

---

*Copyright 2016, ABRACO*

*Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Armação de Búzios/RJ no mês de maio de 2016.*

*As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).*

## **Estudo das camadas calco-magnesianas formadas em superfícies metálicas sob proteção catódica**

Julianne Nezgoda, José Victor Goudar, Simone L. D. C. Brasil

### ***Abstract***

---

Cathodic protection is a widely used technique for inhibiting corrosion of submerged structures. Such protection can be provided through galvanic anodes or impressed current. Depending on the substances in the sea water and the alkalinity generated by the applied cathodic current, a calcareous layer is produced on the metallic surface. The composition and morphological characteristics of the layer depend on the applied potential. Therefore, the cathodic protection system and the type of anode, in case of galvanic protection, may influence the characteristics of the layer. To evaluate the relationship between applied potential and the calcareous layer generated on cathodically protected surfaces, experimental tests have been conducted in laboratory using aluminum and zinc anodes. The calcareous layers formed have been analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. As part of this study, different ratios between anode/cathode surface areas have been considered in order to evaluate the influence of this parameter on the consumption of the galvanic anodes and to verify a possible relationship with the calcareous layer.

**Keywords:** cathodic protection, corrosion, natural seawater, calc-magnesian layer.

### **Resumo**

---

Proteção catódica é uma técnica amplamente usada para inibir a corrosão de estruturas submersas. Tal proteção pode se dar através de anodos galvânicos ou por corrente impressa. Em função das substâncias presentes na água do mar e da alcalinidade gerada pela corrente catódica aplicada, observa-se a formação de uma camada calco-magnesiana sobre a superfície metálica, cuja composição e características morfológicas dependem do potencial aplicado. Sendo assim, o tipo de sistema de proteção e, no caso de proteção galvânica, o anodo utilizado, podem influenciar nas características dessa camada. Visando avaliar a relação entre potencial aplicado e a camada calco-magnesiana formada sobre superfícies metálicas protegidas catódicamente, ensaios experimentais foram conduzidos em laboratório utilizando-se anodos de alumínio e de zinco. As camadas calco-magnesianas formadas foram caracterizadas através de difração de raios-X e microscopia eletrônica de

varredura. Como parte desse estudo, diferentes razões entre as áreas superficiais anodo/catodo foram consideradas, de forma a avaliar a influência desse parâmetro sobre o desgaste dos anodos galvânicos em função do tempo e verificar possível relação com a formação da camada calco-magnésiana.

**Palavras-chave:** proteção catódica, corrosão, água marinha natural, camada calco-magnésiana.

## Introdução

A proteção catódica foi aplicada pela primeira vez em 1824 por Humphrey Davy para retardar a corrosão de cascos de navios, mediante a fixação de placas de zinco na estrutura. Essa técnica se difundiu largamente e, já no princípio do século XX era comum à sua aplicação para outros tipos de estruturas.

Para proteger catodicamente uma superfície, é necessário eliminar todas as áreas anódicas, fazendo com que toda a superfície adquira comportamento catódico. Termodinamicamente, a proteção catódica é alcançada quando a superfície metálica atinge um potencial mínimo, conforme descrito em normas específicas. Em estruturas submersas em água do mar, o potencial mínimo para atingir a imunidade do aço é de -800mV em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl. [1]

Alguns parâmetros do meio corrosivo influenciam diretamente nas condições para se estabelecer a proteção catódica do material metálico em água do mar. Por exemplo: quantidade de oxigênio dissolvido, correntes marítimas, temperatura, pH, salinidade e incrustações marinhas. Água do mar natural não é facilmente simulada em laboratório, principalmente devido a estas suas variáveis. [2]

Estes parâmetros são interdependentes e variam de acordo com a localização geográfica e estão sujeitos a variações conforme a profundidade e estações do ano. Tais parâmetros determinam a demanda de densidade de corrente necessária para alcançar e manter a proteção catódica.

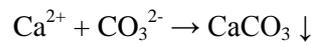
As reações de redução que ocorrem em água do mar são:



Nos dois casos, há um aumento do pH no eletrólito adjacente a superfície do metal, sendo este eletrólito também influenciado pela velocidade relativa da água, temperatura e composição. Segundo *Solis et al* [3], o pH em água do mar é controlado pela presença de dióxido de carbono, segundo as seguintes equações:



Se íons hidroxila, provenientes das reações catódicas (1) ou (2), forem combinados às equações (3), (4) e (5), um sistema de reações ocorrerá, resultando na formação de  $\text{CaCO}_3$ , um precipitado que irá se depositar sobre a superfície do metal.



As camadas denominadas calco-magnesianas apresentam, predominantemente,  $\text{Mg(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ , além de outras substâncias tais como  $\text{MgCO}_3$ , em virtude da existência de tais elementos na água do mar natural.

A formação e crescimento de depósitos calco-magnesianos na superfície de estruturas submersas em água do mar influenciam no dimensionamento do sistema de proteção catódica, reduzindo a densidade de corrente para proteção ao longo do tempo. Entretanto, a qualidade do depósito depende de diversos parâmetros como:

- Densidade de corrente / potencial/tempo;
- Temperatura e pressão;
- Química da água do mar;
- Condições de superfície do metal; e
- Velocidade da água.

De acordo com *Khoi Tu et al* [4], valores mais altos de densidade de corrente e de pH favorecem a formação do hidróxido de magnésio. Comparativamente, valores mais baixos de pH e de densidade de corrente obtidos na interface favorecem a formação do carbonato de cálcio.

Os depósitos ricos em carbonato de cálcio, geralmente, protegem melhor a superfície do metal do que os depósitos ricos em hidróxido de magnésio, já que este composto é formado em valores de pH mais altos e, nestas condições, pode ocorrer a reação catódica de redução da água com formação de hidrogênio além da hidroxila, danificando o depósito ao ser liberado.

*Hartt et al* [5] estudaram a influência da corrente de proteção catódica na formação dos depósitos calcários, utilizando para isso uma fonte de corrente contínua e variando a resistência entre a fonte e os corpos de prova.

Ainda segundo *Hartt*, a relação Ca/Mg varia com a densidade de corrente. Verifica-se um decréscimo dessa relação com o aumento da densidade decorrente devido provavelmente ao fato de que o íon  $\text{Ca}^{2+}$  está supersaturado no pH natural da água do mar, mas a precipitação de  $\text{Mg(OH)}_2$  requer um pH mais alto. O aumento da concentração deste último composto será então facilitada a altas densidades de corrente.

No presente trabalho foi estudada a influência do potencial eletroquímico sobre a formação das camadas calco-magnesianas, comparando as formações na presença de anodo de alumínio e de zinco.

Um segundo objetivo pode ser estabelecido para o presente trabalho. Apesar das Normas e Práticas Recomendadas para projetos de proteção catódica estabelecerem relações entre a área da

superfície metálica a ser protegida e a massa de anodo galvânico necessária, não existem equações que demonstrem a influência da relação de áreas anodo/catodo no consumo anodo com o tempo.

Desta maneira, diferentes relações de áreas anodo/catodo foram submetidas a ensaios laboratoriais, permitindo observar a influência deste parâmetro no consumo do anodo galvânico.

## **Metodologia**

Os ensaios experimentais envolveram as seguintes etapas:

- Preparação dos corpos de prova;
- Montagem dos sistemas de proteção catódica em água do mar natural;
- Medição do potencial com o tempo;
- Medição da massa de anodo galvânico consumido; e
- Análise das camadas calco-magnesianas formadas por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### ***Preparação dos corpos de prova***

Foram preparados corpos de prova de dimensões iguais a 50mm x 40mm x 3mm de aço carbono AISI 1020, submetidos a jateamento abrasivo com granalha de óxido de alumínio ALN40 em câmara industrial com pressão de 100 psi e distância média de 10 cm, obtendo-se perfis de rugosidade próprios para ancoragem de revestimento. Posteriormente, ar comprimido foi utilizado para remover os resíduos do jateamento. O grau de limpeza Sa 2 ½ foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RM – 0170 [6].

Aos corpos de prova de aço-carbono foram soldados fios de cobre para montagem dos sistemas de proteção catódica. A ligação elétrica com o corpo de prova foi mantida isolada por meio da aplicação de resina epóxi, evitando assim o contato com o eletrólito, conforme Figura 1.



**Figura 1 - Corpos de prova utilizados nos ensaios laboratoriais.**

### ***Montagem do sistema de proteção catódica***

Foram preparados seis sistemas de proteção catódica através da conexão dos corpos de prova a anodos de zinco e de alumínio, em cubas de, aproximadamente, 2,5L de água do mar natural, renovada periodicamente ao longo do ensaio.

Foram estabelecidas diferentes relações de área anodo/catodo, de forma a variar em torno de um valor usualmente praticado, conforme descrito na Tabela 1. Para manter a relação de área estabelecida, os anodos cilíndricos tiveram sua superfície parcialmente isolada utilizando fita adesiva própria para ensaios eletroquímicos (fita 3M, cód. 470). Esta delimitação impediu o consumo dos anodos na área impermeabilizada, que permaneceu sem contato com o eletrólito durante os ensaios.

**Tabela 1–Relações de áreas superficiais utilizadas nos ensaios em laboratório.**

Sistema	Anodo galvânico	Relação de área anodo/catodo
1	Al	1:7
2	Al	1:10
3	Al	1:13
4	Zn	1:7
5	Zn	1:10
6	Zn	1:13

As seis configurações foram montadas através de ligação elétrica entre os corpos de prova e o anodo de sacrifício, conforme ilustrado na Figura 2 a seguir:



**Figura 2 - Cuba de ensaio.**

### ***Medição de potencial x tempo***

Foram feitas medidas de potencial ao longo dos ensaios utilizando um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um multímetro digital.

### ***Perda de massa do anodo***

Em intervalos de dez dias os anodos galvânicos tiveram sua massa mensurada, permitindo avaliar mais detalhadamente a perda de massa em função do tempo. Os anodos durante a pesagem foram substituídos temporariamente por outros similares, de forma a não interromper a proteção catódica dos corpos de prova. As perdas de massa dos anodos foram obtidas através de medidas realizadas em balança analítica com precisão de 0,0001g.

### *Análise por Raio-X e MEV*

Após 30 dias de ensaio, corpos de prova de cada sistema analisado foram retirados para avaliação da camada calco-magnésiana formada. As espécies presentes no depósito foram investigadas por difração de raios-X em amostras obtidas por raspagem da superfície metálica.

Uma amostra de cada sistema, contendo a camada calco-magnésiana preservada, foi analisada através de MEV para avaliação de sua morfologia.

## **Resultados e discussão**

### *Potencial*

A Tabela 2 e as Figuras 3 e 4 apresentam os valores de potencial eletroquímico medidos ao longo do ensaio, através de eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. Os valores se referem à média dos potenciais dos corpos de prova em cada sistema.

**Tabela 2 – Medidas de potenciais dos corpos de prova, em mV, em relação ao eletrodo de Ag/AgCl.**

Anodo	Razão área anodo/catodo	Tempo (dias)						
		0	10	13	17	21	26	30
Al	1:7	-896	-1049	-1050	-1048	-1055	-1051	-1051
Al	1:10	-945	-1046	-1047	-1048	-1050	-1046	-1046
Al	1:13	-902	-1043	-1044	-1043	-1045	-1048	-1050
Zn	1:7	-880	-954	-977	-972	-968	-984	-968
Zn	1:10	-900	-993	-1005	-1009	-1010	-1014	-1005
Zn	1:13	-830	-980	-998	-975	-945	-996	-988

Pelos valores de potenciais medidos observa-se que, independente da relação de área anodo/catodo, as superfícies metálicas permaneceram protegidas catodicamente durante todo o experimento, conforme potencial mínimo estabelecido como critério de proteção catódica ( $-800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ) [1].

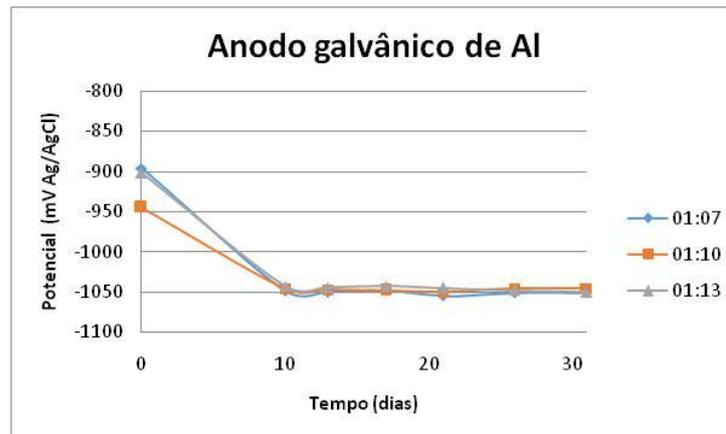


Figura 3 –Variação dos potenciais dos corpos de prova protegidos por anodos de alumínio.

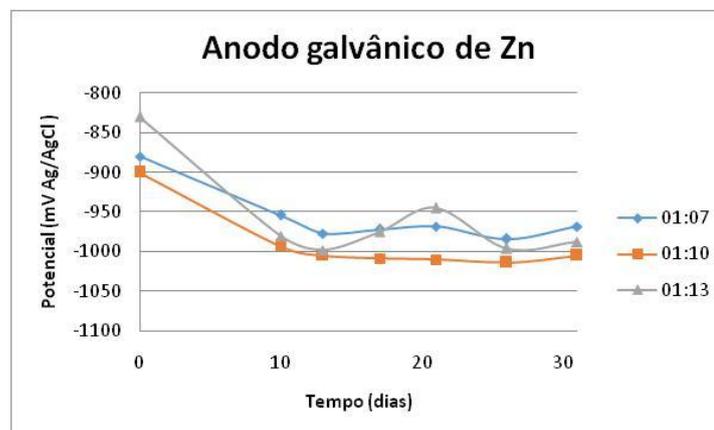


Figura 4 - Variação dos potenciais dos corpos de prova protegidos por anodos de zinco.

Comparando-se os potenciais obtidos sob diferentes relações de área anodo/cátodo, percebe-se que houve pouca ou nenhuma influência nos sistemas com anodos de alumínio. Entretanto, quanto aos sistemas com anodo de zinco, percebe-se uma pequena influência, ficando os sistemas com maiores relações (1:10 e 1:13) em potenciais mais negativos quando comparados ao sistema com relação de 1:7.

### *Consumo de massa de anodo galvânico*

Por meio de medidas de massa de cada anodo galvânico em intervalos de dez dias foi possível determinar a influência da relação superficial anodo/cátodo com o consumo do anodo. Os valores de perda de massa estão apresentados na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3 - Valores de massa consumida de anodo galvânico, em miligramas, em cada sistema.

Anodo	Razão área anodo/catodo	Tempo (dias)			
		t=0	10	20	30
Al	1:7	0	1,1556	2,0306	2,7139
Al	1:10	0	1,401	2,22	2,8876
Al	1:13	0	1,6208	2,5392	3,2930
Zn	1:7	0	0,4075	0,6764	0,8726
Zn	1:10	0	0,6594	0,7945	0,8622
Zn	1:13	0	0,8306	1,1161	1,3000

Para eliminar a influência da massa inicial de anodo, os gráficos a seguir mostram a perda de massa relativa, em porcentagem, em cada sistema, em relação à massa inicial do anodo.

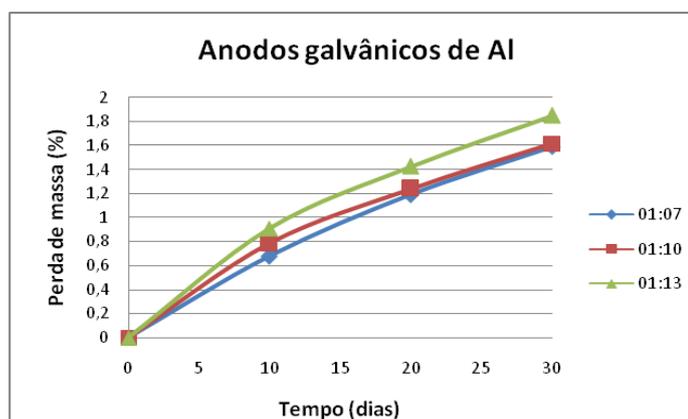


Figura 5 - Consumo de massa dos anodos de alumínio para as diferentes relações de área anodo/catodo.

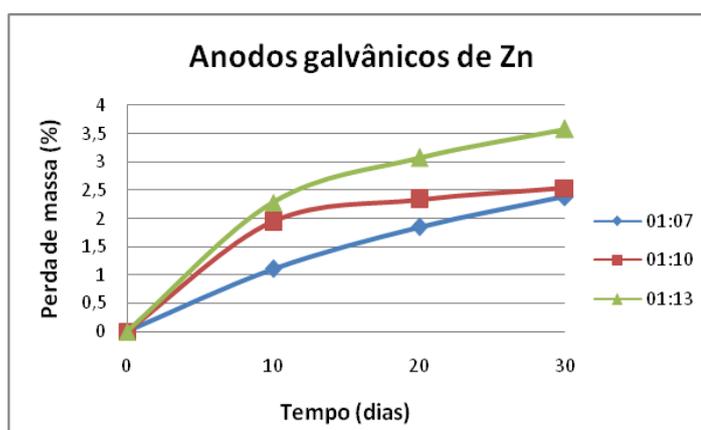


Figura 6 - Consumo de massa dos anodos de zinco para as diferentes relações de área anodo/catodo.

Analisando os gráficos de perda de massa percentual, pode-se notar que quanto maior a área de catodo a ser protegida, maior a massa de anodo consumida para um mesmo tempo de exposição. Nos sistemas com anodos de alumínio a diferença está evidente, porém fica mais pronunciada nos sistemas com anodos de zinco. Pode-se observar que, ao final do tempo de ensaio, houve um consumo, aproximadamente, 50% maior de anodo quando se comparam os sistemas com relações de áreas iguais a 1:13 e 1:7. Este fator interfere diretamente no projeto de proteção catódica, uma vez que os métodos atuais de projeto definem a quantidade de anodo necessária para proteger uma superfície metálica em termos de massa e não atrelam este valor à nenhuma relação entre as áreas.

### ***Caracterização das camadas calco-magnesianas***

As análises de superfície visaram comparar as espécies formadas e sua morfologia em relação ao tipo de anodo galvânico usado no sistema de proteção catódica. Foram observadas variações significativas nas camadas calco-magnesianas formadas na presença de anodo de alumínio e de zinco, independente da relação de área superficial anodo/catodo.

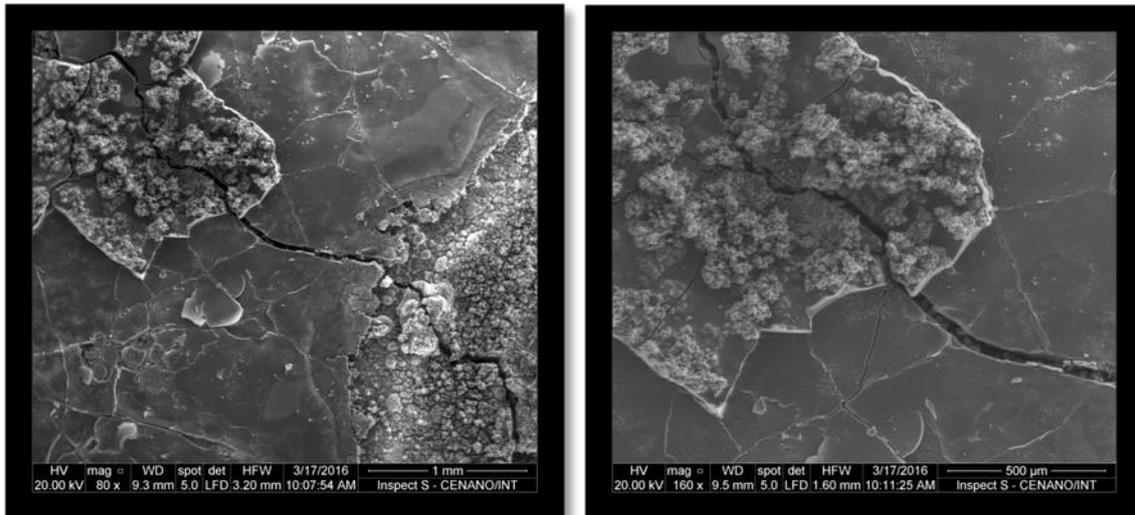
- ***Difração por Raio-X***

Os resultados das análises de difração de raios-x comprovaram a formação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e hidróxido de magnésio  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  em alguns corpos de prova. Observou-se que os corpos de prova submetidos à proteção catódica com anodo de alumínio apresentaram formação de hidróxido de magnésio na camada externa de calcário. Segundo *Magalhães* [7], em potenciais mais negativos existe uma predominância de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  em detrimento da formação de  $\text{CaCO}_3$ , além do fato da presença de  $\text{Mg}^{2+}$  provocar um efeito de inibição na nucleação de calcita e de aragonita, ambas fases cristalinas do  $\text{CaCO}_3$ .

Nos ensaios com anodos de zinco, não foi possível observar a presença de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e a presença de  $\text{CaCO}_3$  só foi comprovada nos corpos de prova submetidos a razão de áreas de 1:10, sob a forma de aragonita. A não observação de carbonato de cálcio nas camadas calco-magnesianas não confirma sua ausência, visto ser possível a formação de fases não cristalinas, já que a técnica de difração de raios-x não se aplica à materiais sólidos totalmente amorfos. Logo, não é possível afirmar que esta fase não estava presente nos corpos de prova, mas apenas que não foi possível identificá-las.

- ***MEV***

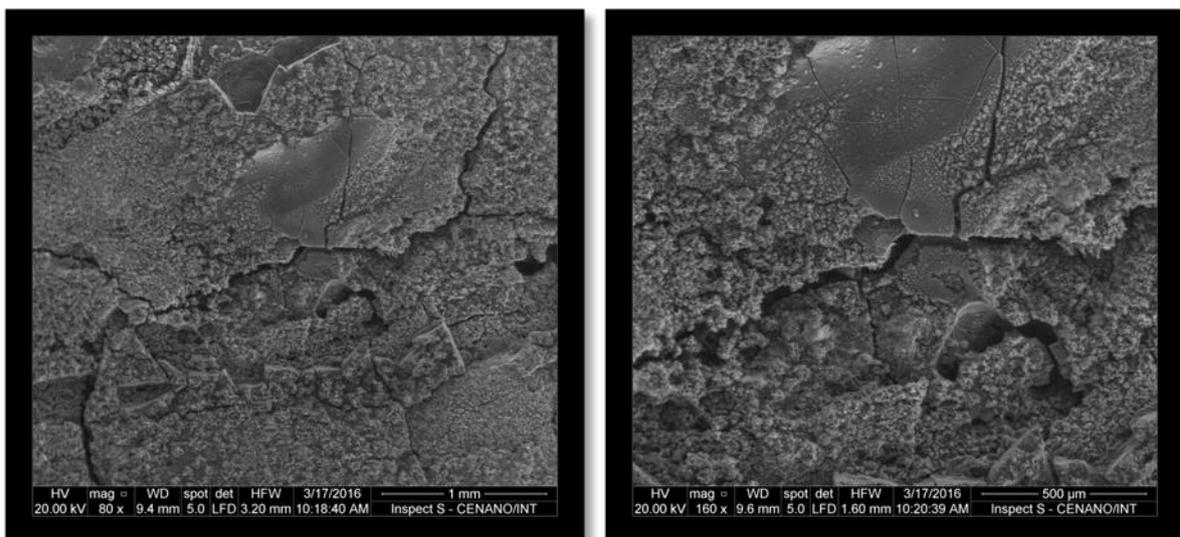
Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura possibilitaram a análise da morfologia dos depósitos formados nos corpos de prova. Nas Figuras 7 a 12 pode-se observar que a diferença dos potenciais mantidos durante os ensaios provocou uma diferença na estrutura dos depósitos calco-magnesianos formados sobre as estruturas metálicas, influenciando diretamente na sua capacidade de cobertura e de proteção do metal de base.



(a)

(b)

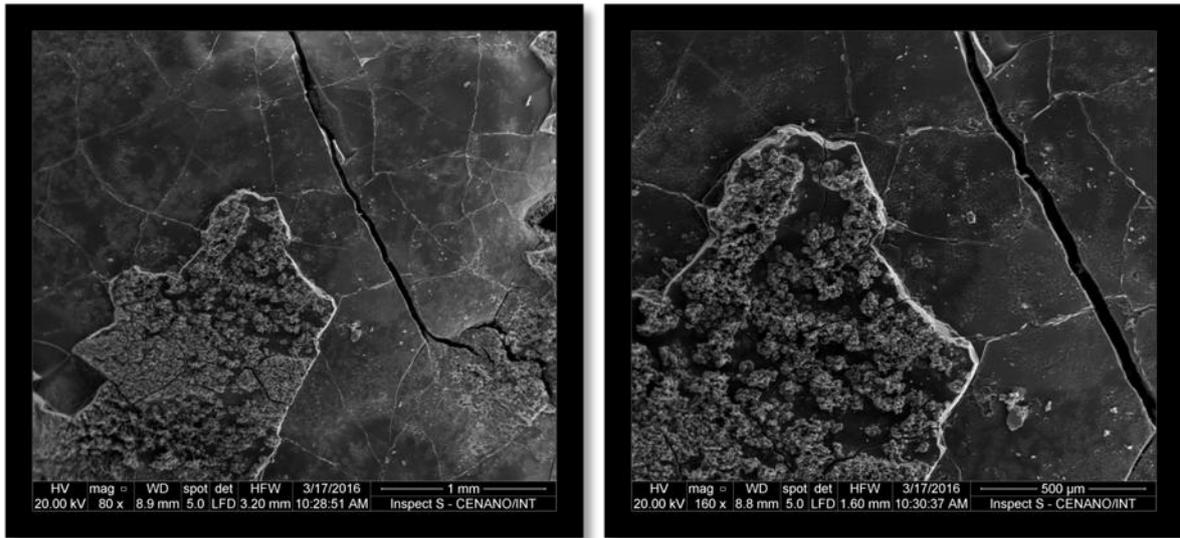
**Figura 7– MEV de camada calco-magnésiana formada com anodo de alumínio (relação anodo/catodo = 1:7),(a) 80x e (b) 160x.**



(a)

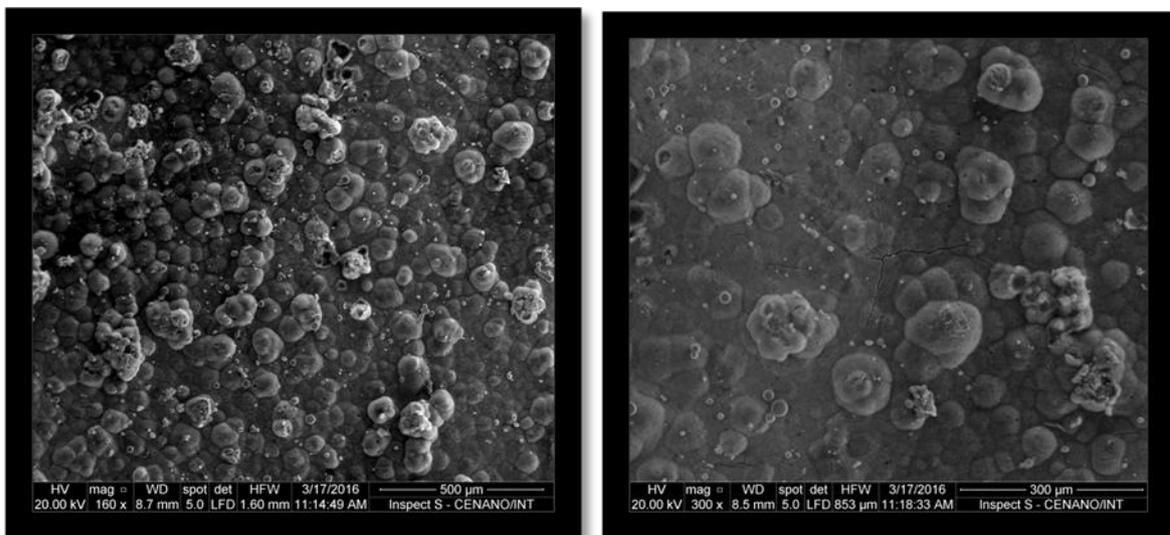
(b)

**Figura 8 - MEV de camada calco-magnésiana formada com anodo de alumínio (relação anodo/catodo = 1:10), (a) 80x e (b) 160x.**



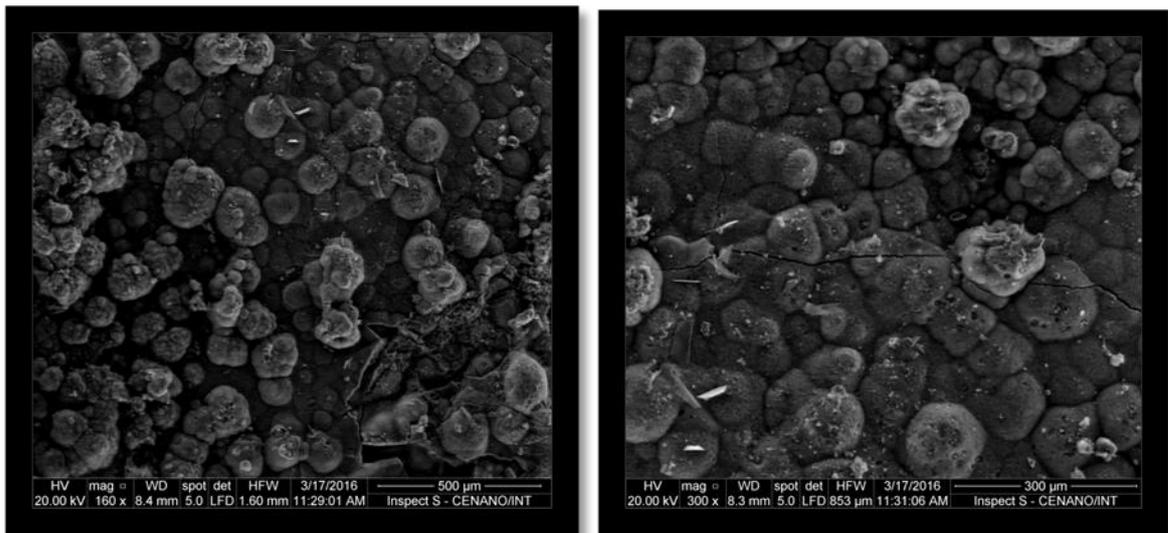
(a) (b)  
**Figura 9 - MEV de camada calco-magnésiana formada com anodo de alumínio (relação anodo/catodo = 1:13), (a) 80x e (b) 160x.**

Nos corpos de prova protegidos pelos anodos de alumínio é possível verificar a formação de duas fases distintas. Uma menos protetora, com diversas rupturas, possivelmente referente ao hidróxido de magnésio, e outra mais coesa, possivelmente referente ao carbonato de cálcio (vide Figuras 7 a 9).



(a) (b)  
**Figura 10 - MEV de camada calco-magnésiana formada com anodo de zinco (relação anodo/catodo = 1:7), (a) 160x e (b) 300x.**

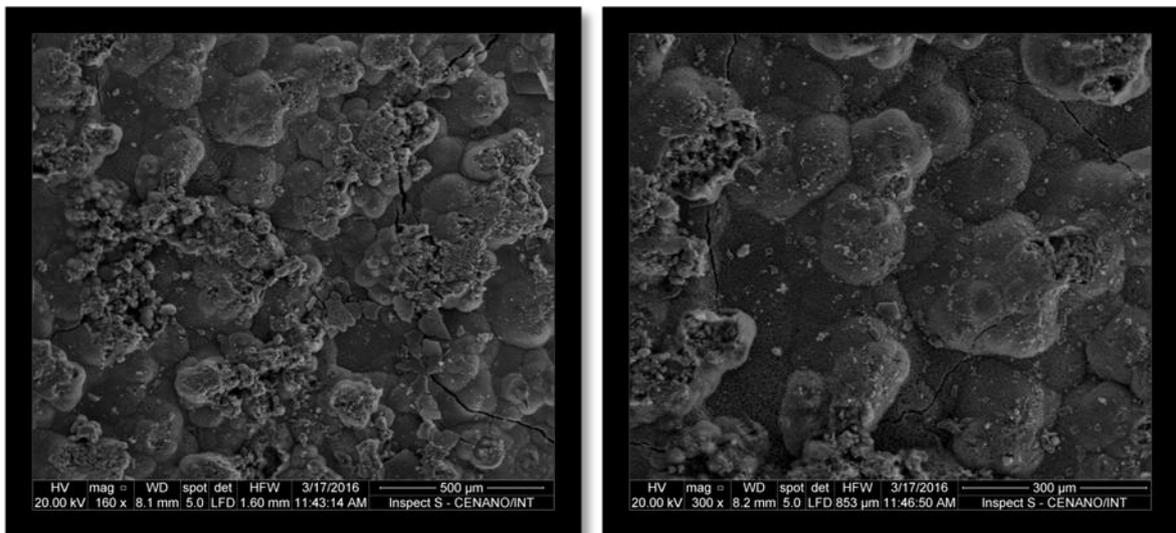
Nos corpos de prova protegidos pelos anodos de zinco foram encontradas morfologias possivelmente referentes ao carbonato de cálcio em praticamente toda a superfície. Essa suposição baseia-se na homogeneidade das estruturas dos depósitos, como observado nas Figuras 10 a 12.



(a)

(b)

**Figura 11 - MEV de camada calco-magnésiana formada com anodo de zinco (relação anodo/catodo = 1:10), (a) 160x e (b) 300x.**



(a)

(b)

**Figura 12 - MEV de camada calco-magnésiana formada com anodo de zinco (relação anodo/catodo = 1:13), (a) 160x e (b) 300x.**

Sob maior amplificação da imagem (300x) das camadas formadas com anodos de zinco (Figuras 10 a 12) notam-se fissuras que, entretanto, são menos significativas do que as encontradas nos corpos de prova protegidos por anodos de alumínio.

Segundo *Leeds et all* [3], os depósitos ricos em carbonato de cálcio são mais protetores do que aqueles ricos em hidróxido de magnésio. Isso pode ser explicado pelo fato da densidade de corrente

requerida para a deposição do  $Mg(OH)_2$  levar à ocorrência da reação (2), gerando gás hidrogênio na superfície do metal, que ao ser liberado para o seio do eletrólito pode ocasionar o rompimento da camada de calcário formada.

Este fato foi demonstrado em outros trabalhos onde a partir de potenciais iguais -1050mV foi verificada a presença de bolhas de hidrogênio, levando a formação de uma camada fina de depósito calco-magnésiano com alguns defeitos de cobertura [4].

## Conclusões

---

- Diferentes relações de área superficial anodo/catodo promoveram variações na taxa de consumo de massa do anodo, considerando as mesmas condições do sistema (eletrólito, metal e material do anodo);
- Foram observadas variações significativas nas camadas calco-magnésianas formadas na presença de anodo de alumínio e de zinco, independente da relação de área superficial anodo/catodo.
- Em corpos de prova protegidos catodicamente por anodos de alumínio houve formação de camada calco-magnésiana contendo principalmente  $Mg(OH)_2$ . Foi observada a presença de carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) na camada formada sobre corpo de prova protegido com anodo de zinco em relação de área anodo/catodo de 1:10.
- As análises de superfície feitas através de microscopia eletrônica de varredura mostraram as diferenças morfológicas entre as camadas calco-magnésianas formadas na presença dos anodos de alumínio e de zinco. Foram observadas fissuras mais pronunciadas na camada formada sob proteção por anodo de alumínio.

## Referências bibliográficas

---

- [1] ISO 15589-2 – Petroleum and natural gas industries – Cathodic Protection of pipeline transportation systems – Part 2 – offshore pipelines.
- [2] MÖLLER, H. - The influence of  $Mg^{2+}$  on the formation of calcareous deposits on a freely corroding low carbon steel in seawater. Corrosion Science, 2006.
- [3] SOLIS, J.L. - Effect of calcareous deposit formation on galvanic anode cathodic protection of steel in seawater. Corrosion, 2009.
- [4] TU, K.; COTTIS, R.A. - Controlling the components of calcareous deposit to protect steel structures from ALWC with DC and pulse current. Corrosion, 2009.
- [5] HARTT, W.; CHEN, S. - Deep water cathodic protection: Field deployment results. Corrosion, 2002.

[6] NACE RM – 0170, NACE International.

[7] MAGALHÃES, M.L. M. - Estudo de parâmetros eletroquímicos relativos à formação de camadas calco-magnesianas na proteção catódica em água do mar. Dissertação de mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais –Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1993.

[8] LEEDS, S.S. - The influence of cathodically generated surface films on corrosion and the currently accepted criteria for cathodic protection. Corrosion, 2009.