

A importância do anodo no sistema de proteção catódica

1. INTRODUÇÃO

O anodo é um dos componentes fundamentais do sistema de proteção catódica que é integrado pelos seguintes elementos: 1) anodo, 2) condutor elétrico metálico ligando o anodo à estrutura a ser protegida (ou catodo da célula eletroquímica formada), 3) estrutura a proteger (catodo) e, finalmente, 4) um eletrólito em contacto simultâneo entre anodo e catodo.

A importância do anodo foi a alma dos estudos que levaram Sir Humphrey Davy a descobrir a proteção catódica, na Inglaterra, onde apresentou os seus estudos que estão registrados nos anais da Royal Society, do ano de 1824 e seguintes (1), onde ele relata suas experiências com a utilização de diversos materiais, dentre eles estanho, ferro e zinco, utilizados para proteger as placas de cobre dos navios de Sua Majestade. A proteção catódica então descoberta foi galvânica, utilizando as forças da natureza para prover a proteção do cobre.

Por essa razão o anodo foi a peça chave para a descoberta do sistema de proteção. E até hoje, com todo o progresso da ciência e da tecnologia, são poucos os materiais utilizados como anodo e eles têm que ser cuidadosamente elaborados para que possam cumprir adequadamente a sua função.

2. ANODOS GALVÂNICOS

Os materiais mais comuns utilizados na proteção catódica galvânica eram as ligas de zinco e as ligas de magnésio para uso em campo restrito, tendo em vista seu elevado potencial que, na água salgada, libera uma corrente muito alta e o consumo do material é muito grande, tornando antieconômico o seu uso. Restou o mercado para os anodos de liga de zinco, considerando as indiscutíveis vantagens do seu uso na água do mar, tanto nas embarcações como nas estruturas portuárias e terminais construídos com estruturas de aço.

HOMENAGEM

Nesta ocasião em que completamos 60 anos de nossa fundação, servimo-nos desta oportunidade para prestar uma profunda homenagem ao nosso fundador, o grande Henrique dos Santos, que nos deixou recentemente, partindo em sua grande viagem para o outro lado da vida. Foi um grande empreendedor, um grande amigo e, acima de tudo, um excelente pai, carinhoso e dedicado marido. E no trabalho foi sempre um exemplar chefe que, para resolver os problemas, mesmo os mais complexos, encarava-os com naturalidade e sempre chegando a um bom resultado para a Empresa e para as pessoas. Por isso tudo será sempre lembrado com o maior carinho e atenção.



O problema que surgiu com esse largo emprego foi que, para a formulação da liga e o seu emprego prático, havia necessidade de um elevado rigor no controle da qualidade na produção do anodo, requerendo como matéria prima o zinco de alta pureza, da classe 99,99 bem como o teor de alguns elementos aditivados e ainda um rigoroso controle das impurezas, especialmente do ferro e do cobre cujo limite fica abaixo de 0,005%, e do chumbo, abaixo de 0,006%. Considerando todos esses problemas e o largo emprego desses anodos nos Estados Unidos, muito cedo veio à publicação a norma militar americana Mil A 18001 que está hoje na revisão Mil A 18001-L definindo todos os requisitos a serem observados na fabricação desse tipo de anodo, apresentando as seguintes características: potencial em circuito aberto na água do mar igual a -1,05V em relação ao eletrodo de Ag/AgCl e uma capacidade de corrente de 780 Ah/kg, onde a reação anódica que ocorre na superfície do anodo é



Foi seguindo os requisitos dessa norma que a Sacor Siderotécnica começou sua produção de anodos de zinco para uso naval, lá pela década de 1960, dispondo para isto um modesto laboratório de análise química, por via úmida, para realizar o controle da composição dos anodos fabricados, colocando à disposição do mercado um produto de qualidade controlada.

Até então não havia anodo de liga de alumínio, especialmente porque é sabido que ele tem suas semelhanças com o zinco, porém apresenta alta resistência à corrosão atmosférica, e certamente também na água. Daí não haver estímulo para tentar fazer um anodo de liga de alumínio.

Mas, considerando que a reação de dissolução anódica do alumínio é:



e que a densidade do alumínio é significativamente menor do que a do zinco, favorecendo duplamente um melhor desempenho como anodo, os pesquisadores americanos não desistiram e continuaram suas pesquisas até que, em 1966, durante a Conferência Anual da NACE o pesquisador

da Dow Chemical apresentou um anodo de liga de alumínio, cujo nome comercial proposto foi "Galvalum" com excelentes características (2). O potencial em circuito aberto na água do mar, semelhante ao potencial do anodo de zinco, porém a capacidade de corrente do Galvalum apresentada era de 2.800 Ah/kg. Comparado com os 780 Ah/kg do anodo de zinco era uma extraordinária vantagem, especialmente no aspecto comercial.

Nessa época a Petrobras já tinha seu Departamento de Transporte (DETRAN - hoje Transpetro) onde estava incluída a Frota Nacional de Petroleiros com muitos navios de grande porte e consumindo uma alta quantidade de anodos de liga de zinco para a sua adequada proteção catódica. O uso do anodo de liga de alumínio trairia uma expressiva economia. Em face disso os engenheiros do então DETRAN nos procuraram para propor o desafio de produzir no Brasil um anodo de liga de alumínio de alto desempenho. Esta liga não seria a liga do Galvalum que, por ter o mercúrio como elemento ativador da eficiência da liga, o que foi posteriormente proibido pelas lideranças ambientalistas.

O desafio foi aceito por nosso Diretor e estimulado pelos engenheiros do citado DETRAN que nos ofereceram artigos técnicos especializados, a exemplo de um que foi publicado em revista americana, relatando experiências com uma nova liga, desta vez tendo como elemento ativador o metal Índio (3).

O desafio foi superado em todas as suas dificuldades, de tal modo que hoje nosso anodo de liga de alumínio, tendo como elemento ativador o Índio, é um autêntico sucesso, já em uso em várias partes do mundo.

Tal como o anodo de liga de zinco, o anodo de alumínio tem também o rigor do controle de sua fabricação, envolvendo tanto a matéria prima de alta pureza, bem como elementos auxiliares e o próprio Índio, exigindo um controle da qualidade muito eficiente, especialmente no que se refere à composição química da liga, para o que o nosso laboratório de química está dotado de um moderno espectrômetro de emissão óptica que nos permite ter a análise da composição química de todas as corridas, realizada



com rapidez e eficiência, tendo como elemento de controle o uso continuado de Material de Referência Certificado, importado da Europa e dos Estados Unidos.

3. ANODOS PARA CORRENTE IMPRESSA

Por outro lado, enquanto os anodos galvânicos apresentaram significativa melhoria, registrou-se grande desenvolvimento do sistema de proteção catódica por corrente impressa, tanto para estruturas imersas no mar ou mesmo enterradas no solo, como no caso de dutos. Neste caso a função do anodo é tão importante como no caso galvânico, porém com um processo totalmente diferente. Os materiais usados nesses anodos apresentam todos baixa taxa de desgaste nas suas reações anódicas, tornando-se, portanto, econômicos.

Para nós, por aqui, os primeiros anodos para corrente impressa foram os anodos de grafite. Comprava-se tarugos de grafite de grande diâmetro - da ordem de 20 cm e comprimento de 1,5 m. Este tarugo era serrado em cruz, obtendo-se 4 anodos de 1,5m de comprimento. Preparava-se a cabeça para conectar o cabo fazendo o acabamento com massa epóxi. Instalava-se no campo em furos com 20 cm, de diâmetro com um enchimento de moinha de coque metalúrgico, particularmente para a proteção de dutos enterrados. Este tipo de anodo era usado também no mar.

Nessa época também já havia no mercado americano, anodos de liga ferro-silício (Fe com 14% de Si) próprio para sistemas enterrados no solo, também com enchimento de moinha de coque metalúrgico.

Esta liga não deu bom resultado para uso na água do mar ou enterrado em solo rico em cloretos. Para esse uso foi desenvolvida a liga Fe-Si com cerca de 4,5% de cromo, dando bom resultado. Essas ligas foram também fundidas na Sacor para atender ao nosso mercado.

Outro material que também foi muito usado nos Estados Unidos e na Europa foi a platina, considerando que ela é um material muito nobre e praticamente não é consumido nas reações anódicas. Foi usada como um simples filamento e também eletrodepositado numa camada extremamente delgada, em base de titânio.

Mais recentemente o material de mais largo uso é o titânio revestido com uma camada de óxido de metais nobres, classificada comercialmente como "mix metal oxides", especialmente para a água do mar onde o seu consumo é muito baixo, mesmo trabalhando com alta densidade de corrente anódica.

Referências

1. The Beginnings of Cathodic Protection - Original Papers by Sir Humphrey Davy - Publicação da NACE com extratos da Philosophical Transactions of the Royal Society - London 1824-1825
2. C. F. Schrieber and J. T. Reding (DOW Chemical) - Development of a New Aluminum Galvanic Anode for Sea Water Service - 22nd Annual NACE Conference 1966 - Miami Beach - USA
3. Tests on the Effects of Indium for High Performance Aluminum Anodes - Materials Protection Vol 5 - Dec. 1966 Nr. 12 - NACE - USA

Henrique Osorio Santos

Diretor Técnico - SACOR

grupo@sacor.com.br

www.sacor.com.br