

DA QUÍMICA À CONSERVAÇÃO PREVENTIVA: *a corrosão dos metais*

A conservação preventiva dos metais pode ter alicerces a vários níveis, do mais empírico ao mais teórico, como sucede, aliás, nas outras áreas pelas quais se repartem habitualmente os bens culturais. Numa perspectiva de rentabilização dos recursos e dos saberes, todas as contribuições são de considerar e, assim, mesmo numa actividade eminentemente prática, determinados princípios de natureza química podem ser de grande utilidade numa situação como esta, em que a previsão desempenha um papel fundamental.

Tal perspectiva apresenta, contudo, algumas dificuldades, que derivam sobretudo da confluência de competências que envolve, como sejam as da linguagem comum e do entendimento mútuo. Se é certo que, por regra, os conservadores-restauradores manifestam certa dificuldade em interpretar os resultados da investigação realizada na área das ciências exactas — mesmo aquela que pode ter importantes consequências para os problemas que têm entre mãos —, é igualmente verdade que do outro lado raramente é desenvolvido um esforço real no sentido de tornar acessível esses resultados aos não iniciados ou, pelo menos, àqueles que dominam apenas alguns dos conceitos básicos das ciências exactas.

Servem estas palavras para justificar a presença, nestas páginas dedicadas à conservação e restauro, de entidades como electrões e iões ou conceitos como energia e reacção, que, com grande densidade, costumam habitar os livros de química. Com efeito, as linhas que se seguem têm como objectivo a explicação, em termos necessariamente simples, dos processos envolvidos na corrosão dos metais e contribuir assim quer para a compreensão dos procedimentos empregues no domínio da conservação, em particular na sua vertente preventiva, quer para divulgar alguns dos instrumentos de previsão que temos disponíveis.

De que é feito um objecto metálico?

Todos os objectos que nos rodeiam são, em última análise, constituídos por átomos — partículas com dimensão dez milhões de vezes inferior ao milímetro — no essencial formados por um núcleo com carga eléctrica positiva, de que fazem parte protões (responsáveis por essa carga) e neutrões, em redor do qual se deslocam electrões (com carga eléctrica negativa). Como o número de electrões é igual ao de protões, sucede que no conjunto os átomos são electricamente neutros. Deve também recordar-se que não obstante serem conhecidos apenas uma centena de diferentes tipos de átomos (ou seja, elementos químicos), a sua combinação, de acordo com o tipo, proporção e ordem, dá origem a um número infinito de diferentes materiais com diferentes propriedades.

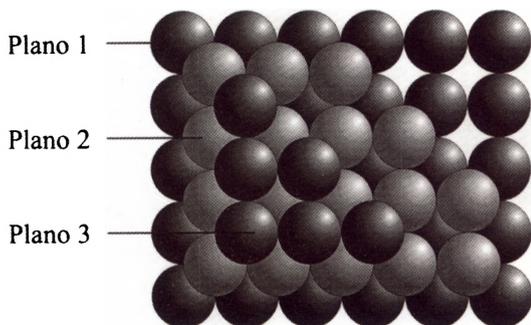


Fig. 1 - Esquema da estrutura cristalina de um metal como, por exemplo, o cobre. Estão apenas parcialmente representados três planos de átomos, dos quais o intermédio, por uma questão de legibilidade, é graficamente distinto.

Abstraído a presença de impurezas e produtos de alteração, os objectos metálicos, ao contrário do que é habitual, correspondem a substâncias onde encontramos um só tipo de átomos, dispostos ordenadamente e definindo uma estrutura tridimensional compacta no seio da qual não é possível distinguir outras unidades químicas (Fig. 1). Diz-se, portanto, que estão na forma elementar. Verifica-se, por outro lado, que alguns dos electrões não se limitam ao espaço em redor de um certo núcleo, contribuindo para uma deslocalização

electrónica que está na origem das forças coesivas que mantêm unidos aqueles átomos e, conseqüentemente, permitem que um objecto metálico, por exemplo, mantenha a sua forma à temperatura ambiente.

Ligações entre átomos estabelecidas por electrões deslocalizados não são tão rígidas quanto as de outros tipos, pelo que os metais apresentam propriedades físicas como a maleabilidade e a ductilidade que se traduzem na possibilidade de se obterem, por acção mecânica, respectivamente, finas folhas e fios de que se faz uso na talha dourada ou na ourivesaria. Além disso e devido ao facto de aqueles electrões apresentarem grande mobilidade, os metais são bons condutores da corrente eléctrica — que mais não é do que um movimento ordenado de electrões.

Convém talvez notar que não há completa coincidência entre o emprego da palavra metal na linguagem quotidiana e o seu significado químico. De facto, neste último contexto, um metal corresponde a um elemento químico que apresenta determinadas propriedades — das quais, por exemplo, resulta uma boa condutibilidade eléctrica — que são características da maior parte dos elementos, não apenas do ouro, da prata, do cobre ou do ferro, mas também do sódio, do potássio ou do cálcio, para mencionar só alguns. No sentido vulgar, porém, metal é uma palavra limitada aos materiais de uso corrente essencialmente constituídos por átomos de elementos metálicos.

O que é a corrosão dos metais?

Pelo exposto, não parece difícil concluir que é relativamente fraca a ligação dos electrões deslocalizados à parte restante dos átomos, nomeadamente ao núcleo, sucedendo com alguma facilidade poderem ser cedidos a outras espécies químicas que os aceitem como, por exemplo, outros átomos. Esta transferência electrónica, nas condições físico-químicas correntes, origina normalmente uma situação menos energética e, conseqüentemente, mais estável. Por este motivo, a maior parte dos metais não surge na natureza na forma metálica, isto é elementar, mas, como acontece nos minérios, em combinação com elementos químicos que têm tendência a aceitar electrões, na forma de óxidos ou sulfuretos, ou ligados a espécies de que fazem parte átomos deste tipo, por exemplo, na forma de carbonatos ou sulfatos.

Nestas circunstâncias, não é fácil delimitar os átomos dos metais, visto que a carga positiva dos protões presentes nos núcleos não é compensada pelos electrões na sua vizinhança mais próxima. A estas partículas com carga eléctrica dá-se o nome de iões, neste caso, como são positivos, denominados cátions. Pelo contrário, as espécies que captam os electrões apresentam excesso destas partículas e, conseqüentemente, são iões negativos ou aniões. Os fenómenos electrostáticos que se observam no nosso mundo ocorrem igualmente à escala atómica e, assim, tais iões com cargas opostas atraem-se segundo um processo que está na origem de um outro tipo de ligação química — a chamada ligação iónica.

Pelo facto de, como atrás se disse, a esta situação corresponder normalmente um estado menos energético, a obtenção dos metais a partir dos respectivos minérios envolve um significativo dispêndio de energia, necessária para quebrar as ligações entre iões e permitir transferências electrónicas não espontâneas. Daí realizar-se esta operação em fornos, sejam os utilizados pelo homem pré-histórico, sejam os que fazem hoje parte das actuais instalações industriais.

O metal obtido através deste processo metalúrgico tem tendência a voltar ao seu estado anterior, que lhe é energeticamente mais favorável (Fig. 2). Este retorno ocorre mediante a cedência de electrões, por parte dos átomos metálicos, a outras espécies químicas ao seu alcance, combinando-se com estas e dando origem a diferentes produtos. É nisto que consiste a corrosão e, não obstante todos os inconvenientes que na nossa perspectiva possam daí resultar, é, como se vê, um processo natural e espontâneo de ajuste do metal às condições de ambiente a que foi sujeito pela acção do homem.

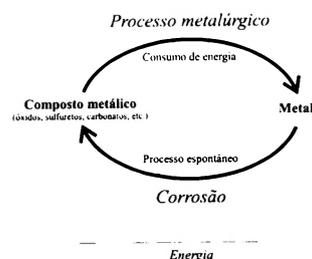
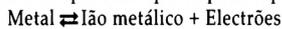


Fig. 2 - O ciclo dos metais.

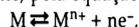
Reacções de oxidação-redução

É importante sublinhar que para que a corrosão ocorra se torna indispensável a presença de uma segunda espécie química que apresente significativa tendência para aceitar os electrões libertados pelos átomos metálicos, já que os dois processos ou semi-reacções têm que se verificar em simultâneo.

Por um lado, cada átomo de metal liberta n electrões e dá origem a um ião com n cargas positivas segundo um processo que se pode representar por



ou, ainda mais esquematicamente, pela equação



em que M representa um metal qualquer, M^{n+} o respectivo ião e e^{-} um electrão. Semi-reacções deste tipo, em que há libertação de electrões, são habitualmente descritas como de oxidação.

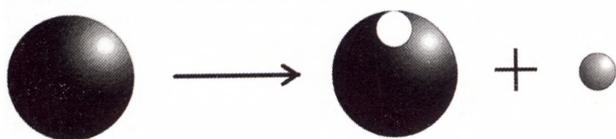


Fig. 3 - A oxidação dos metais.

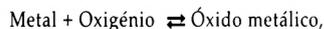
Por outro lado, concomitantemente, uma outra espécie química aceita estes mesmos electrões — o que corresponde a um processo dito de redução.

Portanto, na reacção de oxidação-redução, que corresponde à soma das duas semi-reacções, o metal é oxidado enquanto outra espécie química é reduzida. Ou seja: mediante uma transferência electrónica, o metal passa de uma forma reduzida a uma forma oxidada, enquanto a segunda espécie envolvida, pelo contrário, passa de uma forma oxidada a uma forma reduzida.

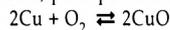
Embora as reacções de oxidação-redução sejam extremamente frequentes em todas as áreas da química e em muitos processos bioquímicos, a origem de tais designações está precisamente relacionada com a situação descrita. Com efeito, em grande parte dos processos de alteração os metais reagem com o oxigénio atmosférico, combinando-se e dando origem a compostos com mais oxigénio ou oxidados. Além disso, é igualmente possível constatar que, num processo metalúrgico, uma determinada massa de um certo minério sofre diminuição ou é reduzida quando é transformada em metal, em virtude de outros produtos igualmente formados durante a reacção, como o dióxido de carbono, serem libertados para a atmosfera.

O que é que oxida os metais?

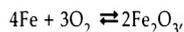
O oxigénio desempenha, portanto, um papel de relevo na corrosão dos metais. A reacção de oxidação-redução que neste caso ocorre pode ser expressa na forma



a qual, de um modo mais concreto, pode por exemplo ser escrita como

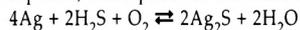


ou



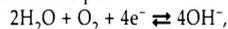
respectivamente, para o cobre (Cu) e para o ferro (Fe).

Esta importância do oxigénio na corrosão dos metais não exclui, no entanto, a participação de outras espécies, como pode ser ilustrado através da reacção

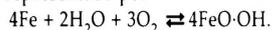


que dá conta do escurecimento dos objectos de prata (Ag), por formação de sulfureto de prata (Ag_2S), em consequência da presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no ar, ainda que em pequena concentração.

Uma outra situação é aquela em que o oxigénio e a água participam numa semi-reacção de redução, esquematizada por

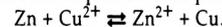


como acontece no processo de formação da ferrugem, ou seja, dos óxidos hidratados que constituem os produtos de corrosão do ferro, caso em que a reacção global pode ser representada por



Embora a corrosão possa ocorrer na ausência de água (corrosão seca), de um modo geral é reduzida a importância deste tipo de alterações, pois a água e o oxigénio são, como se sabe, dois reagentes presentes em praticamente todos os ambientes. Nestas circunstâncias, aquela semi-reacção envolvendo as duas espécies é extremamente importante, sendo uma forte candidata à descrição do processo que acompanha a oxidação de um qualquer metal e não apenas do ferro.

Ao contrário do que a designação oxidação sugere, não é, no entanto, necessária a intervenção de oxigénio, sucedendo que qualquer espécie química que esteja em contacto com um metal pode oxidá-lo, desde que exista um ganho energético com a transferência electrónica envolvida. É o que acontece quando um metal está em contacto com uma solução contendo iões de outro metal vulgarmente dito mais nobre. Por exemplo, um objecto de zinco (Zn) é oxidado enquanto os iões de cobre são simultaneamente reduzidos à forma metálica (Cu), num processo que pode ser esquematizado pela equação



A propósito desta reacção deve salientar-se que, como em geral sucede, a água desempenha um papel fulcral no processo, embora esteja ausente da equação química. De facto, não sendo nem reagente nem produto da reacção, a água constitui, no entanto, o meio onde se encontram os iões, seja os de cobre seja os de zinco. Embora o processo possa igualmente ocorrer no estado sólido, em solução é, sem dúvida, muito mais rápido.

A previsão da corrosão: a série electroquímica

A reacção entre o zinco metálico e os iões de cobre coloca uma questão, que é a de saber qual o metal mais estável ou mais nobre ou, por outras palavras, a de prever se determinado processo é ou não espontâneo. É do domínio comum que alguns metais, como o ouro, são muito mais inertes do que outros, como o ferro ou o zinco. Porém, o que se passa nos restantes casos?

Tendo presente que a corrosão dos metais envolve a oxidação destes, é razoável supor que um metal é tanto mais susceptível de corroer quanto maior for o ganho energético que ocorre, no sentido da diminuição, quando cede electrões a outra espécie química. Ora, a energia em jogo numa reacção de oxidação-redução é normalmente quantificada através da chamada força electromotriz, a qual pode ser obtida através da soma dos potenciais de eléctrodo correspondentes a cada uma das semi-reacções envolvidas.

Quadro 1 - Potenciais padrão de eléctrodo (E°) de algumas semi-reacções.

Semi-reacção de redução	E° / V
$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,98
$\text{NO}_3^{-} + 4\text{H}^{+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{Ag}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Cu}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,52
$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^{-} \rightleftharpoons 4\text{OH}^{-}$	0,40
$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 8e^{-} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,16
$\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	0,15
$\text{Sn}^{4+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,15
$2\text{H}_3\text{O}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,00
$\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{-}$	-0,55
$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$	-0,83
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^{-}$	-0,89
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^{-}$	-0,93

Estes, por seu lado, podem ser aproximados pelos valores tabelados para determinadas condições tomadas como padrão, alguns dos quais são apresentados no quadro 1. Tais potenciais padrão de eléctrodo definem uma série de reactividade, que se costuma designar como série electroquímica, e dão uma medida da energia envolvida numa semi-reacção de redução, tomando valores tanto mais elevados quanto maior for a tendência de espontaneamente se verificar o processo de redução em causa.

É importante esclarecer que não há necessidade de qualquer outra tabela para as semi-reacções de oxidação, pois o valor do potencial padrão de eléctrodo para este processo é simétrico do correspondente à redução, ou seja, à semi-reacção inversa. Com efeito, sucede que quanto maior é a tendência de esta se verificar, menor é a tendência de ocorrer a respectiva semi-reacção de oxidação, e vice-versa. Por outro lado, é igualmente indispensável mencionar que os valores dos potenciais de eléctrodo não são absolutos, estando referidos a um determinado processo que é considerado como padrão.

Sobre o caso tomado como exemplo, em que intervêm o zinco e o cobre, pode verificar-se no quadro 1 que as reacções de redução pertinentes apresentam valores de potencial padrão de eléctrodo de, respectivamente, $-0,76$ e $0,34$ V. Portanto, para a reacção descrita, em que o zinco sofre oxidação e o cobre redução, a força electromotriz padrão é de $1,10$ V — resultante da soma de $0,34$ V, correspondente à redução do cobre, com $0,76$ V, correspondente à oxidação do zinco (valor este que é simétrico daquele que se encontra tabelado para o processo de redução). Sendo a força electromotriz padrão superior a zero, resulta que aquela reacção é espontânea — como na prática se verifica. À reacção inversa, isto é, a reacção de redução do zinco e oxidação do cobre, corresponde uma força electromotriz padrão de $-1,10$ V, negativa portanto, pelo que introduzindo um objecto de cobre numa solução contendo iões de zinco, nada se passa.

Assim, é fácil prever se ocorre ou não corrosão de determinado metal por exposição deste a uma outra certa espécie química, seja qual for a sua natureza. Como se acabou de ver, para que o processo seja previsível é necessário apenas que a semi-reacção de redução em que participa esta segunda espécie tenha um valor de potencial padrão de eléctrodo superior ao da semi-reacção de redução do metal.

Ligas metálicas e impurezas

As situações concretas, porém, são normalmente mais complexas do que aquela que se tomou como exemplo, pois existem diferentes espécies químicas que podem intervir numa reacção de oxidação, encontrem-se elas na atmosfera, dissolvidas na água ou façam parte do próprio objecto metálico. Com efeito, embora se tenha considerado até aqui que uma peça em metal é constituída por um só elemento químico, de facto não é isso que na prática acontece. Por um lado, muitos objectos são compostos de ligas metálicas — que podemos descrever como materiais constituídos por um metal no qual intencionalmente foi disperso um outro metal (Fig. 4). Como exemplo, pode referir-se, entre outras, as ligas que dão corpo a objectos de latão ou bronze — soluções sólidas de cobre e zinco e de cobre e estanho, respectivamente. Por outro lado, não podemos ignorar a existência de outros metais, ainda que em menores concentrações, sucedendo que um latão pode conter estanho, um bronze, zinco e, em geral, qualquer metal, impurezas, ou seja metais que têm origem nos mesmos minérios que os elementos mais abundantes.

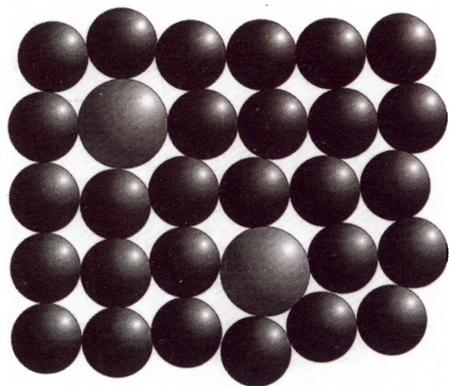


Fig. 4 - Representação esquemática, segundo um plano, da estrutura de uma liga metálica.

A grande utilidade da série electroquímica reside no facto de constituir um útil instrumento na previsão do processo de alteração mais provável, pois quando existem alternativas para a semi-reacção de oxidação ou para a semi-

reacção de redução, apenas se verifica uma de cada tipo, em princípio precisamente aquelas que, escritas na forma de redução, apresentam, respectivamente, o menor e o maior valor de potencial padrão de eléctrodo.

Um caso particular desta situação geral é aquela em que dois metais estão em contacto, seja porque se trata de uma liga, de um objecto constituído por partes realizadas em diferentes metais, como por exemplo sucede numa taca de cobre dourado, ou de uma peça colocada num suporte metálico. Nestas condições, verifica-se que apenas um dos metais, o menos nobre, tende a corroer, ou seja, aquele a que deve corresponder o menor potencial padrão de eléctrodo, sendo o outro significativamente menos atacado do que aconteceria se estivesse isolado — protecção catódica. É assim que, por exemplo, podem ser explicados os produtos de corrosão de cor verde à superfície de um objecto de prata, formados em consequência de o cobre presente na liga, em relação à prata, apresentar maior tendência a oxidar, como se observa no quadro 1.

Corrosão activa e corrosão passiva

A abordagem do problema da corrosão dos metais com base nos valores da força electromotriz padrão tem, no entanto, algumas limitações, das quais se torna indispensável mencionar duas.

A primeira é o de que este parâmetro constitui, como se referiu, uma aproximação da força electromotriz, a qual, esta sim, é uma medida da energia efectivamente em jogo numa reacção de oxidação-redução. Embora aquela possa ser suficiente para uma previsão de natureza qualitativa, algumas espécies químicas presentes, nomeadamente os iões H^+ e OH^- , de que depende o pH, podem, conforme a sua concentração, ter um efeito não desprezável.

O segundo aspecto que importa referir — não menos importante — é o de que tais parâmetros apenas dão conta da tendência associada a determinado processo, ignorando, portanto, outros aspectos como a velocidade da reacção e as características dos produtos de corrosão formados.

Sucedo, de facto, que a uma certa reacção energeticamente favorável pode corresponder uma velocidade muito reduzida e, assim, podem ser maiores os danos causados através de uma outra reacção, energeticamente menos favorecida mas significativamente mais rápida.

Por outro lado, verifica-se que os produtos de corrosão formados à superfície de um objecto metálico podem ser de dois grandes tipos, com diferentes consequências em termos de conservação. Um destes tipos encontra-se nos casos em que a camada ou o filme formado é estável e, além disso, isola convenientemente o metal não oxidado dos agentes de corrosão. Deste modo, o processo de oxidação é inibido e eventualmente interrompido, mesmo que o ganho energético associado seja considerável, originando uma situação dita passiva. Pelo contrário, noutros casos, os produtos de oxidação não constituem um filme suficientemente isolante, devido à sua reduzida densidade ou à reactividade dos compostos que o formam, pelo que as reacções de oxidação-redução prosseguem até que, eventualmente, todo o metal esteja oxidado. Produtos de corrosão com estas características dão origem a situações de corrosão dita activa e são aqueles que, obviamente, estão na origem dos casos mais difíceis de resolver.

O facto de o processo de corrosão de um certo objecto se encontrar ou não activo depende sobretudo da natureza dos produtos formados, os quais podem ser previstos a partir de uma tabela de potenciais de eléctrodo padrão e das concentrações das espécies presentes. Determinando-se deste modo o principal produto resultante nas condições dadas, será apenas necessário saber se tal composto origina ou não um filme passivante para se poder fazer uma previsão normalmente bastante realista.

Esta abordagem mais completa do problema da corrosão é geralmente realizada através dum diagrama dito de Pourbaix, o qual, embora se baseie em grande parte em aspectos referidos nesta nota, constitui um instrumento cuja utilização pressupõe uma explicação pormenorizada que não parece adequado desenvolver nestas páginas. O leitor interessado, poderá no entanto, encontrá-la em qualquer livro que trate da corrosão dos metais e para a sua compreensão provavelmente não necessitará de dominar previamente mais conceitos ou vocábulos do que aqueles que aqui foram brevemente expostos.

António João Cruz

Doutorado em Química; colaborador do IJF; docente da ESCR