 (1988).
- [87] Wraga, W. G.; Hlebowitsh, P. S., STS Education and the Curriculum Field, *School Science and Mathematics*, 91 (2), 54-59 (1991).
- [88] Ramsey, J., The Science Education Reform Movement: Implications for Social Responsibility, *Science Education*, 77 (2), 235-258 (1993).
- [100] Hedrick, T. W., *A Corrosão e os processos electroquímicos*, 2ª Edição, Lisboa: Instituto Nacional de Investigação Científica (INIC) (1976).

- [89] Hurd, P. D., New Minds for a New Age: Prologue to Modernizing the Science Curriculum, *Science Education*, **78** (1), 103-116 (1994).
- [90] McGrath, C., Science, Technology and Society. In Hull, R. (Ed.), *ASE Secondary Science Teachers' Handbook*, Herts: Simon & Schuster Education, 347-356 (1994).
- [91] Bybee, R. W., Science Education and the Science-Technology-Society (S-T-S) Theme, *Science Education*, **71** (5), 667-683 (1987).
- [92] Rubba, P. A., Perspectives on Science-Technology-Society Instruction, *School Science and Mathematics*, **87** (3), 181-186 (1987).
- [93] Yager, R. E., A New Focus for School Science: S/T/S, *School Science and Mathematics*, **88** (3), 181-190 (1988).
- [94] Yager, R. E.; Tamir, P., STS Approach: Reasons, Intentions, Accomplishments, and Outcomes, *Science Education*, **77** (6), 637-658 (1993).
- [95] Yager, R. E., Integrated Science: The Importance of "How" Versus "What", *School Science and Mathematics*, **94** (7), 338-346 (1994).
- [96] Yager, R. E.; Lutz, M. V., STS to Enhance Total Curriculum, *School Science and Mathematics*, **95** (1), 28-35 (1995).
- [97] Yager, R. E., Assessment Results with the Science/Technology/Society Approach, *Science and Children*, **32** (2), 34-37 (1994).
- [98] Cardoso, A. C., Ciência, Tecnologia e Sociedade nos novos programas de Química do ensino básico, *Química*, **51**, 52-55 (1993).
- [99] Magalhães, M. C. F., A Química na Reforma Curricular dos Ensinos Básico e Secundário, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **46**, 47-50 (1991).
- [100] Gil, V.; Formosinho, S., Proposta de Programa de Química para o Ensino Secundário - 12º ano. Para Aplicação em Regime de Experiência Pedagógica, Lisboa: Ministério da Educação (1992).
- [101] Hendrick, T. W., *A Corrosão e os processos anticorrosivos*, 2ª Edição, Lisboa: Instituto Nacional de Investigação Industrial (INII) (1976).

- [102] Evans, U. R., *An Introduction to Metallic Corrosion*, 2ª Edição, Londres: Arnold (1963).
- [103] Shreir, L. L., *Corrosion*, 2ª Edição, London: Newnes-Butterworths (1976).
- [104] Parkins, R. N. (Ed.), *Corrosion Processes*, London: Applied Science Publishers (1982).
- [105] Wranglén, G., *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals*, London: Chapman & Hall (1985).
- [106] Fontana, M. G.; Greene, N. D., *Corrosion Engineering*, 3ª Edição, New York: McGraw Hill (1986).
- [107] Hack, H. P. (Ed.), *Galvanic Corrosion*, ASTM STP 978, Philadelphia: American Society for Testing and Materials (ASTM) (1988).
- [108] Mattsson, E., *Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers*, New York: John Wiley & Sons (1989).
- [109] Feliu, S.; Andrade, M. C. (Coord.), *Corrosion y Proteccion Metalicas*, Vol. 1 e 2, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (CSIC) (1991).
- [110] Lobo, V. M. M., Vocabulário em Corrosão e Protecção Anticorrosiva - Parte I, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **8**, 135-165 (1990).
- [111] Lobo, V. M. M., Vocabulário em Corrosão e Protecção Anticorrosiva - Parte II, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **8**, 167-197 (1990).
- [112] Cabral, E. R., Fontes de Informação para Corrosão e Protecção, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **7** (4), 158-177 (1988).
- [113] Chang, R., *Chemistry* (International Edition), 4ª Edição, New York: McGraw-Hill, Inc. (1991).
- [114] Cruz, M. N.; Martins, I. P., *Química Hoje!* - 8º ano, Porto: Porto Editora, Lda. (1994).
- [115] Lobos, J. M. A. V., A Natureza, Formação e Composição das Ferrugens, na Corrosão Atmosférica dos Aços Carbono e de Baixa Liga, *Corrosão e Protecção*, **6**, 12-21 (1989).

- [116] Runyan, T.; Herrmann, M., Investigating Protective Coatings for Steel, *Journal of Chemical Education*, **70** (10), 843-845 (1993).
- [117] Bouland, A.; Larcher, C.; Miramond, M., *Chimie 1^{re} S.* (B. Proust; M. Gouédard, dir.), Paris: Bordas (1994).
- [118] Hill, G.; Holman, J.; Lazonby, J.; Raffan, J. Waddington, D., *Chemistry. The Salters' Approach*, Oxford: Heinemann Educational (1989).
- [119] Gil, V. M. S., *Química Dia a Dia - 8^o ano*, Lisboa: Plátano Editora (1994).
- [120] Andrade, C.; Feliu, S., Fundamentos teóricos de la corrosión. In Feliu, S.; Andrade, M. C. (Coord.) *Corrosion y Proteccion Metalicas*, Vol. I, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 3-25 (1991).
- [121] Sauret, M., *Química - COU*, Madrid: Editorial Bruño (1993).
- [122] Torres, E. M.; López, S. B.; Díaz, J. A. G.; Montes, J. M. G.; Jerez, M. L. M., *Física y Química - Ciencias de la Naturaleza. Proyecto 2000*. Torres, E. M. (Coord.), Sevilla: Algaida Editores, S. A. (1993).
- [123] Feliu, S.; Morcillo, M., Corrosión atmosférica. In Feliu, S.; Andrade, M. C. (Coord.) *Corrosion y Proteccion Metalicas*, Vol. II, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 23-40 (1991).
- [124] Brooke, M., Patina, *Materials Performance*, **31** (5), 58 (1992).
- [125] Selecções do Reader's Digest (Ed.), *Maravilhas da Ciência*, 1^a Edição, Lisboa: Selecções do Reader's Digest (1991).
- [126] Submarine's Lack of Rust a Mystery, *Corrosion Prevention & Control*, **30** (3), 1 (1983).
- [127] Freemantle, M., *Chemistry in Action*, London: Macmillan Press, Ltd. (1994).
- [128] Pletcher, D., *Industrial Electrochemistry*, London: Chapman and Hall (1982).
- [129] Lewis, M.; Waller, G., *Thinking Chemistry - GCSE Edition*, Oxford: Oxford University Press (1992).

- [130] Dutra, A. C., Princípios de Protecção Catódica, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **8** (3), 104-110 (1989).
- [131] Celdrán, R.; Gonzalo, P., How Dangerous Can Localized Corrosion Be?, *Journal of Chemical Education*, **65** (8), 730-731 (1988).
- [132] *Chem Camp Handbook (Fun with Chemistry)*, Madison: Institute for Chemical Education (ICE) Publication (1992).
- [133] Hill, G.; Holman, J., *Chemistry in Context. Laboratory Manual and Study Guide*, 2ª Edição, Edinburgh: Nelson (1989).
- [134] Rozenfeld, I. L., *Atmospheric Corrosion of Metals*, Houston: National Association of Corrosion Engineers (NACE) (1972).
- [135] Uller, L., A Estrutura da Ciência e Tecnologia de Corrosão em Países em Desenvolvimento, o Caso Ibero-Americano, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **10** (1), 7-14 (1991).
- [136] Isidoro, J. M. T., Estações de Ensaio de Corrosão Atmosférica, *Boletim de Electroquímica e Corrosão*, 19/20, 3-23 (1966).
- [137] Almeida, M. E.; Justo, M. J.; Maia, M. A.; Ferreira, M. G. S., O Estudo da Corrosão Atmosférica em Portugal. Passado, Presente e Futuro, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **8** (3), 84-90 (1989).
- [138] Uller, L.; Morcillo, M., Mapa Iberoamericano de Corrosão Atmosférica. Projecto MICAT - Estudo CYTED-D, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **10** (2), 7-12 (1991).
- [139] Morcillo, M., Ibero-American Map of Atmospheric Corrosiveness (MICAT). Preliminary Results, *Corrosão e Protecção de Materiais*, **11** (3), 6-12 (1992).
- [140] Almeida, M. E.; Cabral, A. M.; Justo, M. J.; Ferreira, M. G. S.; Ventura, C., Projecto MNCA - Mapa Nacional de Corrosão Atmosférica. Programa Executivo - *Montagem e Exploração de Estações de Ensaio Atmosféricos*, Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI) (1989).
- [141] Almeida, E., *Atlas Nacional de Corrosão Atmosférica*, Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI) (1994).

- [142] Rice, D. W.; Peterson, P.; Rigby, E. B.; Phipps, P. B. P.; Cappell, R. J.; Tremoureux, R., Atmospheric Corrosion of Copper and Silver, *Journal of Electrochemical Society*, **128** (2), 275-284 (1981).
- [143] Mattsson, E., Corrosion of Copper and Brass: Practical Experience in relation to Basic Data, *British Corrosion Journal*, **15** (1), 6-13 (1980).
- [144] Graedel, T. E.; Nassau, K.; Franey, J. P., Copper Patinas Formed in the Atmosphere - I. Introduction, *Corrosion Science*, **27** (7), 639-657 (1987).
- [145] Feliu, S., A perspective on the evolution of some corrosion topics, *British Corrosion Journal*, **28** (3), 176-177 (1993).
- [146] Vernon, W. H. J., Second Experimental Report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (British Non-Ferrous Metals Research Association), *Transactions of the Faraday Society*, **23**, 113-204 (1927).
- [147] Vernon, W. H. J.; Whitby, L., The Open-Air Corrosion of Copper. A Chemical Study of the Surface Patina, *Journal of the Institut of Metals*, **42**, 181-197 (1929).
- [148] Vernon, W. H. J.; Whitby, L., The Open-Air Corrosion of Copper. Part II.- The Mineralogical Relationships of Corrosion Products, *Journal of the Institut of Metals*, **29**, 389-408 (1930).
- [149] Vernon, W. H. J., The Open-Air Corrosion of Copper. Part III.- Artificial Production of Green Patina, *Journal of the Institut of Metals*, **49**, 153-167 (1932).
- [150] Vernon, W. H. J., Note of Green Patina on Copper: Examples from Elan Valley (Wales) and Dundalk (Ireland), *Journal of the Institut of Metals*, **52**, 93-99 (1933).
- [151] Mattsson, E.; Holm, R., Copper and Copper Alloys. In *Metal Corrosion in the Atmosphere*, ASTM STP 435, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 187-210 (1968).
- [152] Thompson, D. H., Atmospheric Corrosion of Copper Alloys. In *Metal Corrosion in the Atmosphere*, ASTM STP 435, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 129-140 (1968).

- [153] Costas, L. P., Atmospheric Corrosion of Copper Alloys Exposed for 15 to 20 Years. In Dean, S. W.; Rhea, E. C. (Eds.), *Atmospheric Corrosion of Metals, ASTM STP 767*, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 106-115 (1982).
- [154] Holm, R.; Mattsson, E., Atmospheric Corrosion Tests of Copper and Copper Alloys in Sweden - 16-Year Results. In Dean, S. W.; Rhea, E. C. (Eds.), *Atmospheric Corrosion of Metals, ASTM STP 767*, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 85-105 (1982).
- [155] Graedel, T. E., Copper Patinas Formed in the Atmosphere- II. A Qualitative Assessment of Mechanisms, *Corrosion Science*, **27** (7), 721- 740 (1987).
- [156] Mattsson, E., The Atmospheric Corrosion Properties of Some Common Structural Metals - A Comparative Study, *Materials Performance*, **21** (7), 9-19 (1982).
- [157] Nassau, K.; Gallagher, P. K.; Miller, A. E.; Graedel, T. E., The Characterization of Patina Components by X-Ray Diffraction and Evolved Gas Analysis, *Corrosion Science*, **27** (7), 669-684 (1987).
- [158] Opila, R. L., Copper Patinas: An Investigation by Auger Electron Spectroscopy, *Corrosion Science*, **27** (7), 685-694 (1987).
- [159] Nassau, K.; Miller, A. E.; Graedel, T. E., The Reaction of Simulated Rain with Copper, Copper Patina, and Some Copper Compounds, *Corrosion Science*, **27** (7), 703-719 (1987).
- [160] Mattsson, E.; Holm, R. In Ailor, W. H. (Ed.) *Atmospheric Corrosion*, New York: Wiley & Sons., 365-381 (1982).
- [161] Muller, A. J.; McCrory-Joy, C., Chromatographic Analysis of Copper Patinas Formed in the Atmosphere, *Corrosion Science*, **27** (7), 695-701 (1987).
- [162] Graedel, T. E., Copper Patinas Formed in the Atmosphere- III. A Semi-Quantitative Assessment of Rates and Constraints in the Greater New York Metropolitan Area, *Corrosion Science*, **27** (7), 741-769 (1987).
- [163] Franey, J. P.; Davis, M. E., Metallographic Studies of the Copper Patina Formed in the Atmosphere, *Corrosion Science*, **27** (7), 659-668 (1987).

- [164] Cathcart, A. N., *Journal of the Institut of Metals*, **49**, 161 (1932).
- [165] Freeman, Jr., J. R.; Kirby, P. H., *Metals and Alloys*, **3**, 190 (1932).
- [166] Schmidt, M.. In *Copper and its alloys*, Monograph and Report Service 34, London: Institut of Metals, 353 (1970).
- [167] Scholes, I. R.; Jacob, W. R.. In *Copper and its alloys*, Monograph and Report Service 34, London: Institut of Metals, 330-338 (1970).
- [168] Feliu, S.; Morcillo, M., *Corrosion y Proteccion de los Metales en la Atmosfera*, Barcelona: Ediciones Bellaterra, S.A. (1982).
- [169] Morcillo, M.; Feliu, S., La corrosión de los metales en las grandes ciudades. Efecto de la contaminación atmosférica, *Revista de Metalurgia CENIM*, **19** (2), 61-66 (1983).
- [170] Fiaud, C.; Safavi, M.; Vedel, J., Identification of the corrosion products formed on copper in sulfur containing environments, *Werkstoffe und Korrosion*, **35**, 361-366 (1984).
- [171] Sydberger, T.; Vannerberg, N.-G., The Influence of the Relative Humidity and Corrosion Products on the Adsorption of Sulfur Dioxide on Metal Surfaces, *Corrosion Science*, **12**, 775-784 (1972).
- [172] González, J. A.; Bastidas, J. M., Corrosión atmosférica del Al, Cu, Fe y Zn. II Parte: Análisis del comportamiento en atmósferas controladas a partir de datos gravimétricos, *Revista Iberoamericana de Corrosion y Proteccion*, **13** (2), 19-26 (1982).
- [173] González, J. A.; Bastidas, J. M., Corrosión atmosférica del Al, Cu, Fe y Zn: (I) Su importancia, mecanismos y métodos de estudio, *Revista Iberoamericana de Corrosion y Proteccion*, **13** (1), 7-18 (1982).
- [174] Rice, D. W.; Cappell, R. J.; Kinsolving, W.; Laskowski, J. J., Indoor Corrosion of Metals, *Journal of Electrochemical Society*, **127** (4), 891-901 (1980).
- [175] Feliu, S.; Morcillo, M., Estudio de la corrosión del acero dulce, cinc y cobre en la atmósfera de Madrid, *Revista de Metalurgia CENIM*, **11** (4), 159-170 (1975).

- [176] Feliu, S.; Morcillo, M., Efecto de la orientación de la superficie metálica en la corrosión atmosférica. Datos de dos estaciones, *Revista Iberoamericana de Corrosion y Proteccion*, **13** (5/6), 13-16 (1982).
- [177] Espada, L.; Sánchez, A. M.; Vilar, J. C., Determinación de la corrosión atmosférica en amplias zonas geográficas, *Revista Iberoamericana de Corrosion y Proteccion*, **17** (3), 220-224 (1986).
- [178] González, J. A.; Bastidas, J. M.; Feliu, S., Corrosión atmosférica del Al, Cu, Fe y Zn: (III Parte) Posibilidades de las técnicas electroquímicas para estimar la velocidad de corrosión instantánea en atmósferas controladas, *Revista Iberoamericana de Corrosion y Proteccion*, **13** (3), 20-26 (1982).
- [179] Elustondo, J., El aluminio y sus aleaciones frente a la corrosión. Primera parte. Estabilidad del aluminio, *Revista Iberoamericana de Corrosion y Proteccion*, **10** (4), 5-18 (1979).
- [180] Mattsson, E.; Lindgren, S., Hard-Rolled Aluminum Alloys. In *Metal Corrosion in the Atmosphere*, ASTM STP 435, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 240-256 (1968).
- [181] Dean, S. W.; Anthony, W. H., Atmospheric Corrosion of Wrought Aluminum Alloys During a Ten-Year Period. In Dean, S. W.; Lee, T. S. (Eds.) *Degradation of Metals in the Atmosphere*, ASTM STP 965, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 191-205 (1988).
- [182] Wheeler, K. R.; Johnson, A. B. Jr.; May, R. P., Aluminum Alloy Performance in Industrial Air-Cooled Applications. In Dean, S. W.; Rhea, E. C. (Eds.) *Atmospheric Corrosion of Metals*, ASTM STP 767, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 116-134 (1982).
- [183] Shaw, B. A.; Aylor, D. M., Barrier Coatings for the Protection of Steel and Aluminum Alloys in the Marine Atmosphere. In Dean, S. W.; Lee, T. S. (Eds.) *Degradation of Metals in the Atmosphere*, ASTM STP 965, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 206-219 (1988).
- [184] Godard, H. P., An Insight into the Corrosion Behavior of Aluminum, *Materials Performance*, **20** (7), 9-15 (1981).

- [185] Foley, R. T., Localized Corrosion of Aluminum Alloys - A Review, *Corrosion*, **42** (5), 277-288 (1986).
- [186] Callender, L. H., *Engineering*, **120**, 340 (1925).
- [187] Troutner, V. H., Observations on the Mechanisms and Kinetics of Aqueous Aluminum Corrosion, *Corrosion*, **15** (1), 25-28 (1959).
- [188] Capoun, K.; Cepero, A., Influencia del SO₂ sobre la corrosión del aluminio en las condiciones atmosféricas, *Revista Iberoamericana de Corrosion y Proteccion*, **17** (3), 212-216 (1986).
- [189] Bastidas, J. M.; Aballe, M.; González, J. A., Influencia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética de corrosión atmosférica del aluminio, cobre, hierro y cinc, *Revista de Metalurgia CENIM*, **18** (6), 361-371 (1982).
- [190] Greene, N. D.; Fontana, M. G., A Critical Analysis of Pitting Corrosion, *Corrosion*, **15**, 41-47 (1959).
- [191] Jallerat, N.; Quang, K. Vu, Connaissances actuelles des mécanismes de corrosion par piqûres, *Métaux, Corrosion, Industrie*, **721**, 253-263 (1985).
- [192] Budov, G. M., Third International Congress on Metallic Corrosion, Vol. 4, Moscovo, 445 (1969).
- [193] Carter, V. E., Atmospheric Corrosion of Aluminum and Its Alloys: Results of Six-Year Exposure Tests. In *Metal Corrosion in the Atmosphere*, ASTM STP 435, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 257-270 (1968).
- [194] Berukshtis, K.; Klark, G. B.. In Tomashov e Miralyubev (Eds.) *Corrosion of Metals and Alloys*, Jerusalém, 281 (1966).
- [195] Aziz, P. M.; Godard, H. P., Mechanism by Which Non-Ferrous Metals Corrode in the Atmosphere, *Corrosion*, **15**, 39-43 (1959).
- [196] Binger, W. W.; Wagner, R. H.; Brown, R. H., Resistance of Aluminum Alloys to Chemically Contaminated Atmospheres, *Corrosion*, **9** (12), 440-447 (1953).

- [197] Yocom, J. E., Deterioration of Materials in Polluted Atmospheres, *Corrosion*, **15**, 51-55 (1959).
- [198] Johnson, J. B.; Skerry, B. S.; Wood, G. C., The Influence of Smoke and Isobutane on Corrosion in Sulfur Dioxide-Polluted Environment, *Journal of Electrochemical Society*, **130** (8), 1650-1656 (1983).
- [199] Ailor, W. H., Five-Year Corrosion of Aluminium Alloys at Several Marine Sites, *British Corrosion Journal*, **1** (6), 237-243 (1966).
- [200] Ailor, Jr. W. H., Performance of Aluminum Alloys at Other Test Sites, In *Metal Corrosion in the Atmosphere*, ASTM STP 435, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 285-307 (1968).
- [201] Duncan, J. R.; Ballance, J. A., Marine Salts Contribution to Atmospheric Corrosion. In Dean, S. W.; Lee, T. S. (Eds.) *Degradation of Metals in the Atmosphere*, ASTM STP 965, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 316-326 (1988).
- [202] Feliu, S.; Morcillo, M., Datos de corrosión atmosférica en España y su interpretación, *Revista de Metalurgia CENIM*, **14** (4), 198-203 (1978).
- [203] Otero, E.; Lizarbe, R.; Feliu, S., Behaviour of Aluminium during 10 Years' Exposure at a Coastal Test Site at Alicante, *British Corrosion Journal*, **13** (2), 82-84 (1978).
- [204] Carter, V. E.; Campbell, H. S., The Effect of Initial Weather Conditions on the Atmospheric Corrosion of Aluminum and Its Alloys. In *Metal Corrosion in the Atmosphere*, ASTM STP 435, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 39-42 (1968).
- [205] McGeary, F. L.; Summerson, T. J.; Ailor, W. H. Jr., Atmospheric Exposure of Nonferrous Metals and Alloys - Aluminum: Seven-Year Data. In *Metal Corrosion in the Atmosphere*, ASTM STP 435, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 141-174 (1968).
- [206] Dix, E. H. Jr.; Mears, R. B., The Resistance of Aluminum-Base Alloys to Atmospheric Weathering. *Symposium on Atmospheric Exposure Tests on Non-Ferrous Metals*, ASTM STP 67, American Society for Testing and Materials, 131-176 (1946).

- [207] Walton, C. J.; Sprowls, D. O.; Nock, J. A. Jr., Resistance of Aluminum Alloys To Weathering, *Corrosion*, **9** (10), 345-358 (1953).
- [208] Sowinski, G.; Sprowls, D.O., Weathering of Aluminum Alloys. In Ailor, W. H. (Ed.) *Atmospheric Corrosion*, New York: John Wiley & Sons, 297-328 (1982).
- [209] Akimov, G. V., Factors Influencing Corrosion, *Corrosion*, **15**, 23-36 (1959).
- [210] Copson, H. R., Design and Interpretation of Atmospheric Corrosion Tests, *Corrosion*, **15**, 43-51 (1959).
- [211] Dean, S. W. Jr., Planning, Instrumentation, and Evaluation of Atmospheric Corrosion Tests and a Review of ASTM Testing. In Ailor, W. H. (Ed.) *Atmospheric Corrosion*, New York: John Wiley & Sons, 195-216 (1982).
- [212] Almeida, E. M.; Nobre, O.; Guerra, D., Projecto MNCA - Mapa Nacional de Corrosão Atmosférica. Documento de execução nº 3 - *Montagem das Estações/Primeiros Resultados*, Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI) (1991).
- [213] ISO 9223, *Corrosion of metals and alloys - Classification of corrosivity of atmospheres*, International Standards Organization (ISO) (1992).
- [214] ISO 8565, *Metals and alloys. Atmospheric corrosion testing. General requirements for field tests*, International Standards Organization (ISO) (1992).
- [215] Pereira, D.; Nobre, O.; Almeida, E., Atmospheric Corrosion of Mild Steel. What Can We Do? In Costa, J. M.; Mercer, A. D. (Eds) *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion*, Vol.1, Cambridge: University Press, 66-75 (1993).
- [216] Almeida, M. E.; Nobre, O.; Pereira, D.; Soares, A. M., Mapa Iberoamericano de Corrosão Atmosférica, Documento de execução nº 14 - *Síntese de 4 anos de execução do MICAT em Portugal*, Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI) (1993).
- [217] Santo, F. E.; Mendes, J. C., Climatologia de Portugal. Análise dos Principais Parâmetros com Influência na Corrosão Atmosférica. In Almeida, E., *Corrosão Atmosférica. Mapas de Portugal* (em publicação).

- [218] *An Introduction to Fourier Transform IR Spectroscopy (FTIR)*, Philips Analytical (s.d.).
- [219] Marshall, A. G.; Comisarow, M. B., *Fourier Transform Methods in Spectroscopy, Journal of Chemical Education*, **52** (10), 638-641 (1975).
- [220] Green, D. W.; Reedy, G. T., *Matrix-Isolation Studies with Fourier Transform Infrared*. In Ferraro, J. R.; Basile, L. J. (Eds) *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Applications to chemical systems*, Vol. 1, Londres: Academic Press, Inc., 1-59 (1978).
- [221] Willard, H.; Merritt, L. Jr.; Dean, J., *Análise Instrumental*, 2ª Edição, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian (1979).
- [222] Dias, J. J. C. T., *Espectroscopia Molecular - Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian (1986).
- [223] Griffiths, P. R.; de Haseth, J. A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Vol. 83, New York: John Wiley & Sons. (1986).
- [224] Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3ª Edição, New York: Academic Press, Inc. (1990).
- [225] International Union of Pure and Applied Chemistry (Ed.), *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infra-Red Spectrometers*, London: Butterworths (1961).
- [226] Cross, A. D., *Introduction to Practical Infrared Spectroscopy*, 2ª Edição, Londres: Butterworths (1964).
- [227] Wilson, H. N., *An Approach to Chemical Analysis - Its development and practice*, Oxford: Pergamon Press (1966).
- [228] Robinson, J. W., *Undergraduate Instrumental Analysis*, New York: Marcel Dekker, Inc. (1970).
- [229] Klug, H. P.; Alexander, L. E., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2ª Edição, New York: John Wiley & Sons. (1974).
- [230] Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2ª Edição, Addison-Wesley, Inc. (1978).

- [231] Jones, M. P., *Applied Mineralogy: A Quantitative Approach*, New York: Academic Press, Inc. (1986).
- [232] *Powder Diffraction File, Inorganic Phases - Alphabetical Index (Chemical and Mineral Name)*, JCPDS, International Centre for Diffraction Data (1986).
- [233] *JCPDS Powder Diffraction File, Inorganic Volume*, International Centre for Diffraction Data.
- [234] *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry*, Philadelphia: Federation of Societies for Coatings Technology (1980).
- [235] Nyquist, R. A.; Kagel, R. O., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm^{-1})*, New York: Academic Press, Inc. (1971).
- [236] Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York: John Wiley & Sons. (1963).
- [237] *Sadtler FT-IR Search Libraries - Inorganics Commercial Library*, Herts: Sadtler Research Laboratories, Ltd. (1993).
- [238] Graedel, T. E., Corrosion-Related Aspects of the Chemistry and Frequency of Occurrence of Precipitation, *Journal of Electrochemical Society*, **133** (12), 2476-2482 (1986).
- [239] Pourbaix, M., Some Applications of Potential-pH Diagrams to the Study of Localized Corrosion, *Journal of Electrochemical Society*, **123** (2), 25C-36C (1976).
- [240] Barton, V. K.; Beranek, E.; Akimow, G. V., Reaktionsmechanismus der atmosphärischen Korrosion der Metalle in feuchter und mit Schwefeldioxyd verunreinigter Luft, *Werkstoffe und Korrosion*, **10** (6), 377-383 (1959).
- [241] Schikorr, V. G., Die Bedeutung des Schwefeldioxyds für die atmosphärische Korrosion der Metalle, *Werkstoffe und Korrosion*, **6**, 457-463 (1964).
- [242] Moshier, W. C.; Davis, G. D.; Ahearn, J. S., The Corrosion and Passivity of Aluminum Exposed to Dilute Sodium Sulfate Solutions, *Corrosion Science*, **27** (8), 785-801 (1987).

- [243] Lenglet, M.; Lopitiaux, J.; Leygraf, C.; Odnevall, I.; Carballeira, M.; Noualhaguet, J.-C.; Guinement, J.; Gautier, J.; Boissel, J., Multianalysis of Corrosion Products Formed on Copper During 3-Gas Exposure Test, Submitted to *Journal of Electrochemical Society* (1995).
- [244] Graedel, J. E., *Journal of Electrochemical Society*, **133** (12), 2476-2482 (1986).
- [245] Friel, J. J., Atmospheric Corrosion Products on Al, Zn, and AlZn Metallic Coatings, *Corrosion*, **42** (7), 422-426 (1986).



INSTITUTO DE INOVAÇÃO EDUCACIONAL