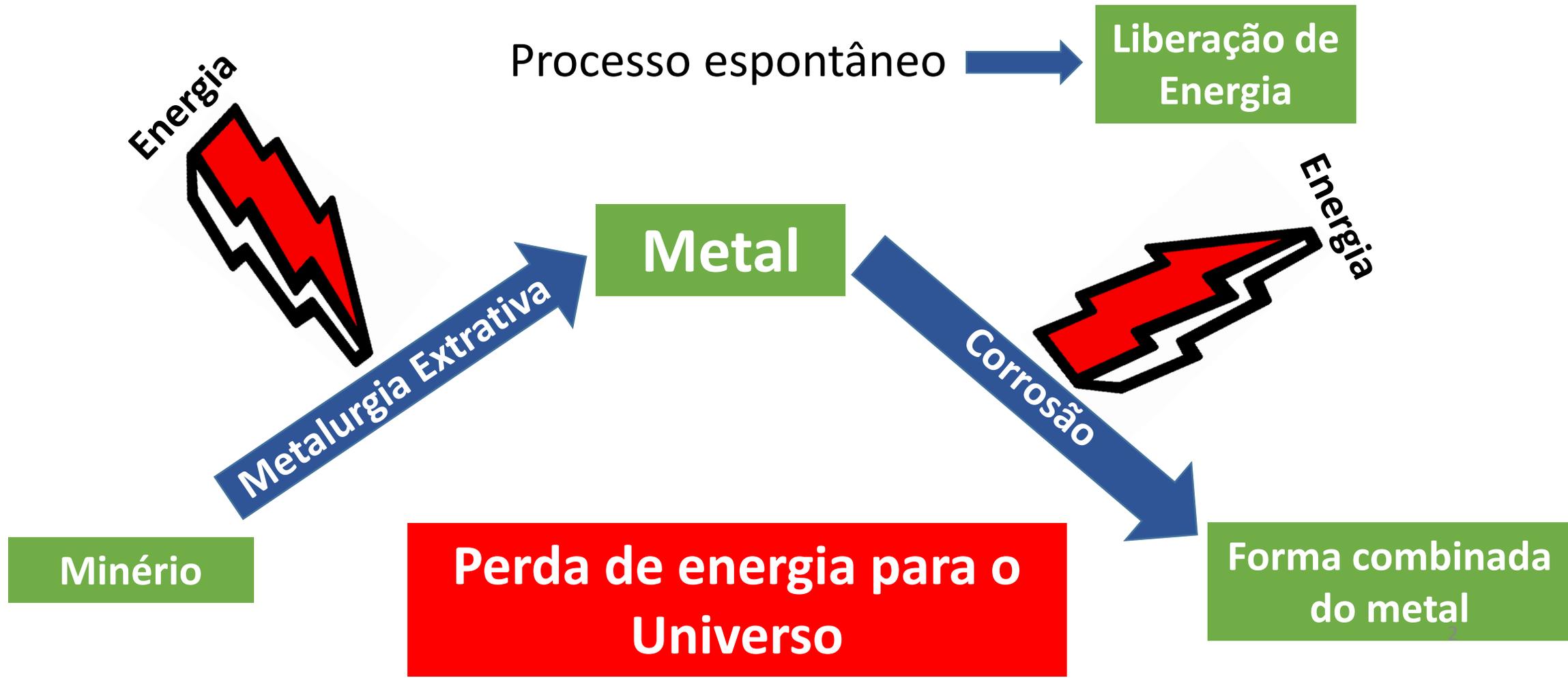


CORROSÃO CONCEITOS INICIAIS

Corrosão

Interação metal + meio = deterioração das propriedades do material



Corrosão e sua importância econômica e social

- **Falhas em serviço**
 - **Corrosão como causa mais frequente**
 - **Falhas por corrosão:**
 - **Meio Aquoso: 90%**
 - **Oxidação: 8%**
 - **Orgânicos: 1,8%**
 - **Metais Líquidos: 0,2%**

Corrosão

Importância Social

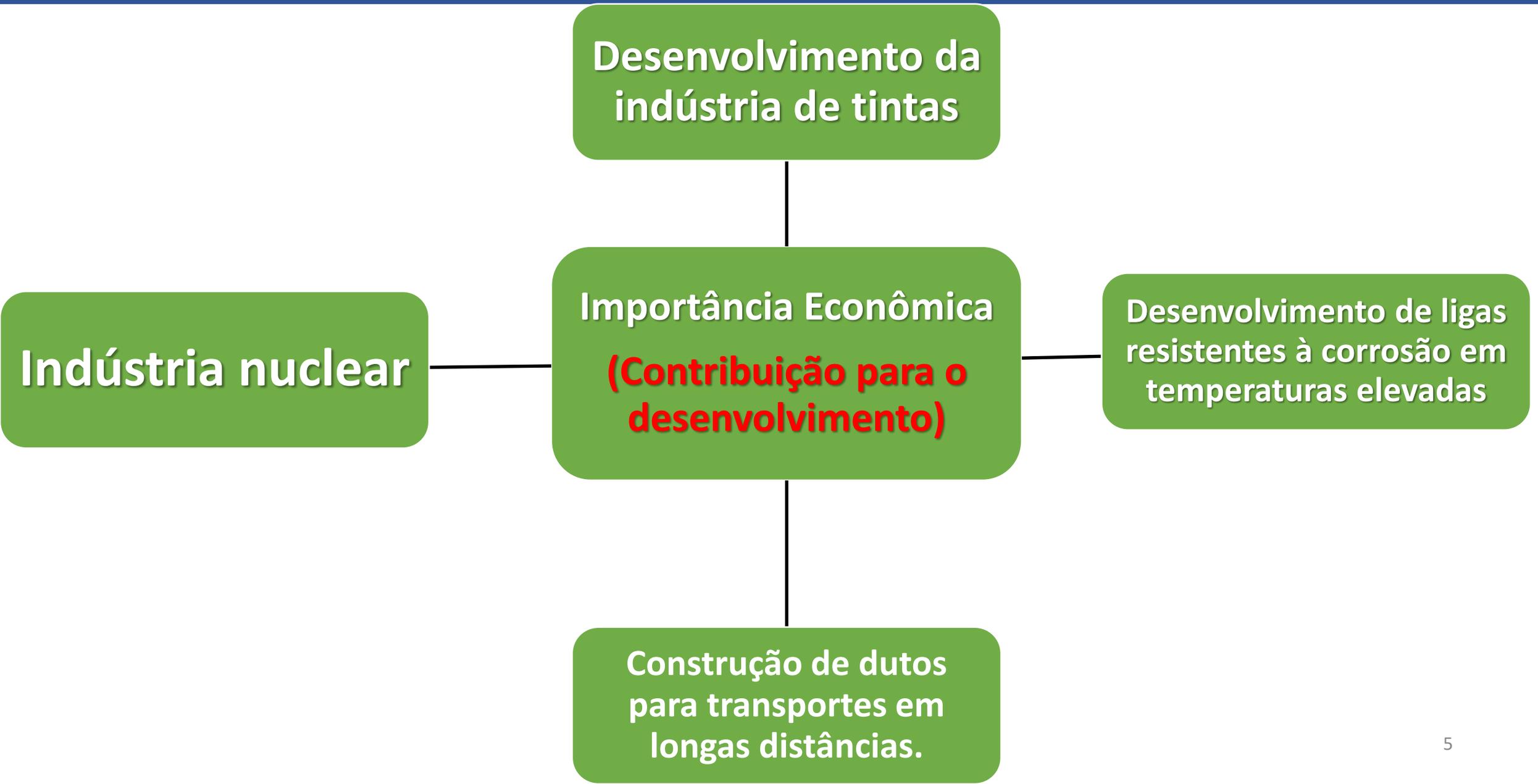
Segurança – falhas de partes críticas de equipamentos industriais, manipulação de produtos perigosos.

Saúde – contaminação de alimentos devido à corrosão de embalagens, rejeição de implantes devido à ação corrosiva do meio fisiológico.

Desenvolvimento Tecnológico – necessidade de desenvolver materiais resistentes à corrosão e sistemas de proteção.

Conservação de energia e das reservas minerais – necessita-se produzir 40% a mais de metais para repor as perdas advindas da corrosão.

Corrosão



Corrosão e sua importância econômica e social

Custos da Corrosão

Custos diretos no mundo (estimativa) – US\$ 2,2 trilhões (entre 1,3 e 1,4 trilhões de Euros). Aproximadamente **3,0 % do PIB mundial!!!**

(http://corrosion.org/wco_media/nowisthetime.pdf)

- ✓ Manutenção;
- ✓ Equipamentos;
- ✓ Serviços de Reparos;
- ✓ Substituições.

Não inclui custos com danos ambientais, perdas de recursos ou de produção e danos pessoais resultantes da corrosão.

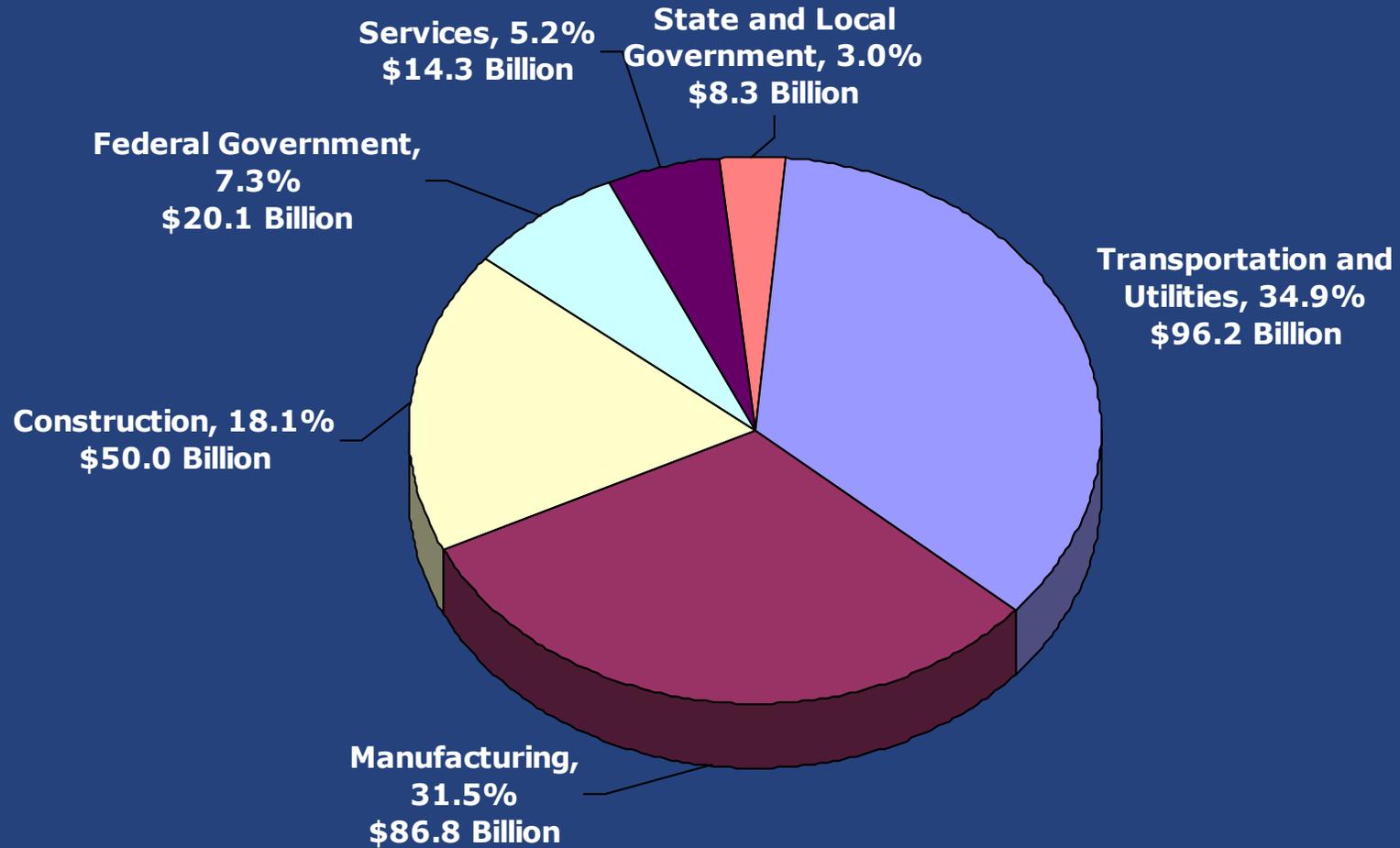
Uso de tecnologia atualmente disponíveis para o controle da corrosão
– **economia de 25 a 30%** (325 a 360 bilhões de Euros).

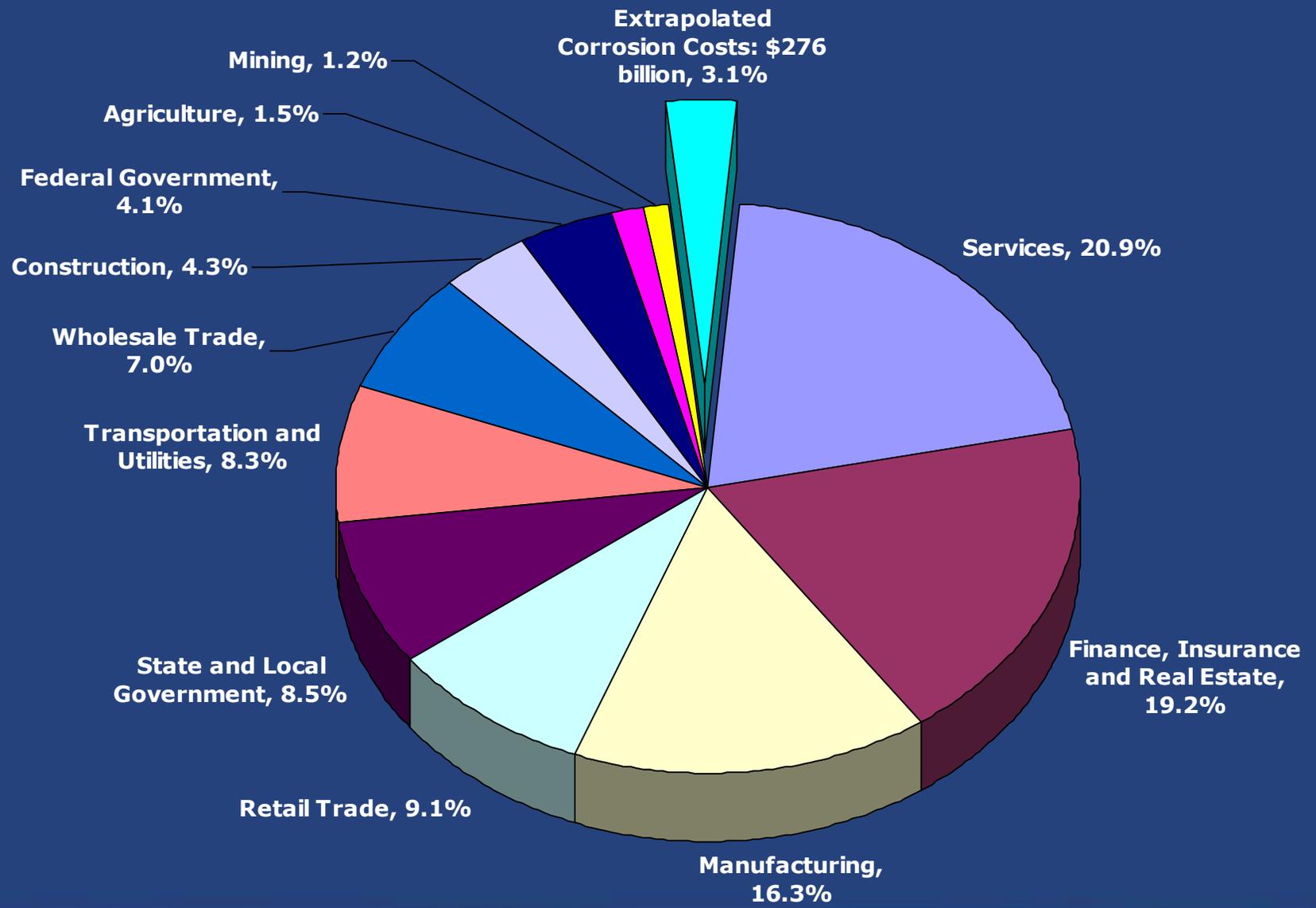
Custos da Corrosão

Total Direct Cost of Corrosion in the U.S.
B\$276 / year = 3.1% of GDP



Extrapolated Corrosion Costs: \$276 billion, 3.1% of GDP





Custos da Corrosão - EUA (1998)

<http://www.nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/>

- **Projeção sobre custos indiretos** – aproximadamente da mesma ordem de grandeza que os custos diretos!
- **Extrapolando para o ano de 2013 (inflação e o crescimento econômico)**
(<http://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/>)
 - ✓ Custos diretos com a corrosão – **US\$ 500,7 bilhões**;
 - ✓ Levando em conta os custos indiretos – **US\$ 1.001,4 bilhões**!

Corrosão no material



Resultado no meio



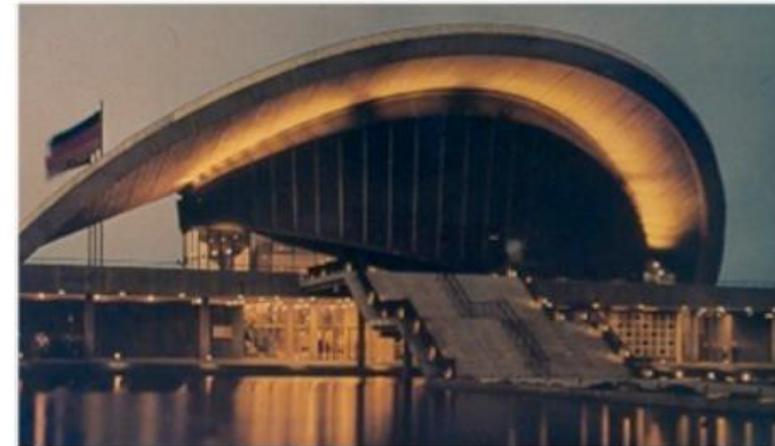
Exemplos de corrosão

https://www.nace.org/uploadedFiles/Corrosion_Central/Corrosion_101/Global-Needs-Knowledge.pdf



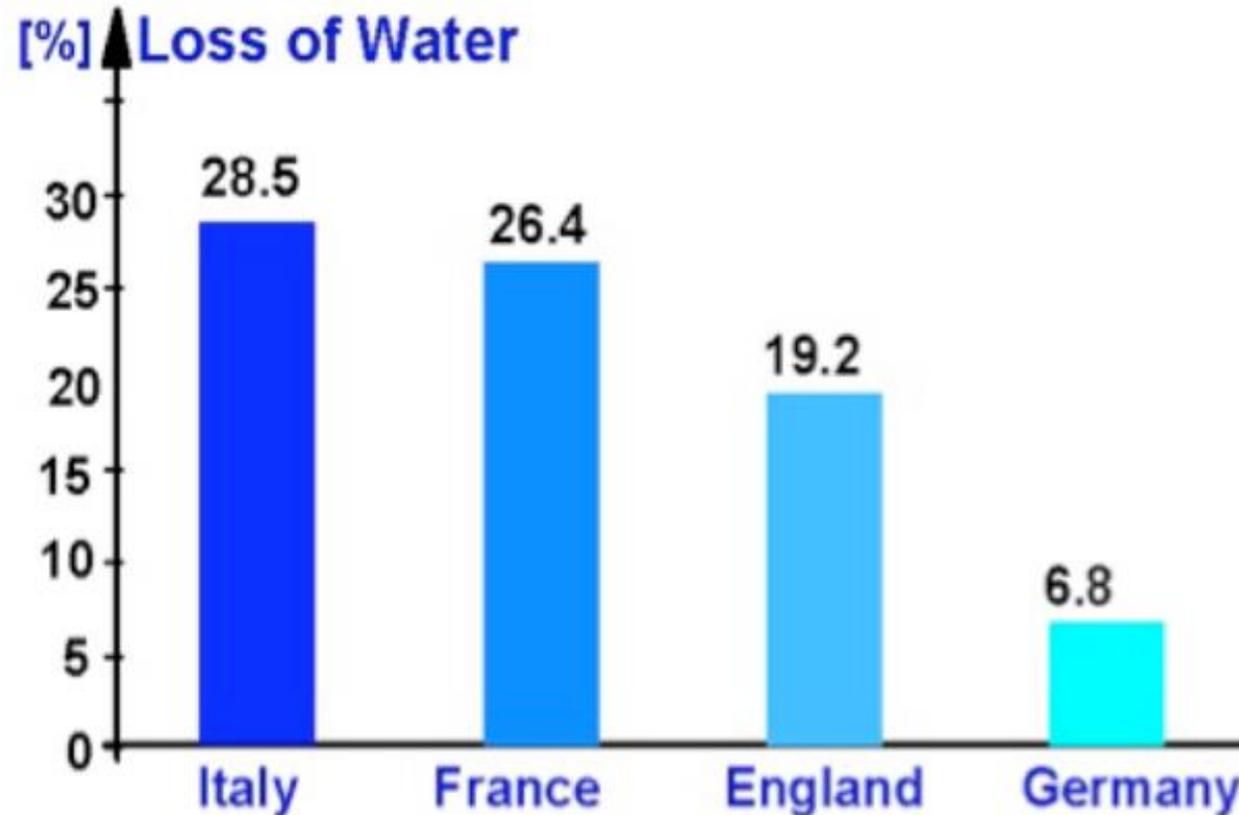
**Minneapolis –
EUA. Ponte I35-
W sobre o rio
Mississippi (2007)
– 13 mortos.**

**Colapso do teto do centro de Congressos
de Berlim (1980) – corrosão sob tensão
fraturante induzida pelo hidrogênio em
aço protendido**



Corrosão um problema que nos atinge!!!

https://www.nace.org/uploadedFiles/Corrosion_Central/Corrosion_101/Global-Needs-Knowledge.pdf



Estimativas de perda de água tratada em sistemas de distribuição

Corrosão - Classificação

Classificação da corrosão

Quanto ao mecanismo de interação – química e eletroquímica.

Forma de ataque – uniforme ou generalizada e corrosão localizada.

Quanto ao tipo ou mecanismo de ataque.

Quanto à presença de água – corrosão a úmido e a seco.

Quanto à temperatura – em baixas temperaturas e em temperaturas elevadas ($> 200^{\circ}\text{C}$)

Corrosão Generalizada



Expressão da velocidade de corrosão

Perda de massa por unidade de área por unidade de tempo

M/L^2T

mdd

Perda de espessura por unidade de tempo

L/T

ipy, mpy,
mmpy,
 $\mu\text{m}/\text{ano}$

Corrosão Generalizada

Uma tubulação de aço exposta a um meio corrosivo durante um período de 1 mês sofreu uma perda de massa de 600 g. Sabendo que esta sofreu corrosão generalizada, e que a área total exposta ao meio corrosivo era de 1 m², pede-se:

- Expresse a velocidade de corrosão em mdd. **Resposta:** 200 mdd
- Considerando que a densidade do aço é igual à densidade do ferro (7,87 g/cm³), seu principal constituinte, expresse a velocidade de corrosão em termos de perda de espessura nas seguintes unidades: mpy e μm/ano. **Respostas:** 927,5 μm/ano ou 36,5 mpy.

Corrosão Localizada



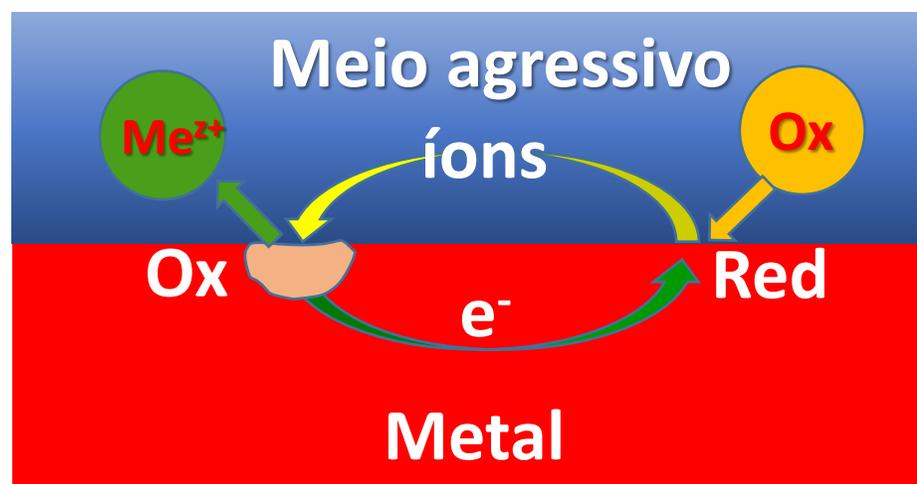
- Apenas regiões muito pequenas do metal são corroídas. **Pontos de iniciação frequentemente estão associados a imperfeições microestruturais;**
- Fatores relativos ao **meio** e também ao **local de exposição;**
- Pode levar à perfuração da estrutura sem que sejam detectadas perdas de massa expressivas;
- Comprometimento do desempenho mecânico da estrutura;
- A velocidade de corrosão **não pode ser determinada por ensaios de perda de massa.**

Mecanismos de Corrosão

- Diferenciando reações químicas das reações eletroquímicas:

Nas reações químicas os reagentes se aproximam a nível atômico – com sobreposição de orbitais atômicos ou interações eletrostáticas fortes.

Nas reações eletroquímicas as semi-reações estão separadas fisicamente – ocorrem em locais distintos com a passagem de corrente iônica e eletrônica para alimentar o processo.



Mecanismo Eletroquímico de Corrosão

95% dos casos de corrosão

Processo Anódico – oxidação do metal

Processo Catódico – Redução de uma espécie do meio

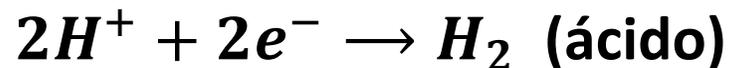
Deslocamento de elétrons pelo circuito metálico

Fluxo iônico no meio em contato com o metal

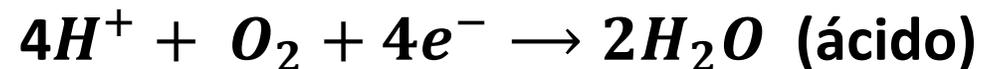
Eletroneutralidade – os processos ocorrem simultaneamente

Principais Reações Catódicas

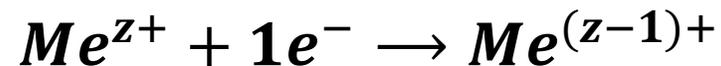
- Meios não aerados:



- Meios aerados:



- Redução de íons metálicos oxidantes:



- Deposição de um metal mais nobre:



Principais fatores que levam ao aparecimento de regiões anódicas e catódicas em um metal – FORMAÇÃO DE PILHAS

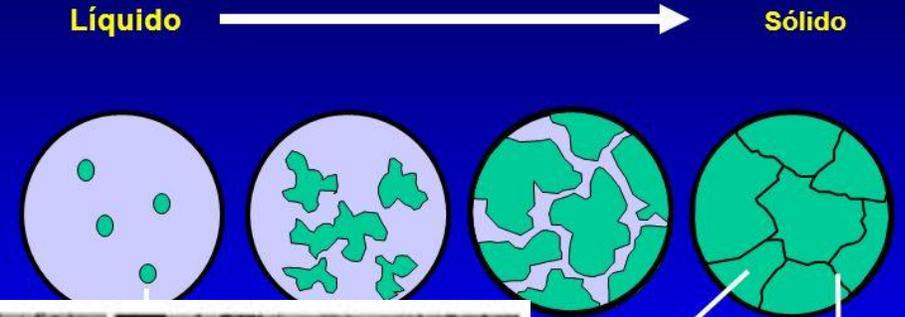
- Deformação superficial;
- Gradientes de concentração;
- Gradientes de temperatura;
- Liga com composição não homogênea;
- Presença de intermetálicos e inclusões;
- Presença de depósitos superficiais e regiões oclusas;
- **Regiões ativas nos contornos de grão.**

Na superfície do metal estas regiões se encontram curtocircuitadas (geram energia que não pode ser transformada em trabalho)

Solidificação de um metal a partir do estado fundido



Estágios de formação de grãos metálicos durante a solidificação de um metal fundido



Nos contornos de grão se concentram as impurezas. Eles são o ponto fraco da microestrutura dos metais.

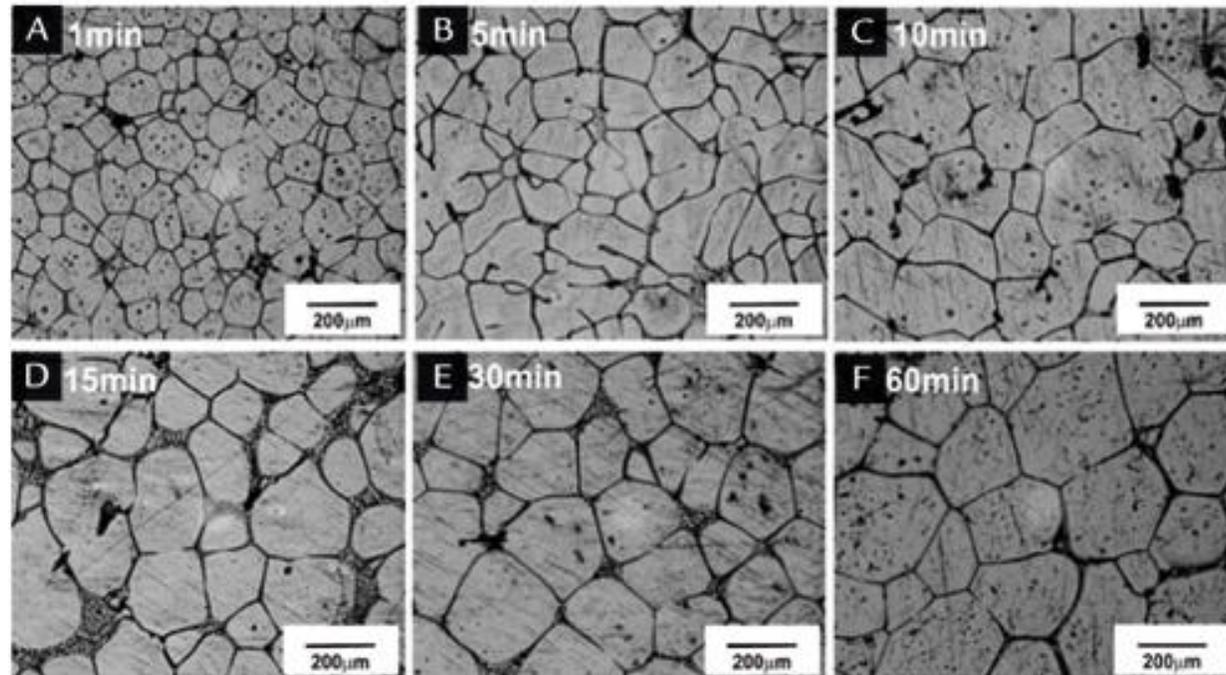


Figura 1
Microestruturas da liga de Al4Cu laminada a 25% e mantida por diferentes tempos de permanência no ESS, $T = 538^{\circ}\text{C}$, $f_s = 0,6$.

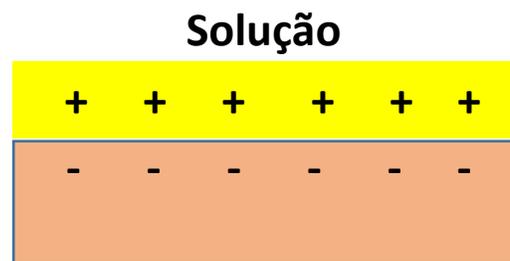
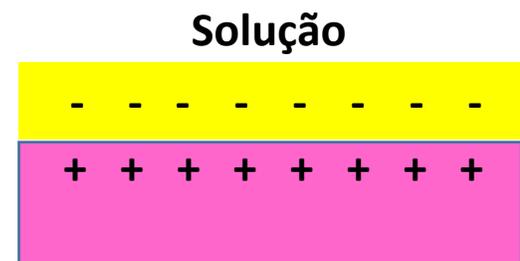
Materials

MD-FOP

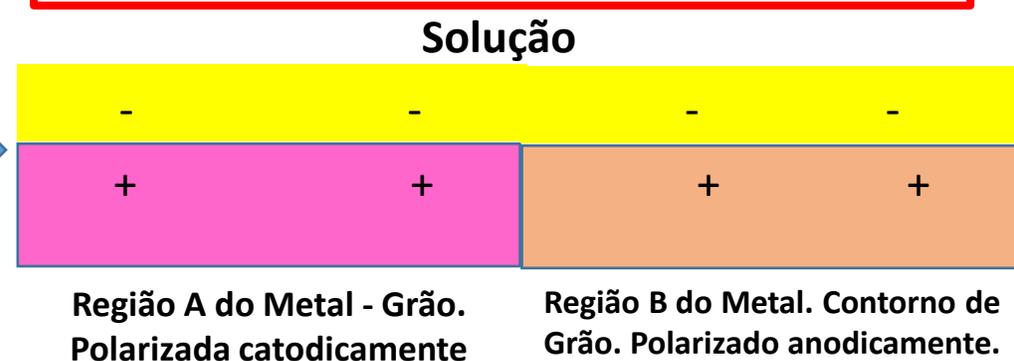
Por quê a corrosão ocorre?

- O metal (condutor eletrônico) interage eletricamente com a solução eletrolítica (condutor iônico) criando uma interface eletrificada na fronteira entre as duas fases;
- Estabelece-se uma diferença de potencial entre o metal e a solução;
- O valor do potencial que se estabelece na interface depende tanto da natureza do metal como do meio no qual este se encontra inserido;
- Regiões com diferentes características microestruturais em um mesmo material apresentam potenciais diferentes, porém estas se encontram curto-circuitadas na microestrutura do metal.

Situação **hipotética** - as duas regiões da microestrutura se encontram desconectadas



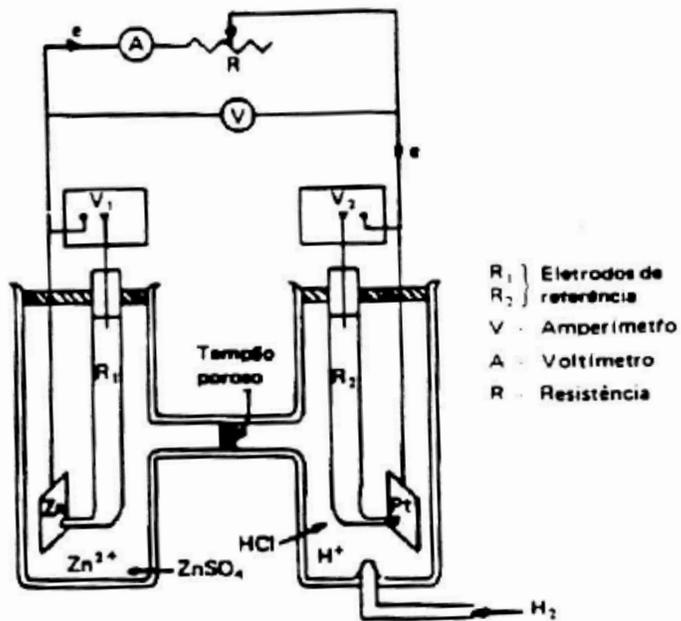
Na microestrutura do metal estas duas regiões se encontram **curtocircuitadas e o potencial delas é comum**



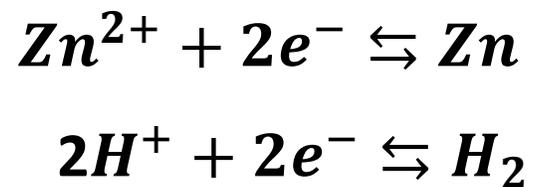
Quando curto-circuitadas as duas regiões passam a apresentar um potencial diferente daquele que exibiriam se estivessem isoladas – o valor do potencial é intermediário àquele apresentado por cada região isolada.

O valor deste potencial depende da composição e das características microestruturais de cada região, da cinética das reações, da natureza da solução e da relação de área entre as regiões com diferentes microestruturas.

Uma pilha hipotética

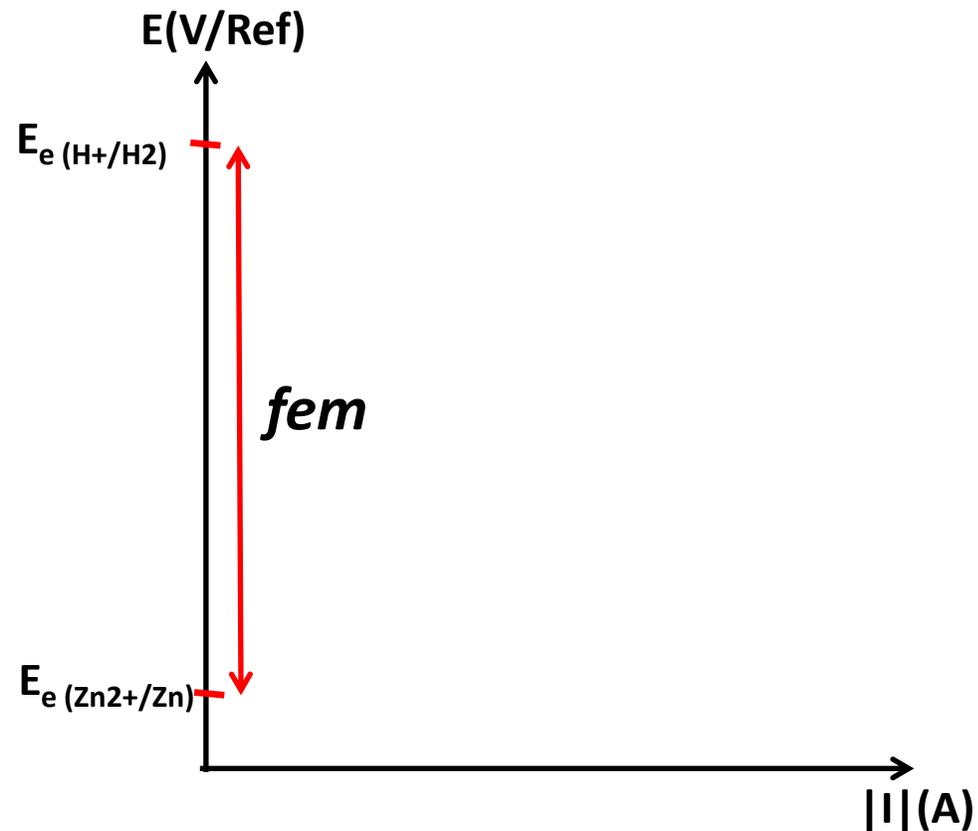


$t = 0$
Circuito aberto
 $R \rightarrow \infty$
Eletrodos em equilíbrio

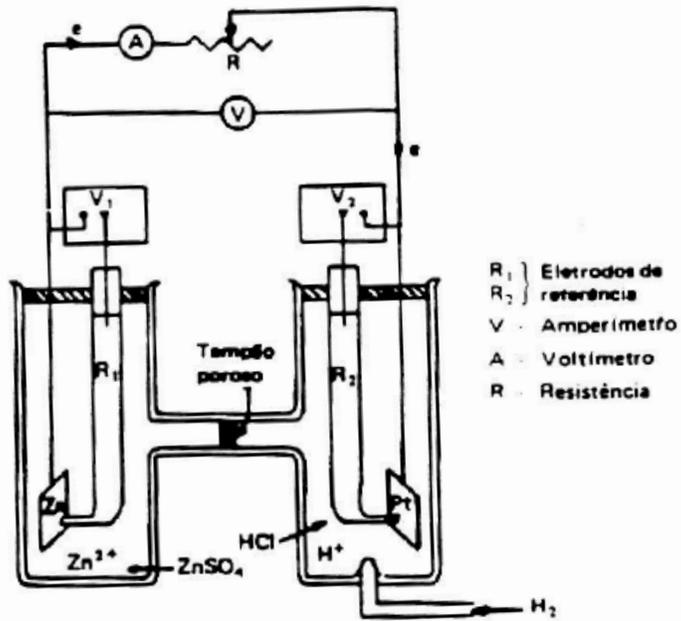


$$E^0 = -0,763\text{V}$$

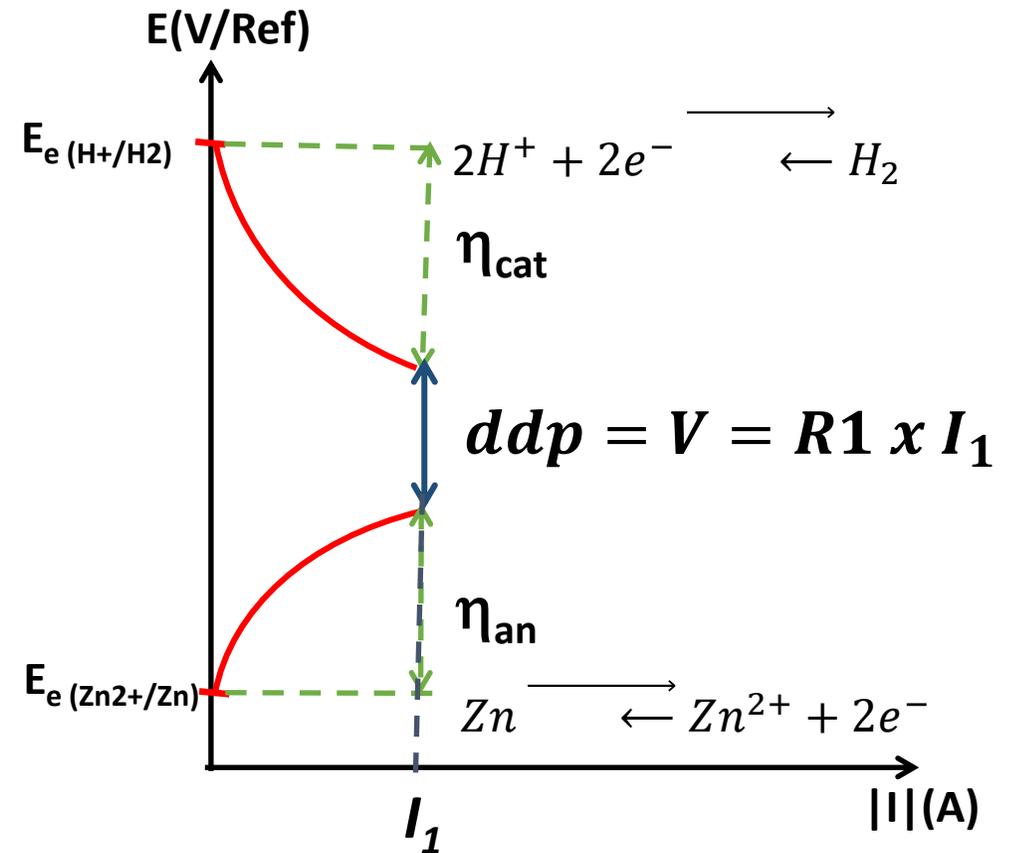
$$E^0 = -0,0\text{V}$$



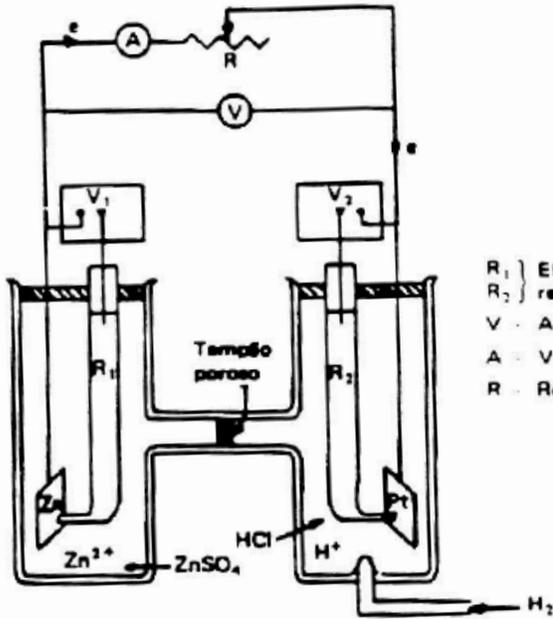
Uma pilha hipotética



$t > 0$
Circuito fechado
 $R = R1$
Eletrodos polarizados



Uma pilha hipotética



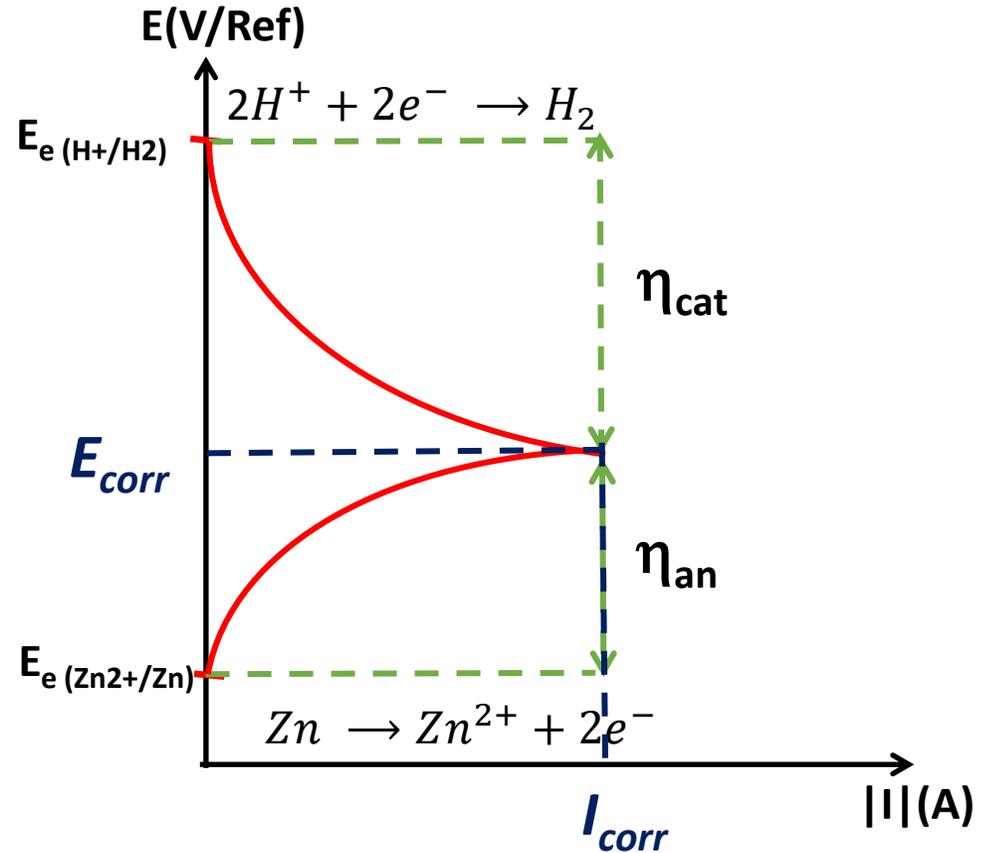
R_1 } Eletrodos de
 R_2 } referência
 V - Amperímetro
 A - Voltímetro
 R - Resistência

$t > 0$

Circuito fechado

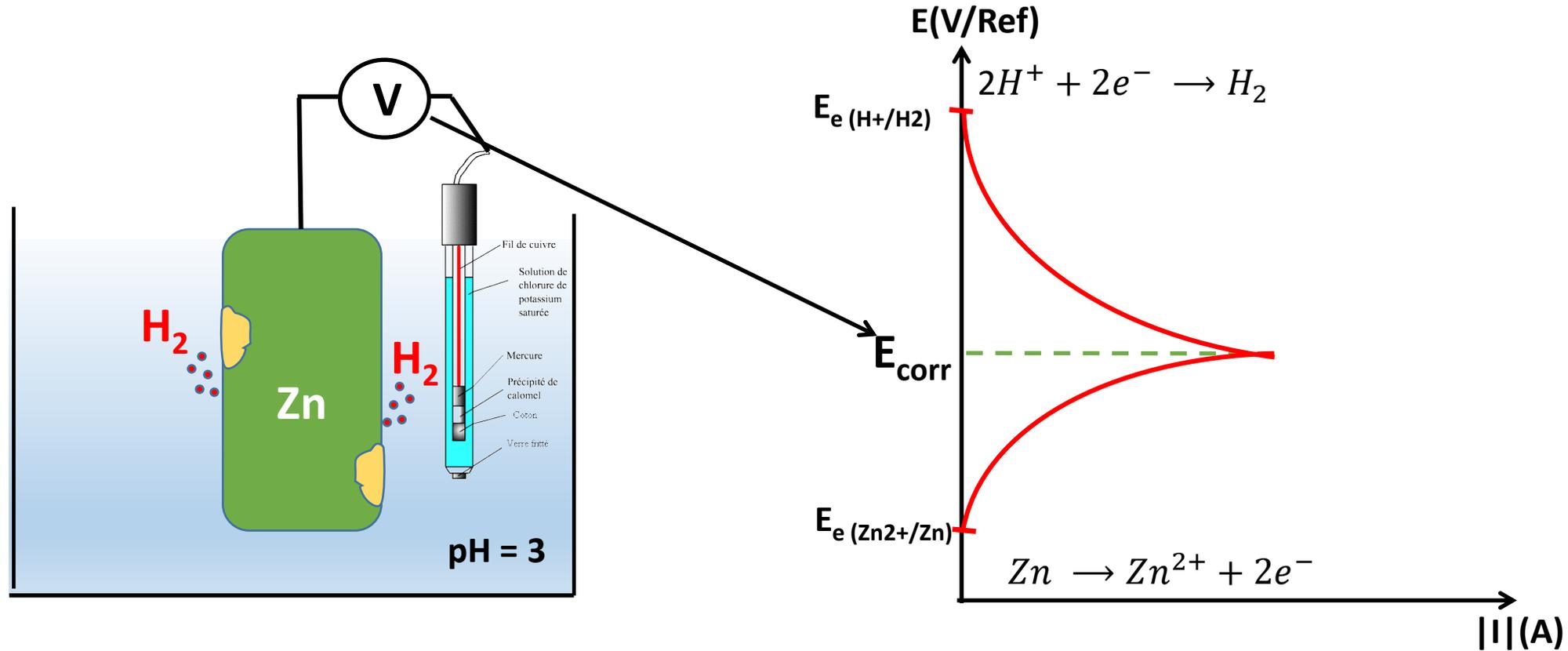
$R \rightarrow 0$

Eletrodos curto circuitados

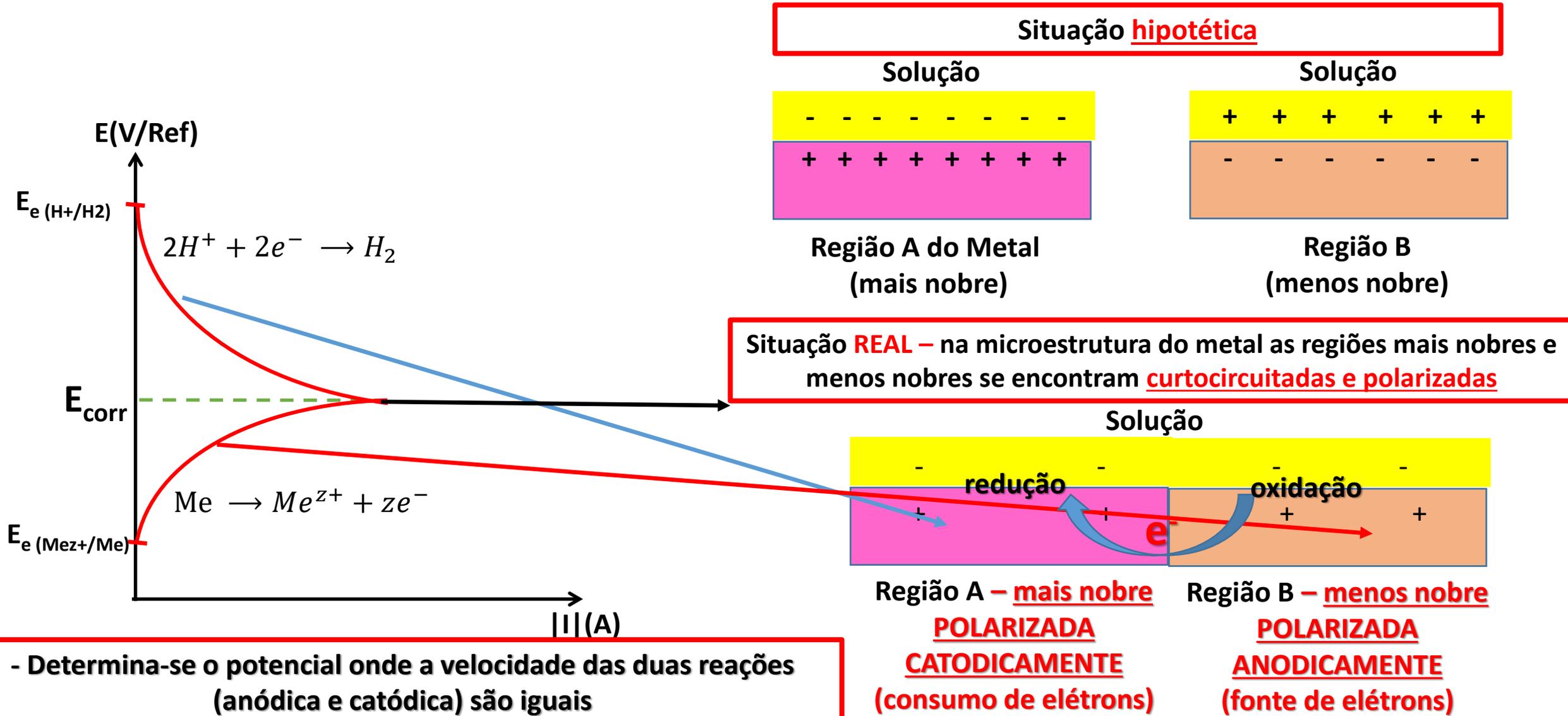


$V_{Zn} = V_{Pt}$
 $R = 0$
 $\Delta V \cong 0$ (depende da resistência do eletrólito)
 $I_{Zn} = I_H = I_{corr}$

Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (E_{corr})



Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (E_{corr})



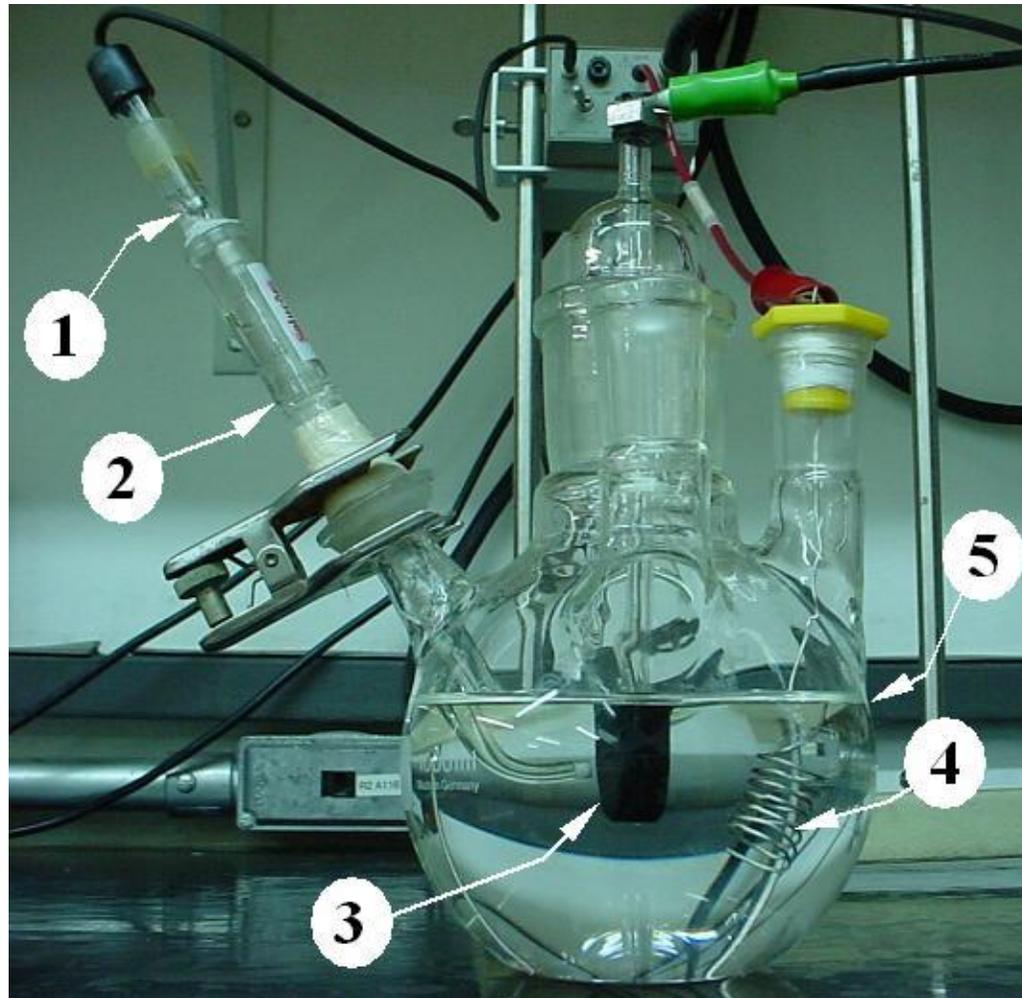
Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (Ecorr)

Eletrodo de Ag/AgCl

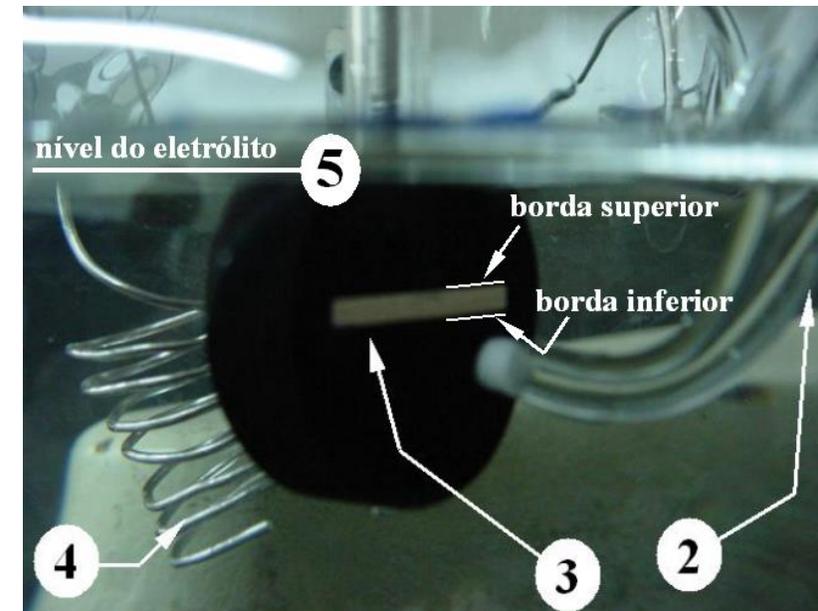


Eletrodo de Calomelano

Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (Ecorr)



1. Eletrodo de Referência (ECS)
2. Capilar de Luggin
3. Eletrodo de Trabalho – corpo-de-prova
4. Contra-eletrodo (Pt)
5. Nível do Eletrólito



Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (Ecorr)



*Fotos: Gentileza Eng. Rodrigo César Nascimento Liberto;
Relatório Final FAPESP, processo 04/13072-0; 30/05/2007.*

Eletrodos de Referência e seus Potenciais

(WEST, John M. *Basic corrosion and oxidation*. New York : John Wiley & Sons, 2. ed., 1986, p.97.)

Eletrodo	V, EHS a 25°C
Hg, Hg ₂ Cl _{2(s)} /Cl ⁻ (aq, sat. KCl)	+0,25 (+0,241*)
Cu/Cu ⁺² (aq, sat. CuSO ₄)	+0,32 (+0,318*)
Ag, AgCl _(s) /Cl ⁻ (aq, 1mol/kg KCl)	+0,29
Ag, AgCl _(s) /Cl ⁻ (aq, água do mar)	+0,25

$$E_H = E_{ECS} + 0,25$$

* Valor da tabela de conversão:

<http://www.nace.org/nace/content/library/corrosion/References/Potential.asp>

Reference Electrode Potentials

Conversão de E
medidos por
diferentes Eletrodos
de Referência

Tabela de conversão:
<http://www.nace.org/nace/content/library/corrosion/References/Potential.asp>

Name	Nernst Equation	Potential	T coefficient
	(V vs. SHE)	(V vs. SHE)	(mV °C ⁻¹)
Hydrogen (SHE)	$E^0 - 0.059 \text{ pH}$	0.00	..
Silver chloride	$E^0 - 0.059 \log a \text{ chloride}$	0.2224	-0.6
	0.1 M KCl	0.2881	..
	1.0 M KCl	0.235	..
	saturated (KCl)	0.199	..
	seawater	~-0.250	..
Calomel	$E^0 - 0.059 \log a \text{ chloride}$	0.268	..
	0.1 M KCl	0.3337	-0.06
	1.0 M KCl	0.280	-0.24
(SCE)	saturated (KCl)	0.241	-0.65
Mercurous sulfate	$E^0 - 0.0295 \log a \text{ sulfate}$	0.6151	..
Mercuric	$E^0 - 0.059 \text{ pH}$	0.926	..
Copper sulfate	$E^0 + 0.0295 \log a \text{ copper}$	0.340	..
	saturated	0.318	..

A visual chart was produced to convert the voltages read with various reference electrodes.

Potencial de Corrosão ou de Circuito Aberto

- Potencial no qual a velocidade de oxidação do metal (reação anódica) é praticamente igual à velocidade de redução (reação catódica) de uma espécie do meio.
- No potencial de corrosão – a corrente líquida na interface é zero.
- Diferentemente do potencial de equilíbrio, **no potencial de corrosão tem reação líquida no eletrodo pois a natureza das reações de oxidação e de redução são diferentes.**

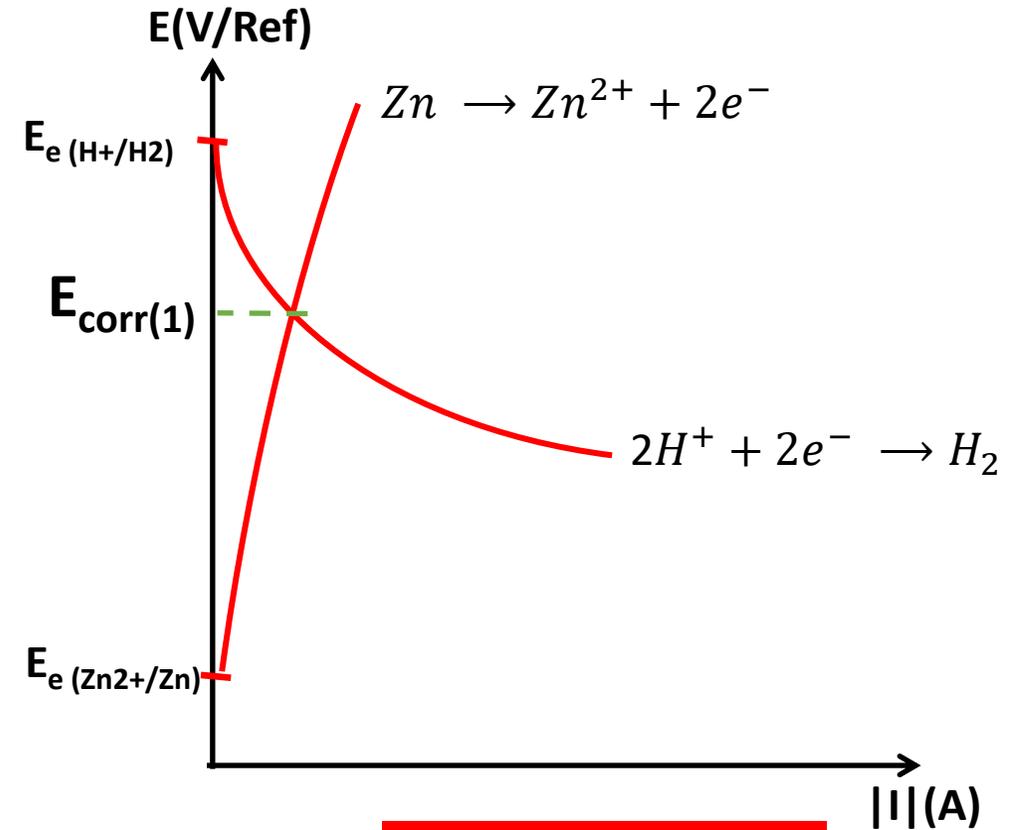
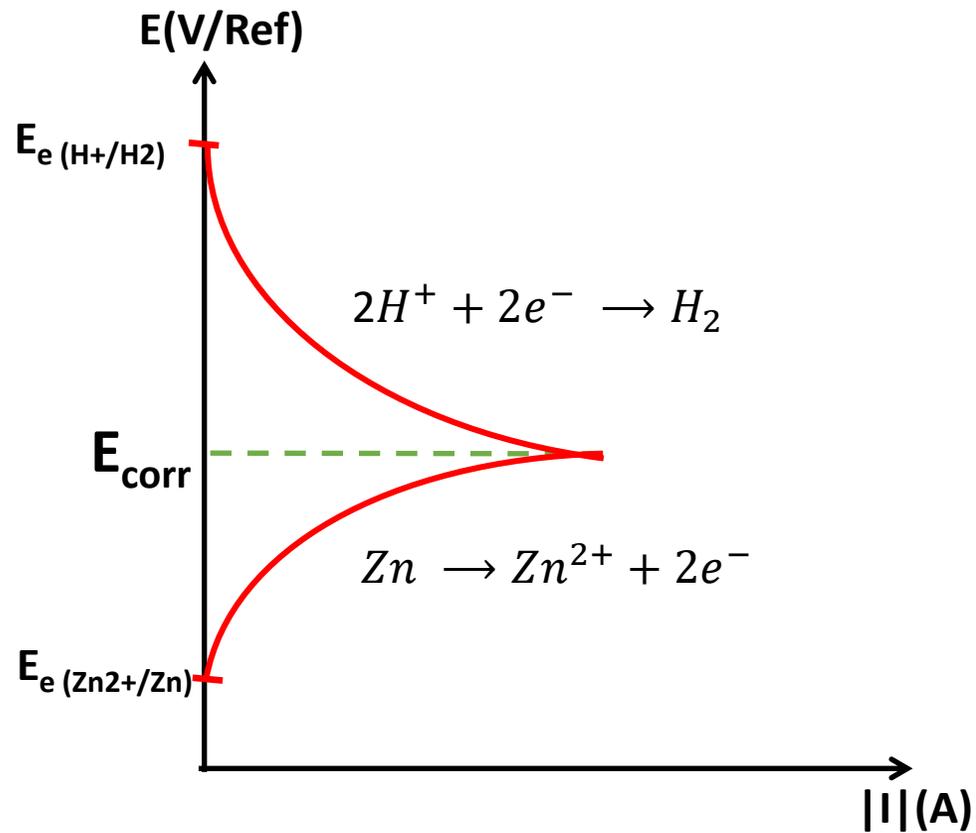
IMPORTANTE – O potencial de corrosão tem sempre um **VALOR INTERMEDIÁRIO** entre o potencial de equilíbrio do metal (espécie que se corrói) e o potencial de equilíbrio do oxidante que se encontra no meio. **O METAL ESTÁ POLARIZADO ANODICAMENTE!**
O valor do potencial assumido pelo metal depende da cinética das reações anódica e catódica.

Corrente de Corrosão

- Corrente de curto-circuitamento, onde os processos anódicos e catódicos na superfície do metal ocorrem com a mesma intensidade: $I_{\text{corr}} = I_{\text{an}} = |I_{\text{cat}}|$. **Geralmente expressa como densidade de corrente (A/cm^2).**
- Corresponde à velocidade de oxidação do metal.
- Pode ser determinada a partir do levantamento de curvas de polarização, por medida de perda de massa e por determinação da quantidade de íons em solução.

Potencial de Corrosão e Polarização das Reações Anódica

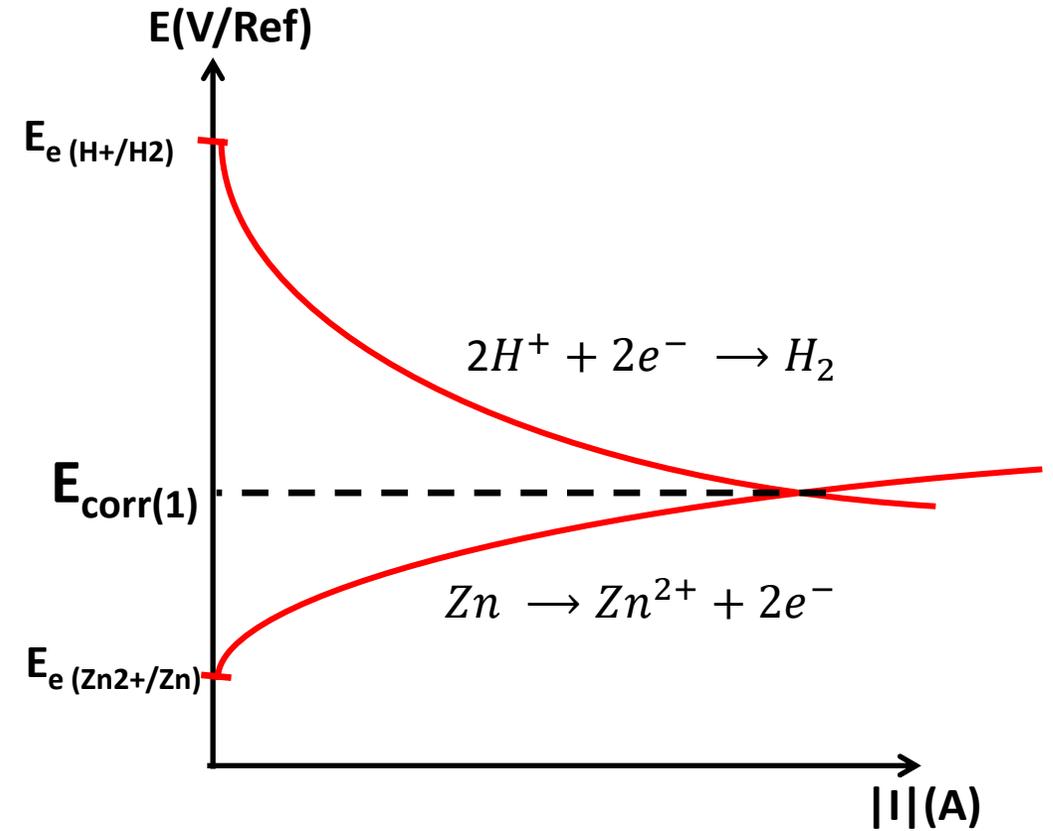
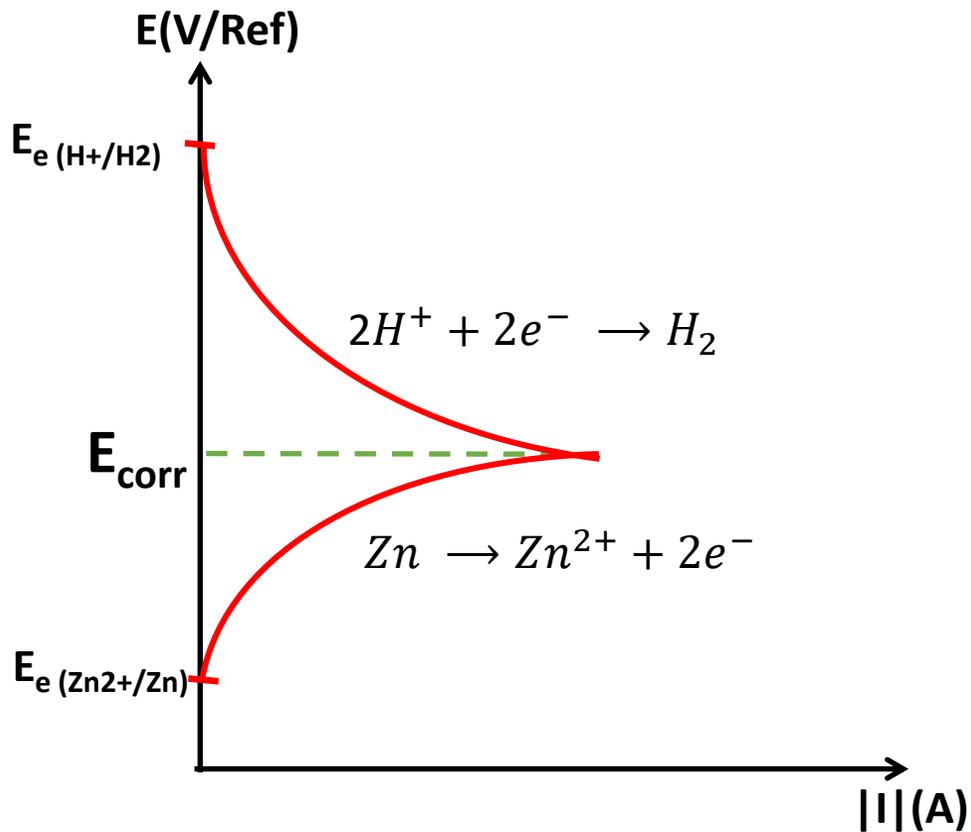
Reação anódica polarizada - (cinética lenta)



$$E_{corr(1)} > E_{corr}$$
$$i_{corr(1)} < i_{corr}$$

Potencial de Corrosão e Polarização das Reações Anódica

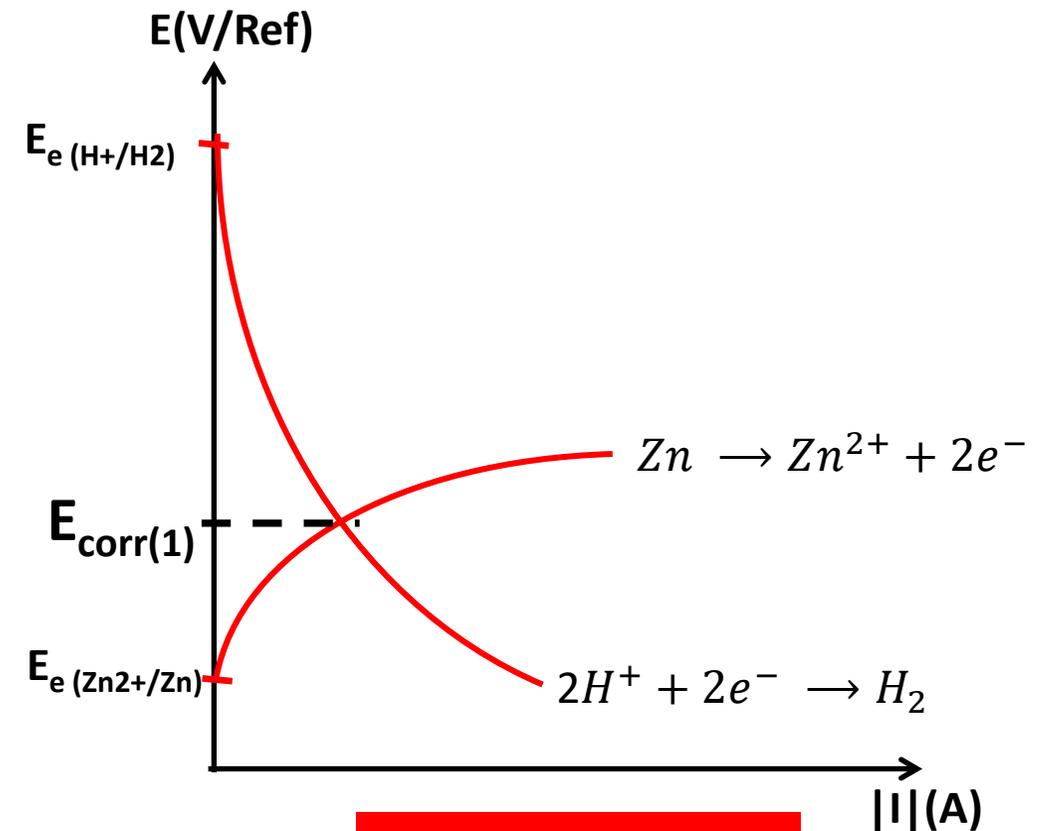
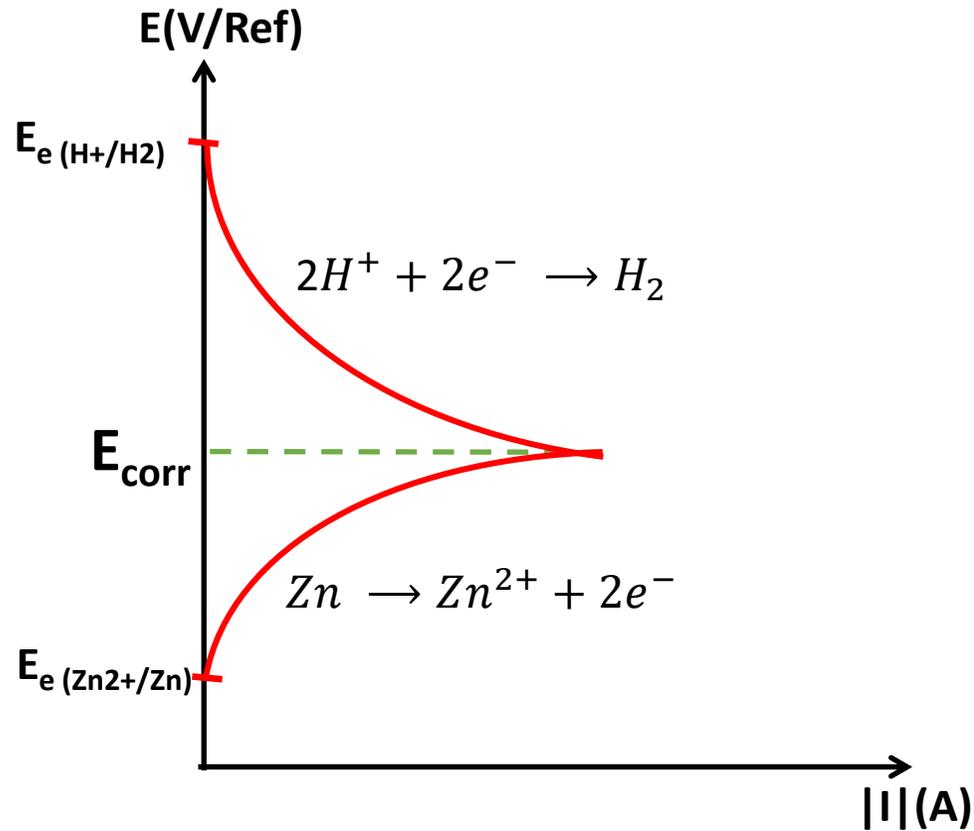
Reação anódica despolarizada - (cinética rápida)



$$E_{corr(1)} < E_{corr}$$
$$i_{corr(1)} > i_{corr}$$

Potencial de Corrosão e Polarização das Reações Catódica

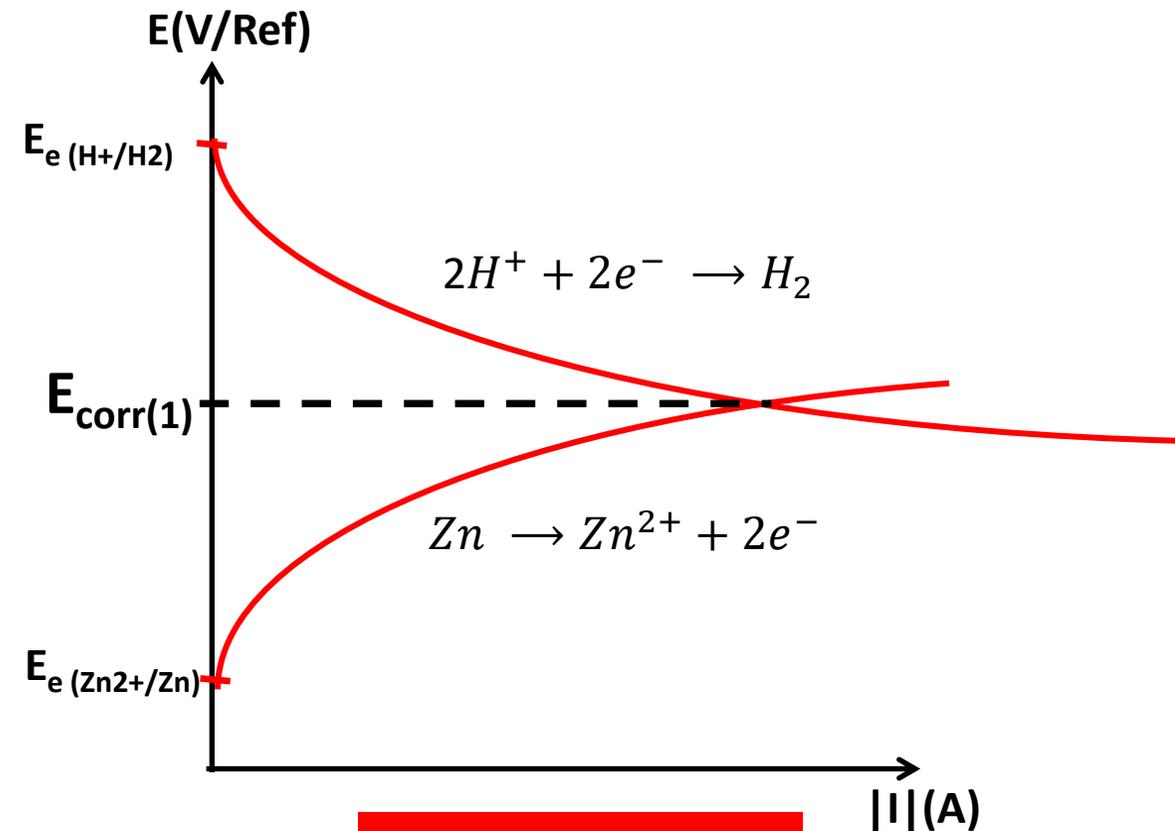
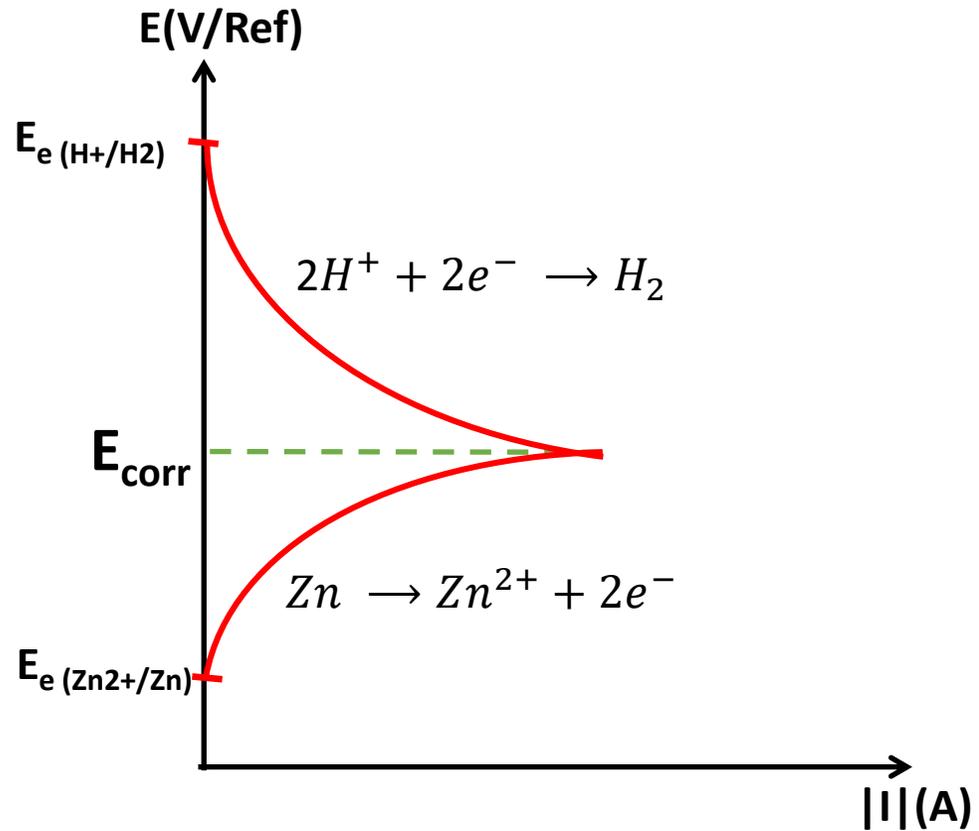
Reação catódica polarizada - (cinética lenta)



$$E_{corr(1)} < E_{corr}$$
$$i_{corr(1)} < i_{corr}$$

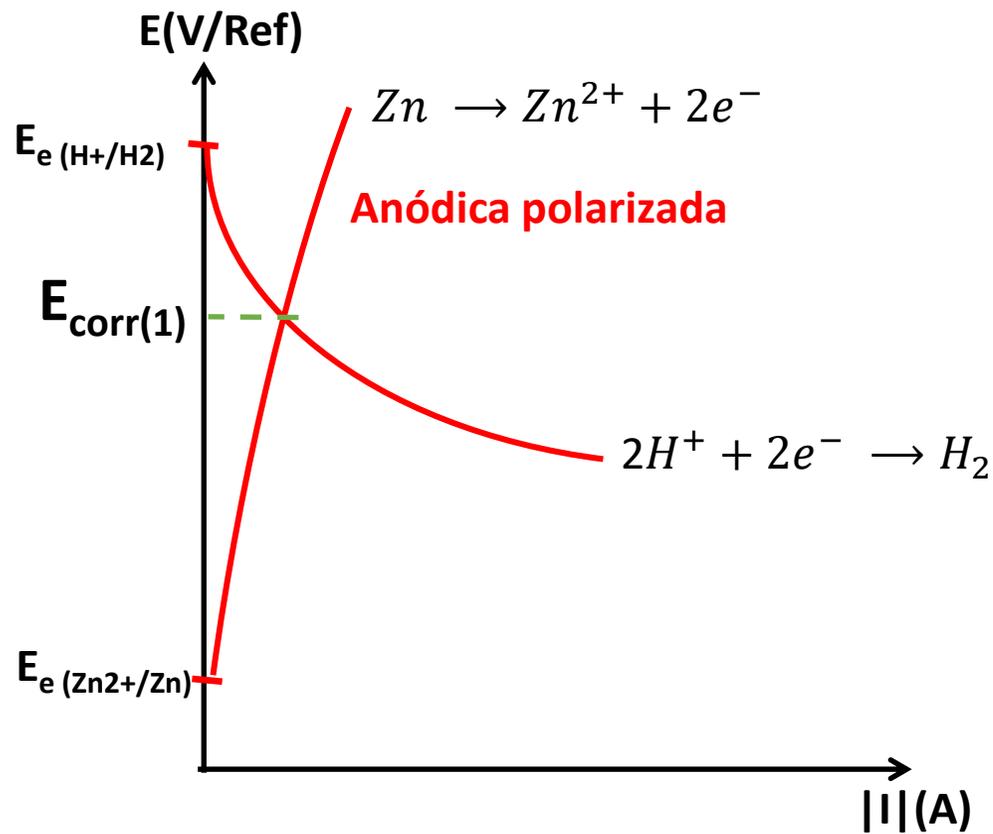
Potencial de Corrosão e Polarização das Reações Catódica

Reação catódica despolarizada - (cinética rápida)



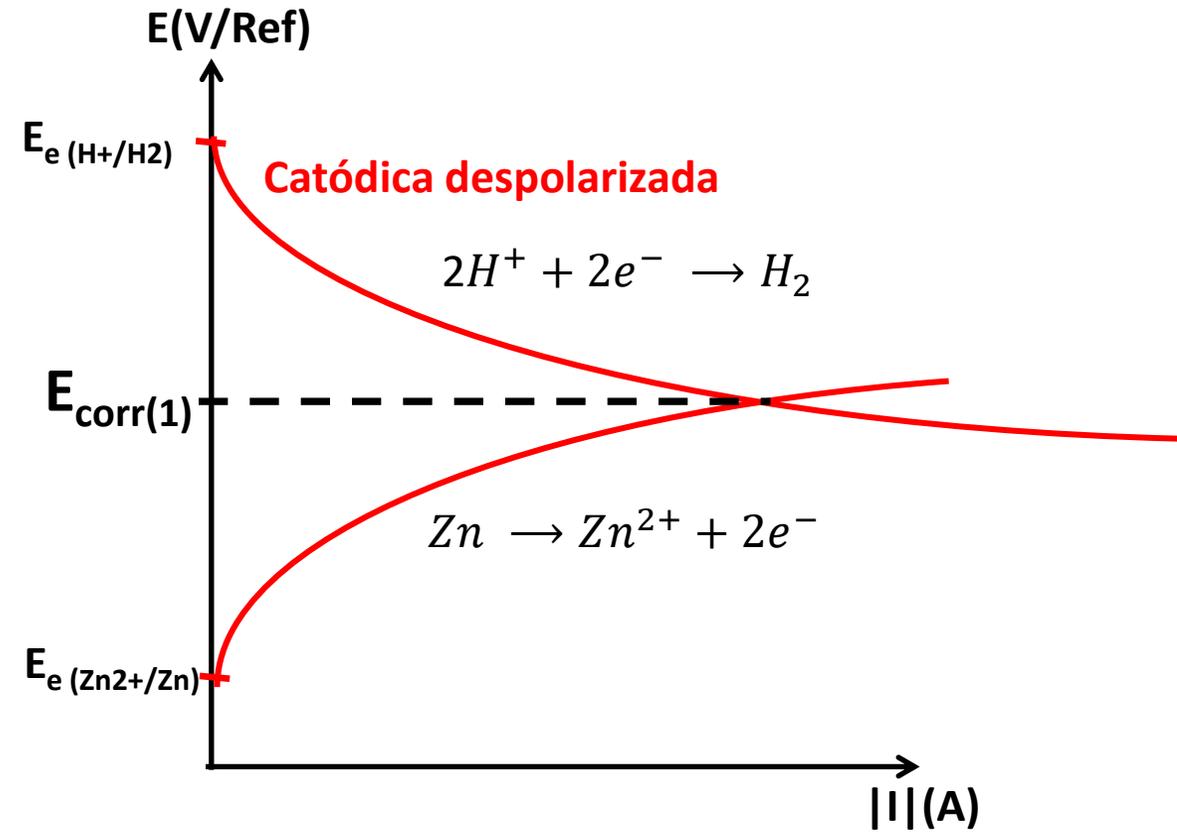
$$E_{corr(1)} > E_{corr}$$
$$i_{corr(1)} > i_{corr}$$

Efeito da polarização sobre E_{corr} e i_{corr}



$$E_{corr(1)} > E_{corr}$$

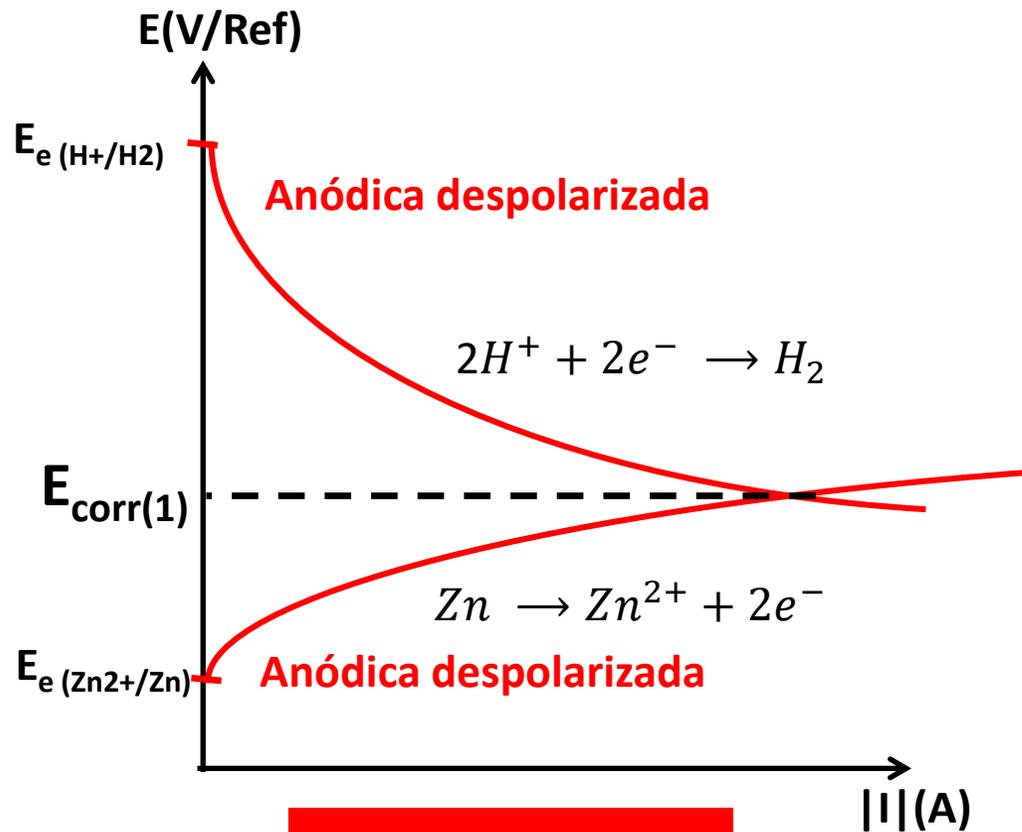
$$i_{corr(1)} < i_{corr}$$



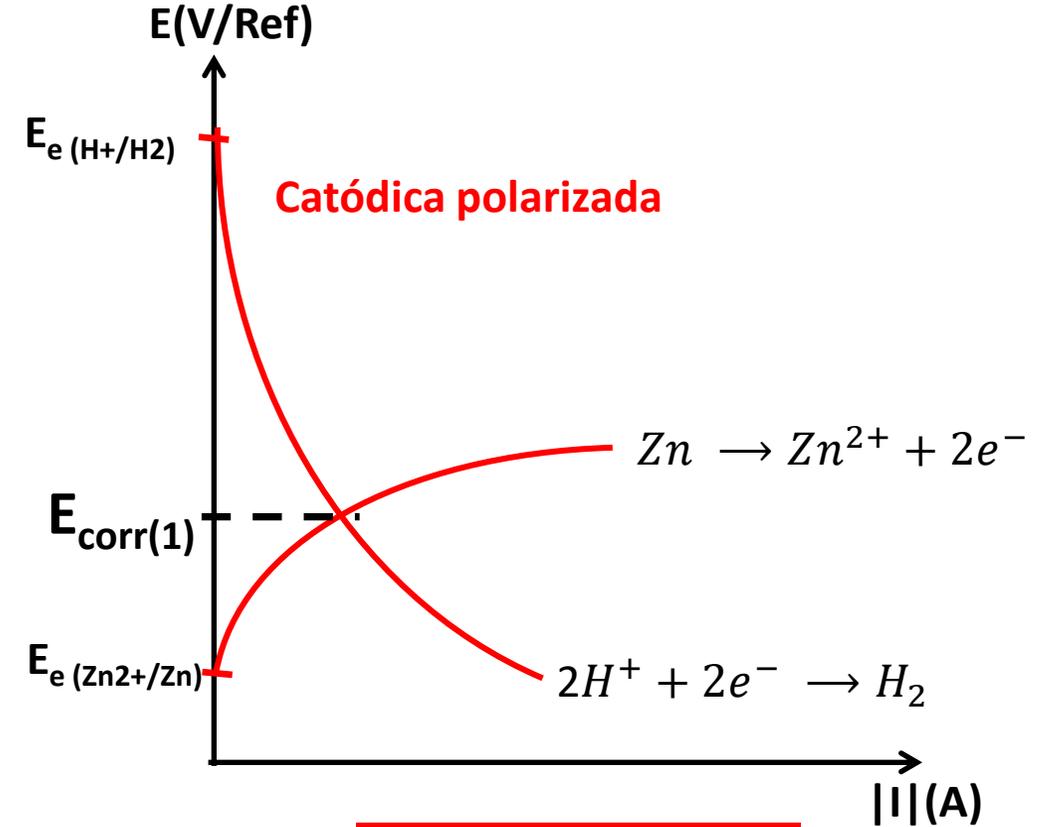
$$E_{corr(1)} > E_{corr}$$

$$i_{corr(1)} > i_{corr}$$

Efeito da polarização sobre E_{corr} e i_{corr}



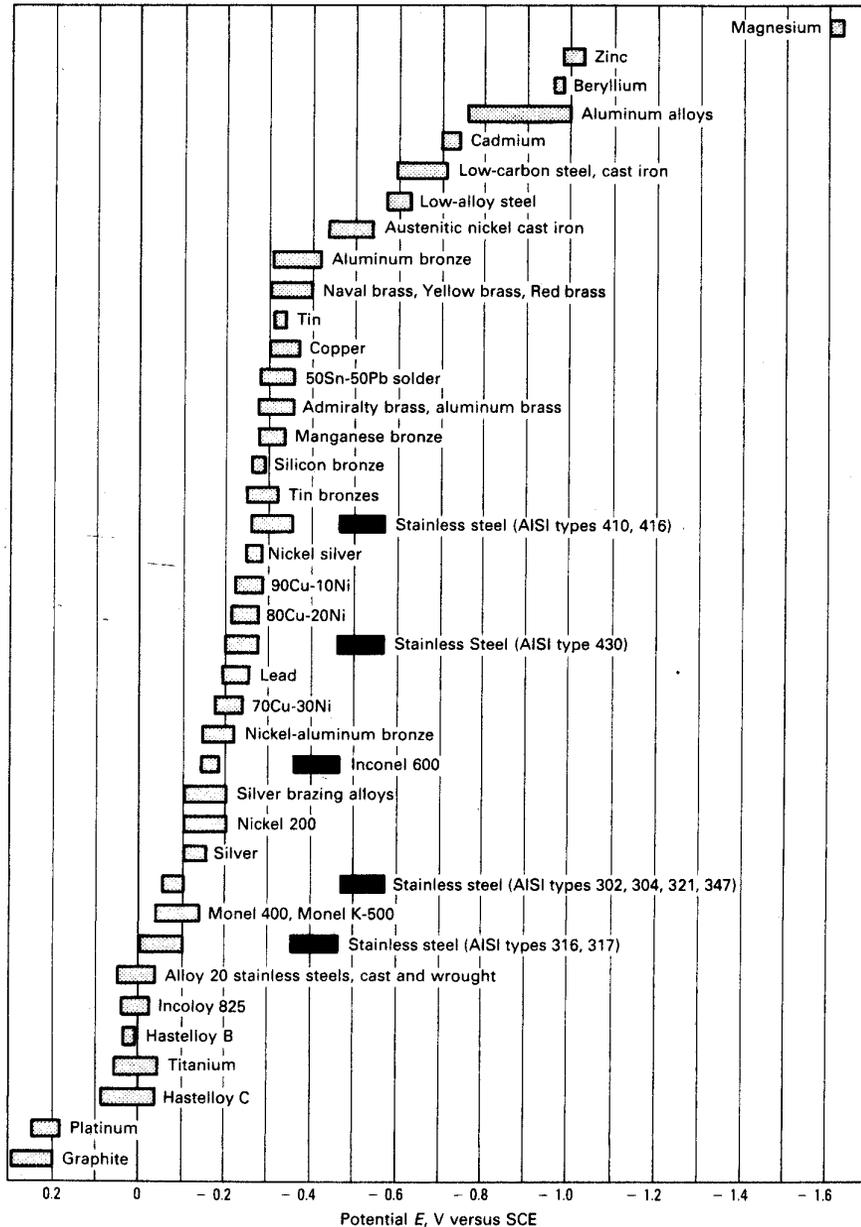
$$E_{corr(1)} < E_{corr}$$
$$i_{corr(1)} > i_{corr}$$



$$E_{corr(1)} < E_{corr}$$
$$i_{corr(1)} < i_{corr}$$

A simples variação de E_{corr} não nos permite fazer qualquer afirmação sobre o efeito desta variável sobre a velocidade de corrosão

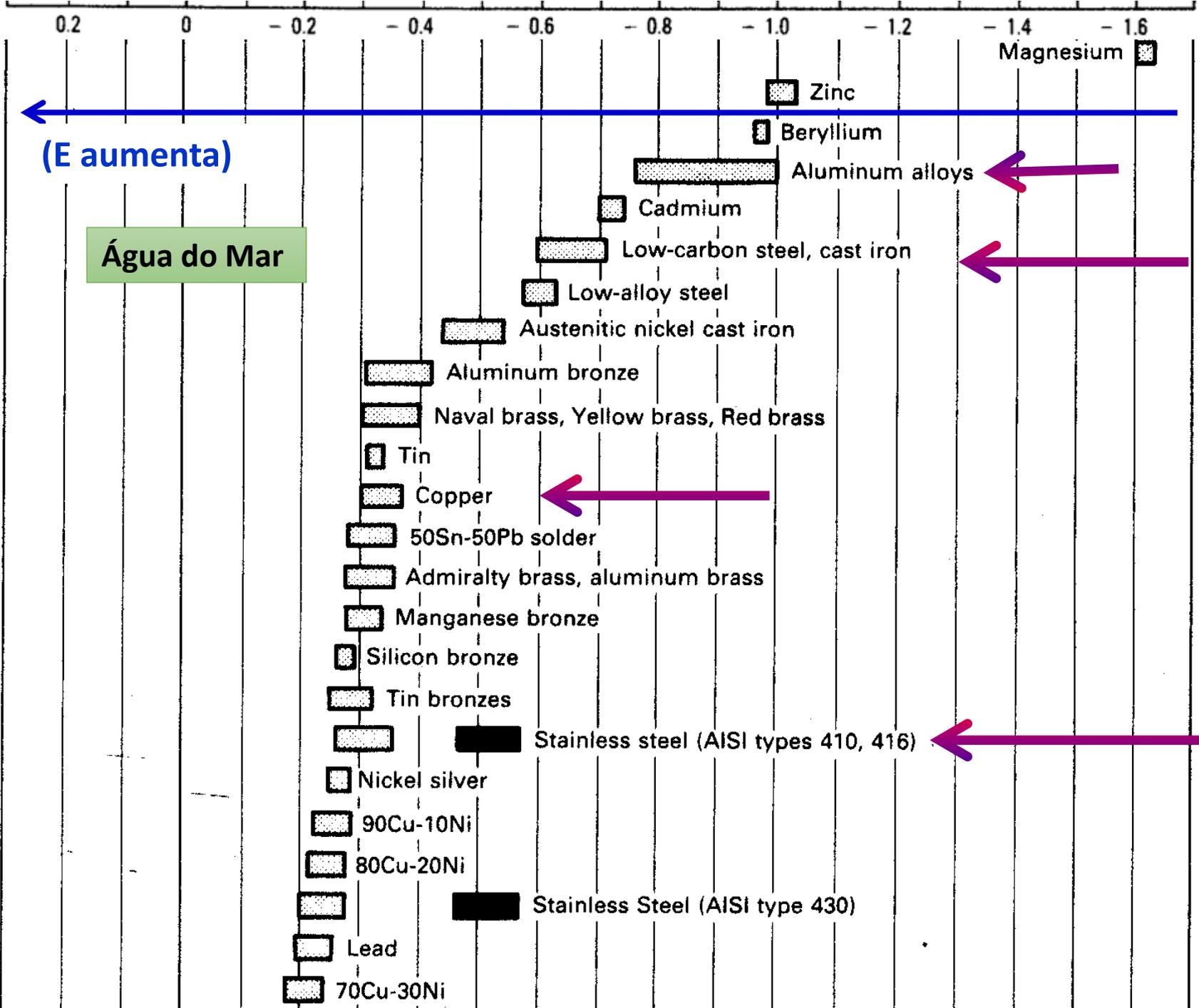
Potencial de Corrosão



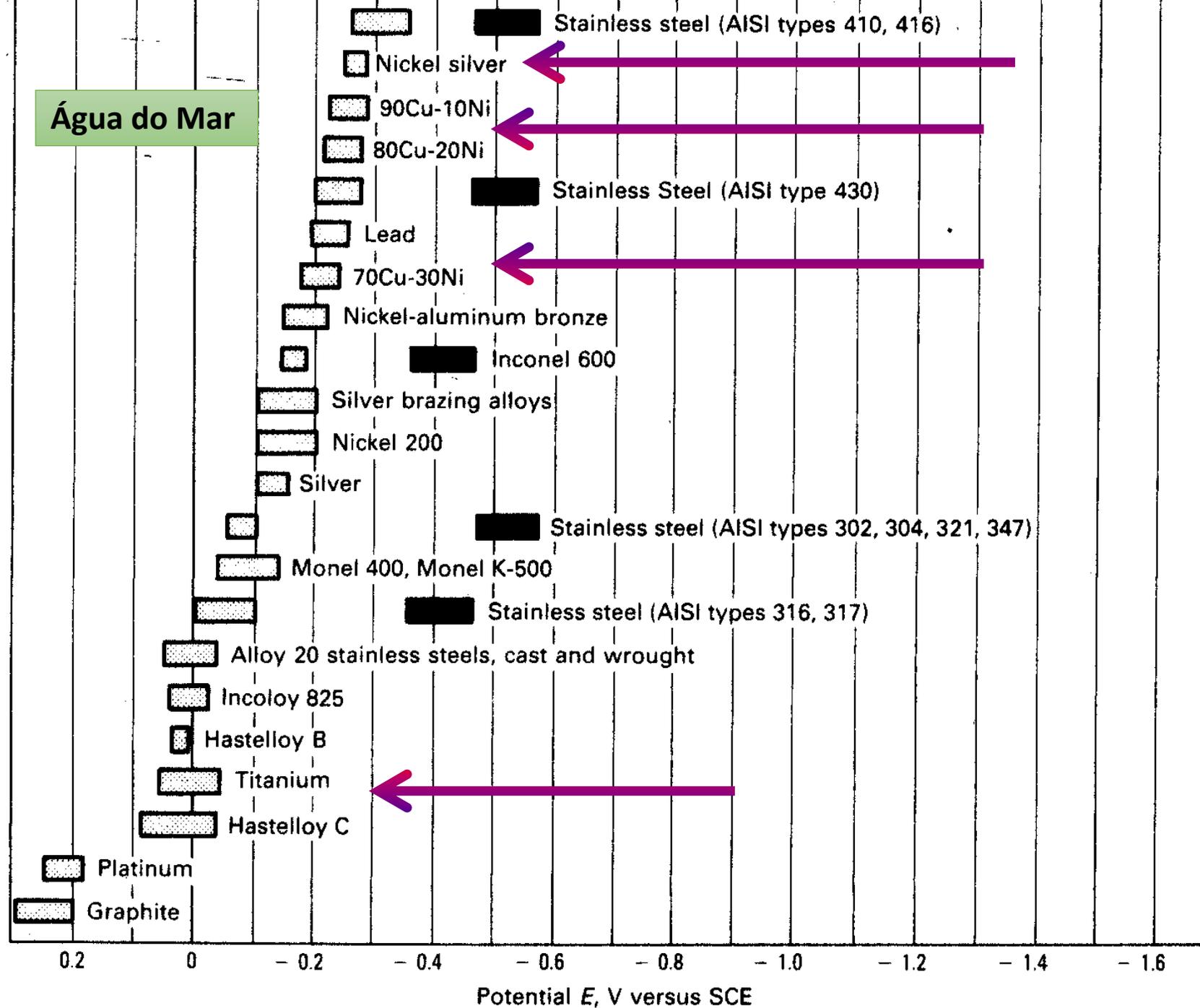
*Série Galvânica (nobreza prática)
de metais e ligas em água do mar.*

Potenciais para a **água do mar em movimento**; aqueles indicados com um retângulo **cheio** foram obtidos em **baixa velocidade** ou com **pouca aeração**: os valores deslocaram-se para posições mais ativas, próximas de $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

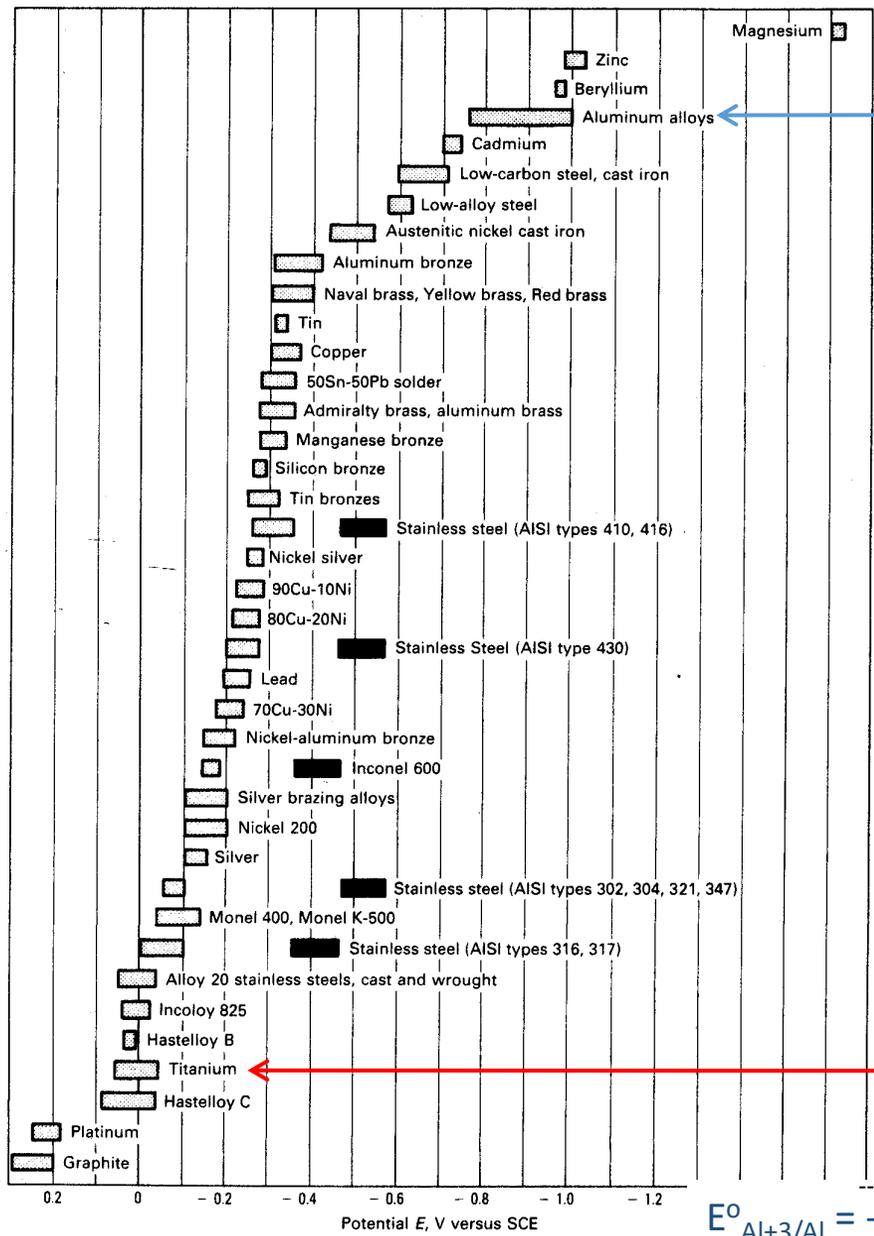
Referência 7 do Metals Handbook - Ninth Edition - Volume 13 (1987): Corrosion – ASM International Metals Park, Ohio, p.420.



Água do Mar



Comparação entre Série Eletroquímica e Série Galvânica de metais e ligas em água do mar.



Referência 7 do Metals Handbook - Ninth Edition - Volume 13 (1987): Corrosion - ASM International Metals Park, Ohio, p.420.

$$E^{\circ}_{Al+3/Al} = -1,67 V_H = -1,92V_{ECS}$$

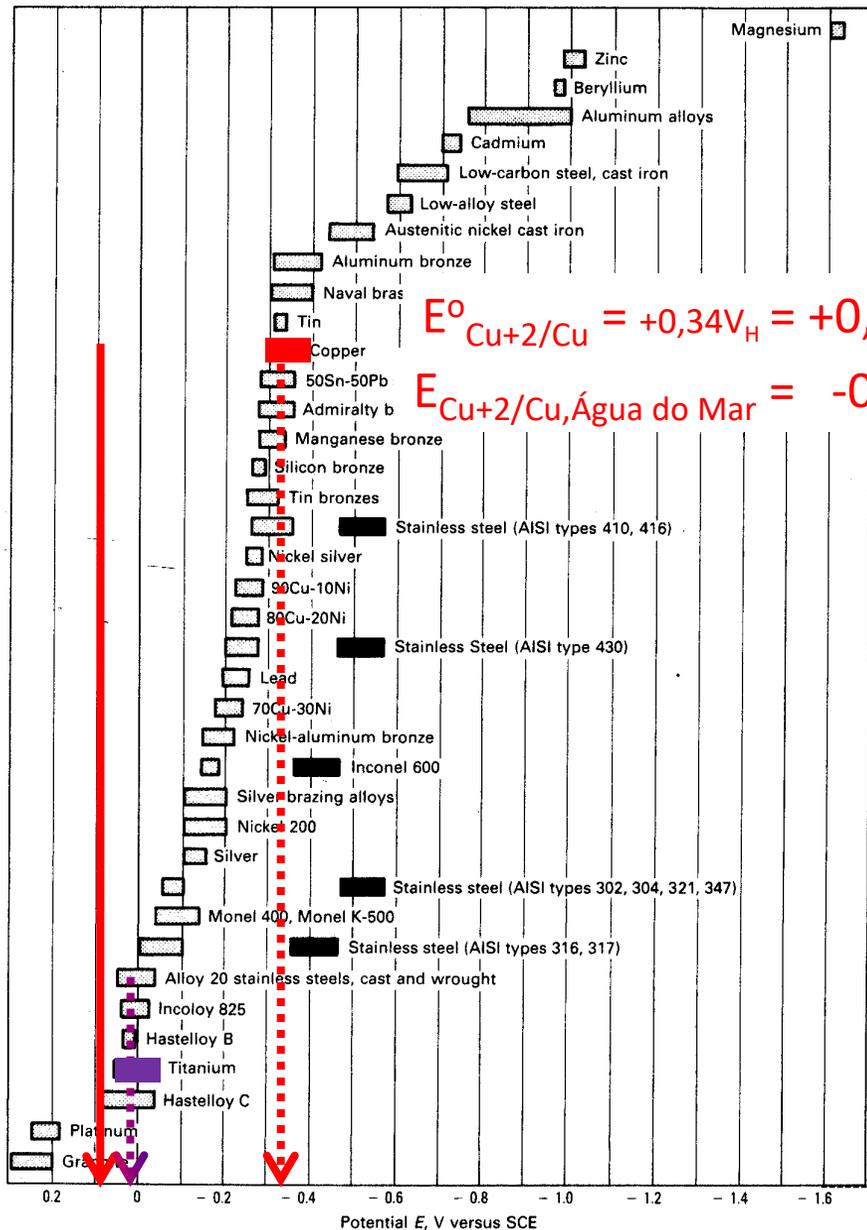
$$E^{\circ}_{Ti+2/Ti} = -1,63 V_H = -1,88V_{ECS}$$

PMT 2507-C

Alonso-Falleiros

Série Eletroquímica

Comparação entre Série Eletroquímica e Série Galvânica de metais e ligas em água do mar.



$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34V_H = +0,09V_{\text{ECS}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{Água do Mar}} = -0,35V_{\text{ECS}}$$

Observar a inversão:
 na condição padrão, o Cu é mais nobre do que o Ti;
 em água do mar, o Ti_{passivado} é mais nobre do que o Cu.

$$E^{\circ}_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} = -1,63V_H = -1,88V_{\text{ECS}}$$

$$E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}, \text{Água do Mar}} = +0,05V_{\text{ECS}}$$

Exercícios Complementares

Exercícios:

O estudo dos processos de corrosão e proteção contra corrosão de metais se inicia com a *Termodinâmica Eletroquímica e Cinética Eletroquímica*. Esses tópicos foram abordados nas aulas anteriores e serão agora aplicados para o entendimento dos processos de corrosão e proteção de metais. Propõe-se as seguintes questões com o objetivo de recordar, de forma direcionada, os principais conceitos da *Termodinâmica e Cinética Eletroquímica*.

1. Discuta: o que é potencial de eletrodo?
2. Quais as condições para o potencial de eletrodo padrão?
3. Qual é a expressão utilizada para o cálculo do potencial de eletrodo de equilíbrio?
4. Em corrosão, as principais reações catódicas são as de hidrogênio e oxigênio. Liste essas reações de eletrodo. Escreva a Equação de Nernst em cada caso.

Verificação da possibilidade de ocorrência da Corrosão

- Sob o ponto de vista termodinâmico – reação espontânea ($\Delta G < 0$);
- Pode ocorrer a corrosão se no meio em que o metal está imerso tiver uma espécie com potencial de redução superior ao do metal (espécie oxidante) - fem da pilha > 0



$$E_e = +0,34 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = 0,163 \text{ V}$$

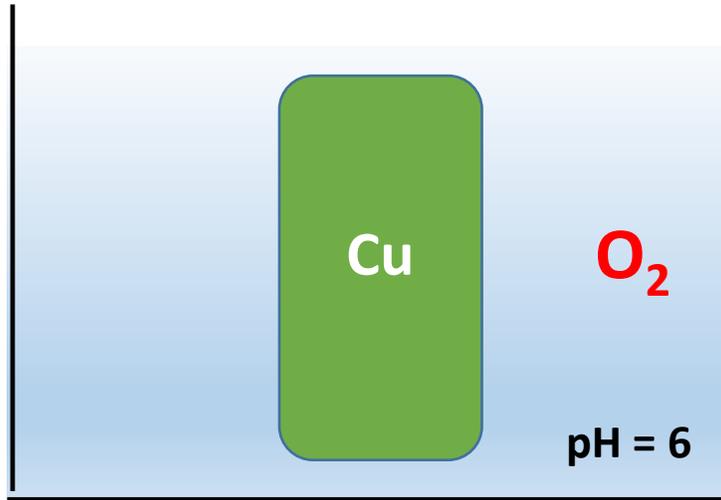
$$E_{e(\text{H}^+/\text{H}_2)} = -0,059 \text{ pH} = -0354 \text{ V}$$

$$fem = -0,354 - 0,163 = -0,517 < 0$$



~~Corrosão~~

Verificação da possibilidade de ocorrência da Corrosão



PODE corroer



$$E_e = +0,34 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = 0,163 V$$



$$E_e = +0,401 + \frac{8,314 \times 298}{4 \times 96500} \ln \frac{0,2}{[10^{-8}]^4} = 0,864 V$$

$$fem = +0,864 - 0,163 = +0,701 V > 0$$

Determinação da Velocidade de Corrosão

Vcorr por Ensaio de perda de massa

Tubulação de Aço (Fe), $\Delta m = 600$ g, $\Delta t = 1$ mês (**2592000 s**), $\rho_{Fe} = 7,87$ g/cm³,
 Área exposta = 1 m² (**10⁴ cm²**)

$$v_{corr} \left(\frac{g}{cm^2 s} \right) = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} = \frac{600}{10^4 \times 2,592 \times 10^6} = 2,315 \times 10^{-8} \quad e = \frac{v_{corr}}{\rho} \quad \text{unidades coerentes}$$

Determinação de i_{corr} (Lei de Faraday)

$$1F \text{ ----- } 1Eq - g \left(\frac{Mmol}{nox} \right)$$

$$Q = I \times \Delta t \text{ ----- } \Delta m \quad \rightarrow \quad \frac{I \times \Delta t}{A \times \Delta t} = i_{corr} \text{ ----- } \frac{\Delta m}{A \Delta t} = v_{corr}$$

$$i_{corr} (A/cm^2) = v_{corr} \frac{F}{Eq - g}$$

$$i_{corr} (A/cm^2) = v_{corr} \frac{F}{Eq - g} = 2,315 \times 10^{-8} \left(g/cm^2 s \right) \frac{96500 (A \cdot s/mol)}{56/2 (g/mol)} = 7,98 \times 10^{-5} A/cm^2$$

Determinação Analítica de i_{corr}

- A densidade de corrente de corrosão não pode ser medida diretamente! **Por quê?**

Podemos determinar a corrente de corrosão graficamente ou por equações que representem a cinética do eletrodo

Eq. de Butler-Volmer



$$i = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)} \right\}$$

$$\eta_{an.} > 30 \text{ mV}$$

$$i_{an.} = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta_{an.}}{RT}\right)} \right\}$$

$$\eta_{cat.} < -30 \text{ mV}$$

$$i_{cat.} = i_o \left\{ -e^{-\left(\frac{\beta zF\eta_{cat.}}{RT}\right)} \right\}$$

Eq. de Tafel

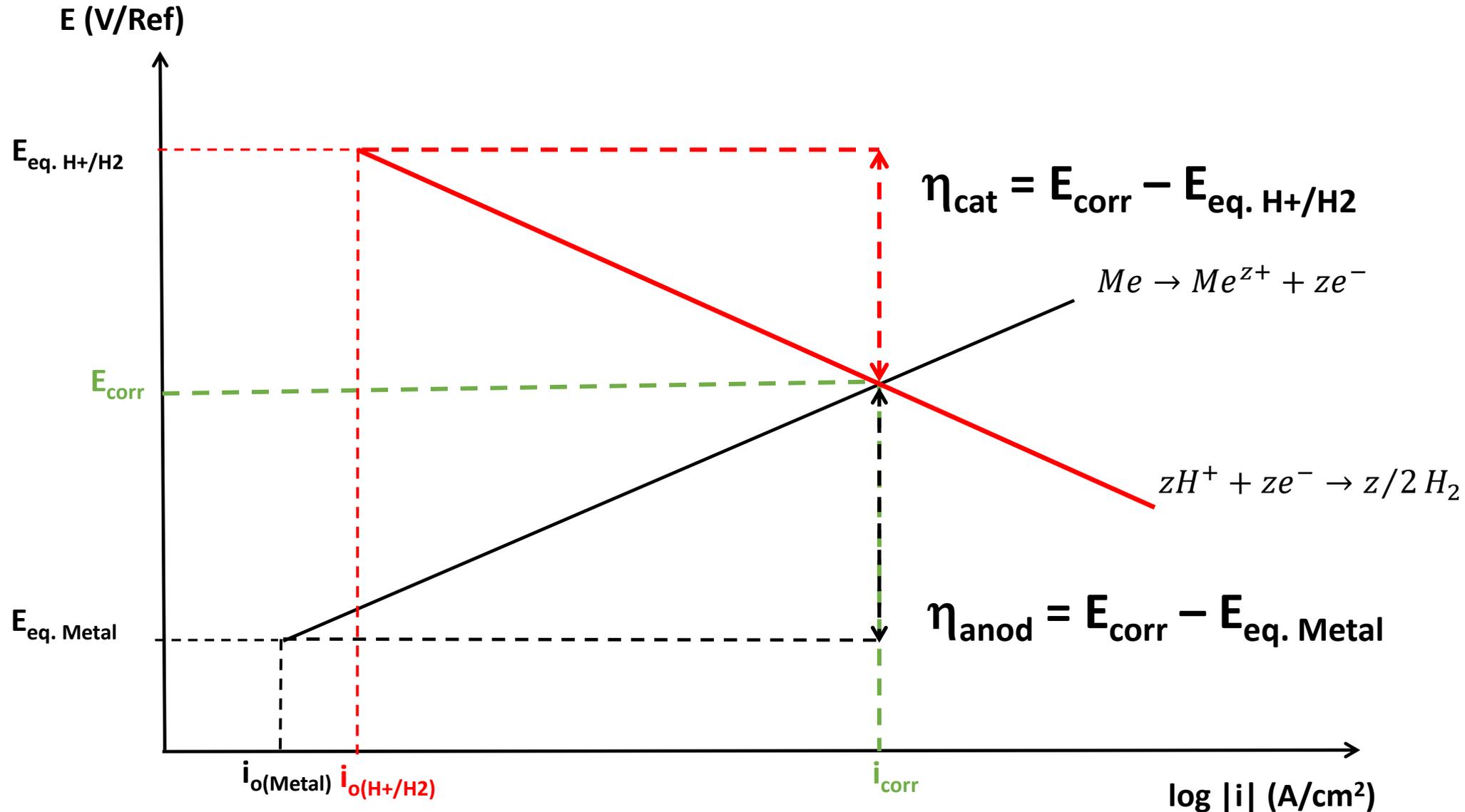
$$\eta_{\text{cat}} < -30 \text{ mV} \quad i_{\text{cat.}} = i_o \left\{ -e^{-\left(\frac{\beta z F \eta_{\text{cat.}}}{RT}\right)} \right\} \quad \eta_{\text{cat}} = b_c \log \frac{|i|}{i_o} \quad b_c = -2,303 \frac{RT}{\beta z F} < 0$$
$$\eta_{\text{an}} > 30 \text{ mV} \quad i_{\text{an.}} = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta) z F \eta_{\text{an.}}}{RT}\right)} \right\} \quad \eta_{\text{an}} = b_a \log \frac{i}{i_o} \quad b_a = 2,303 \frac{RT}{(1-\beta) z F} > 0$$

Como na corrosão a natureza das reações catódica e anódica são diferentes

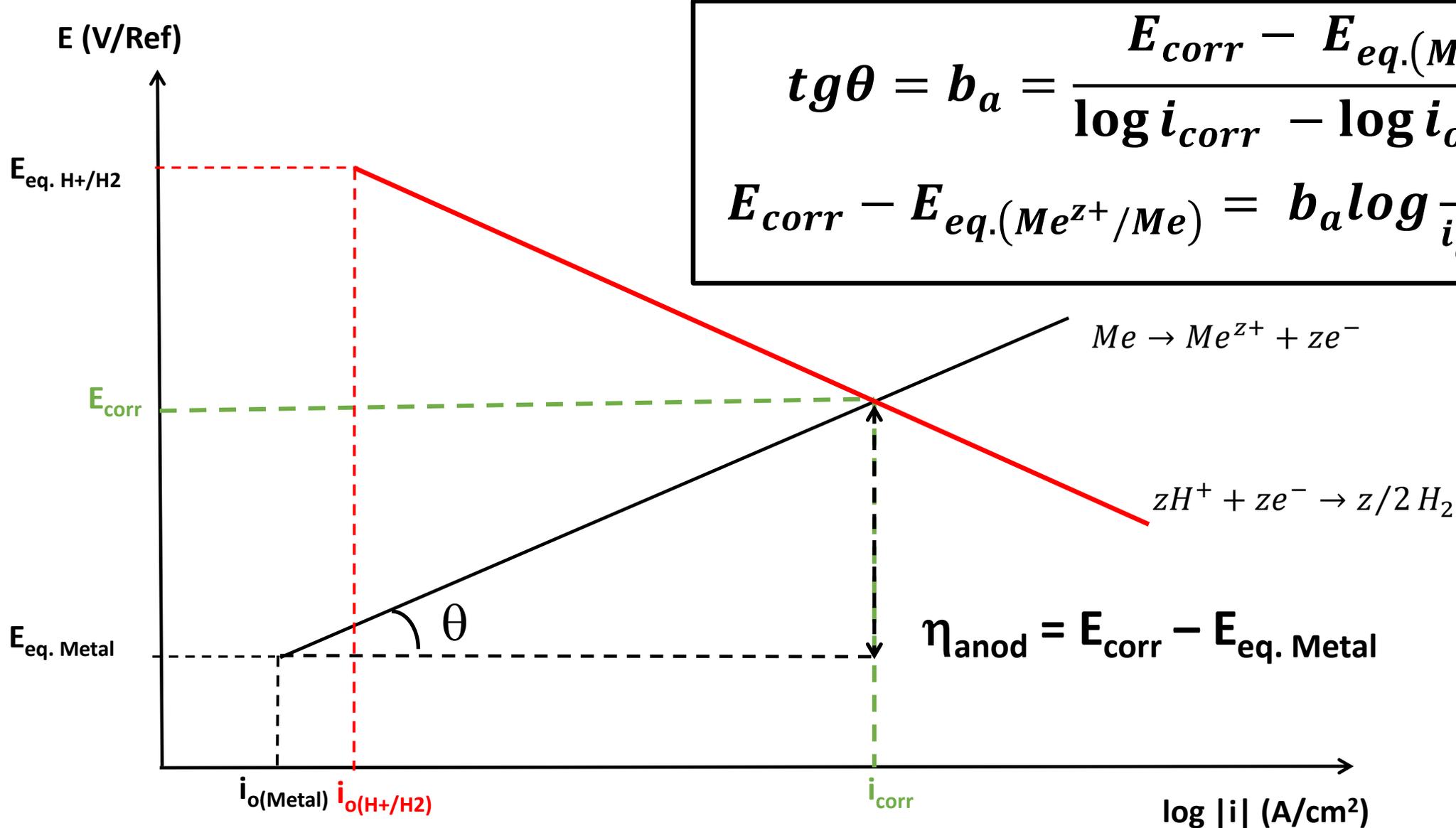
A equação para a sobretensão catódica (η_{cat}) representa a cinética da reação de redução (espécie oxidante que se encontra meio).

A equação para a sobretensão anódica (η_{an}) representa a cinética da reação de oxidação (corrosão do metal).

Representação gráfica da Eq. de Tafel



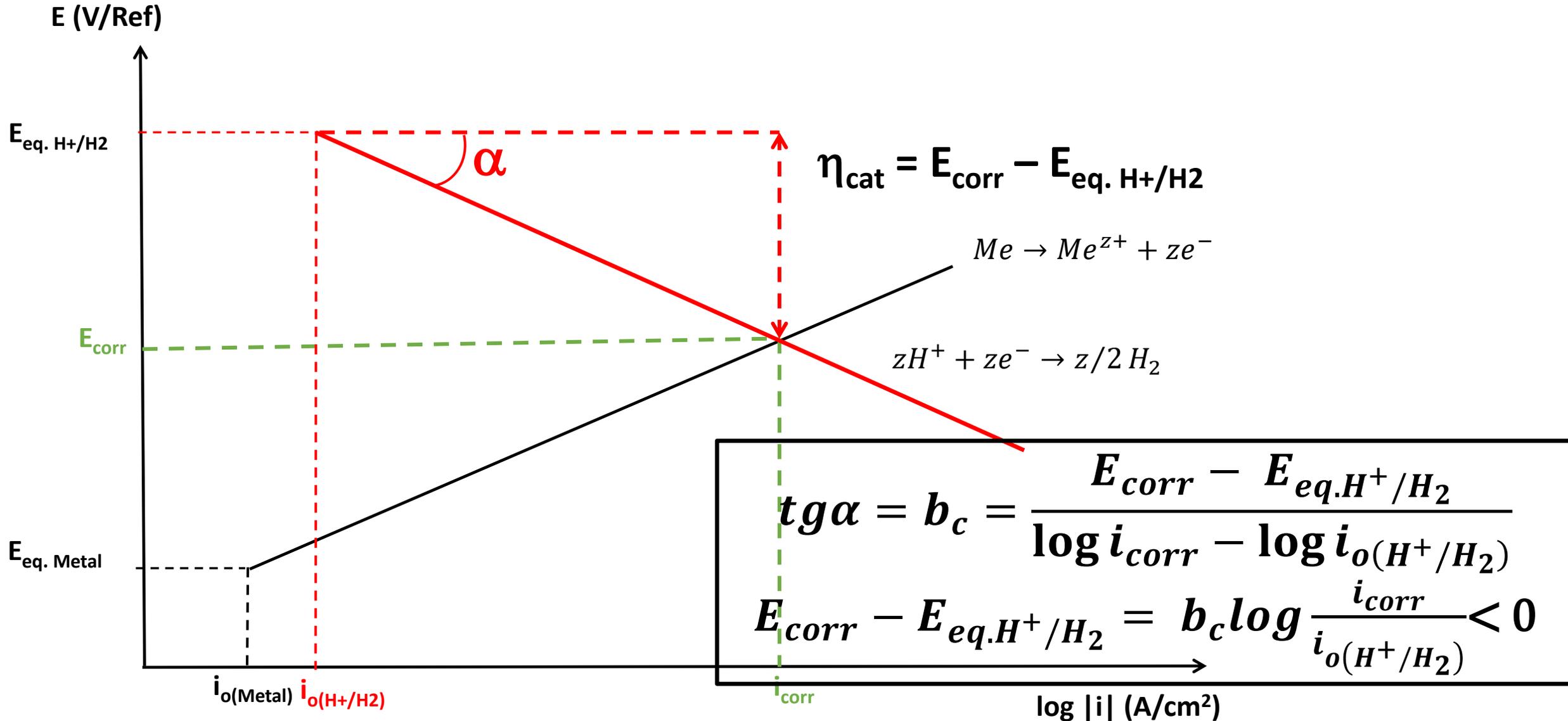
Representação gráfica da Eq. de Tafel



$$tg\theta = b_a = \frac{E_{corr} - E_{eq.(Me^{z+}/Me)}}{\log i_{corr} - \log i_{o(Me^{z+}/Me)}}$$

$$E_{corr} - E_{eq.(Me^{z+}/Me)} = b_a \log \frac{i_{corr}}{i_{o(Me^{z+}/Me)}} > 0$$

Representação gráfica da Eq. de Tafel



Temos um sistema de duas equações e duas incógnitas

$$E_{corr} - E_{eq.(Me^{z+}/Me)} = b_a \log \frac{i_{corr}}{i_{o(Me^{z+}/Me)}}$$

$$E_{corr} - E_{eq.H^+/H_2} = b_c \log \frac{i_{corr}}{i_{o(H^+/H_2)}}$$

Tome NOTA

$$E_{eq.(Me^{z+}/Me)} < E_{corr} < E_{eq. Oxidante}$$

$$i_{corr} > i_{o(Me^{z+}/Me)}$$

$$i_{corr} > i_{o(Oxidante)}$$

$$E_{corr} - E_{eq.(Me^{z+}/Me)} = \eta_{anod} > 0 \quad b_a > 0$$

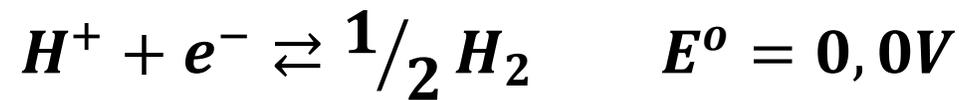
$$E_{corr} - E_{eq. Oxidante} = \eta_{cat} < 0 \quad b_c < 0$$

(Geralmente fornecido em módulo)

Exercício

Uma tubulação de aço encontra-se em contato com uma solução ácida ($\text{pH} = 3$) de FeSO_4 0,05 M, desaerada (sem oxigênio). Determine a velocidade de corrosão e a corrente de corrosão para a tubulação no meio em questão. Considere a temperatura como sendo igual a 25°C . Sabendo que a tubulação está sofrendo corrosão generalizada transforme a corrente de corrosão em perda de espessura (cm/ano).

Dados: 1 Faraday = 96500 C = 96500 A.s



$$i_{o(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = 10^{-5} \left(\text{A}/\text{cm}^2 \right)$$

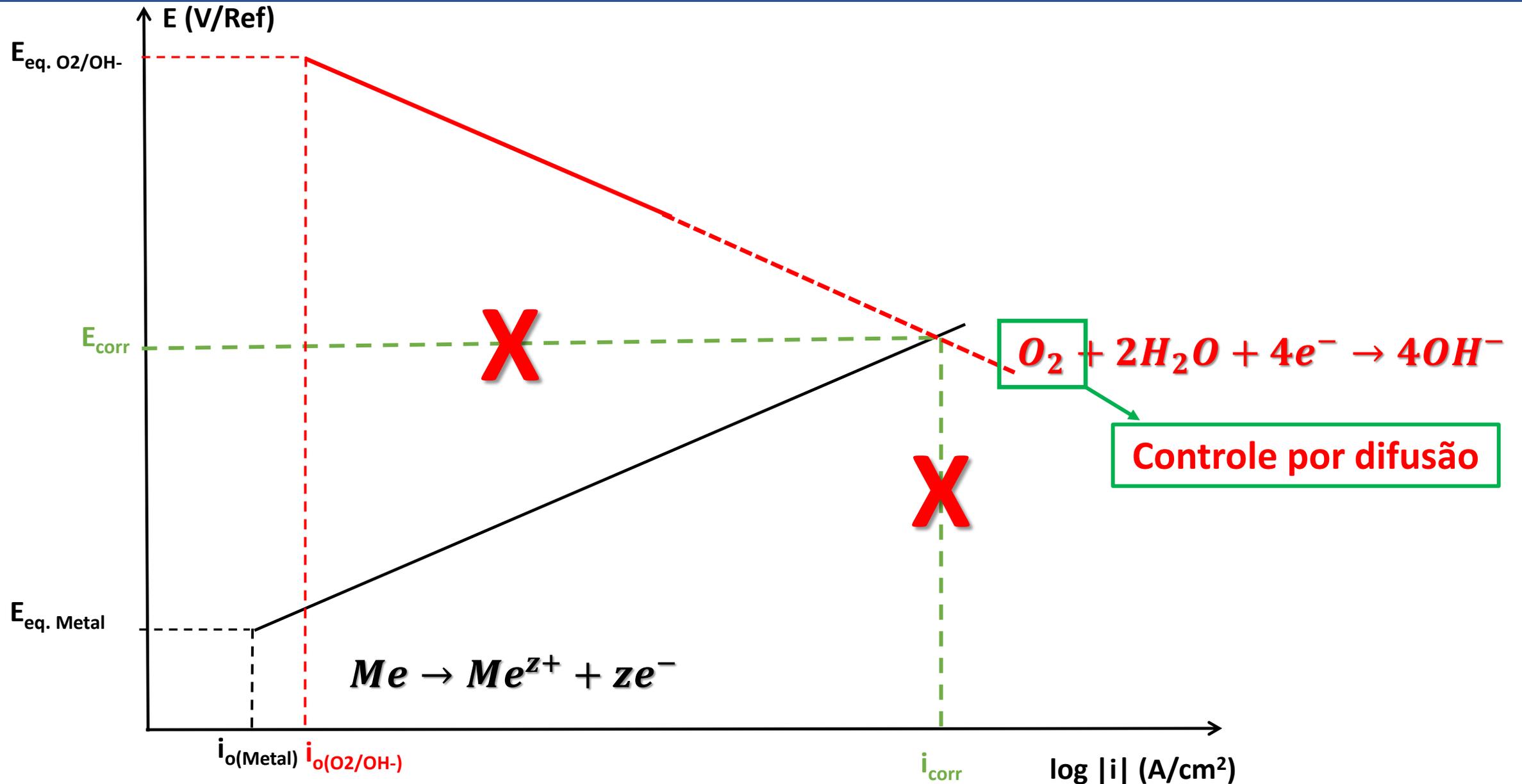
$$i_{o(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 10^{-6} \left(\text{A}/\text{cm}^2 \right)$$

$$b_a = 100 \text{ mV/década logarítmica} \quad b_c = 120 \text{ mV/década logarítmica}$$

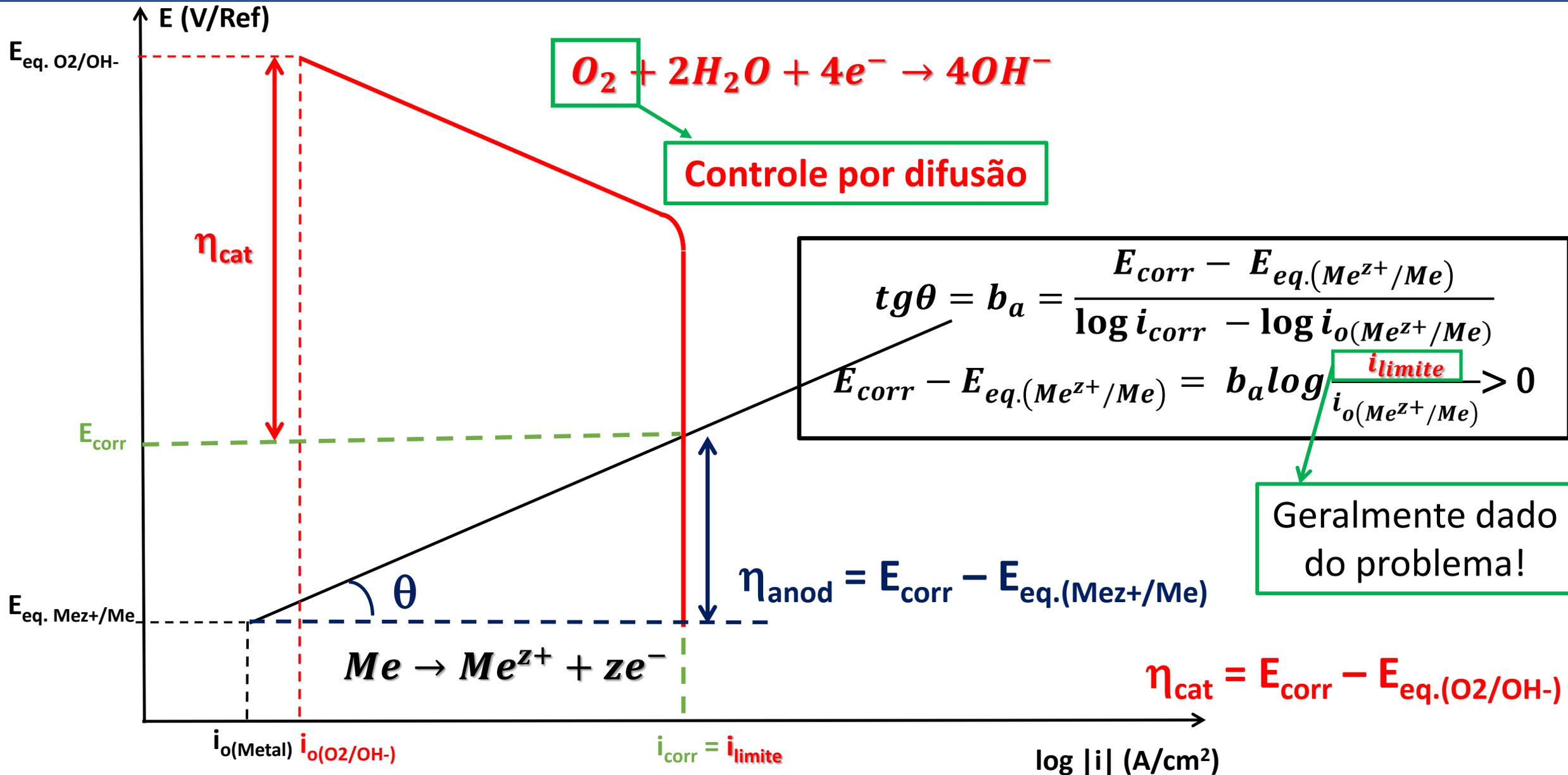
$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad \text{massa molar do Fe} = 56 \text{ g} \quad \rho_{\text{Fe}} = 7,87 \text{ g}/\text{cm}^3$$

Respostas: $i_{\text{corr}} = 6,76 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ $E_{\text{corr}} = -0,395 \text{ V}$ $e = 0,0786 \text{ cm}/\text{ano}$

E_{corr} e i_{corr} – Limite por difusão



E_{corr} e i_{corr} – Limite por difusão



EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER – Eletrodo em condição de corrosão

- No potencial de corrosão a corrente corresponde a i_{corr} – não existe corrente líquida na interface

$$\overleftarrow{i}_{an} - \overrightarrow{i}_{cat} = 0$$

$$\overleftarrow{i}_{an} = |\overrightarrow{i}_{cat}| = i_{corr}$$

Reações Interfaciais



Equação Geral da Cinética de Eletrodo

$$i = Fk_{C(Me)} \overleftarrow{C}_{Me} e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\Delta E_{pol}}{RT}\right)} - Fk_{C(Ox)} \overrightarrow{C}_{Ox^{z+}} e^{-\left(\frac{\beta zF\Delta E_{pol}}{RT}\right)}$$

O Eletrodo não se encontra em equilíbrio e sim no potencial de corrosão

$$\eta = \Delta E_{pol} - \Delta E_{corr}$$

$$\Delta E_{pol} = \eta + \Delta E_{corr}$$

EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER – Eletrodo em condição de corrosão

$$i = \left\{ \overleftarrow{Fk}_{C(Me)} C_{Me} e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\Delta E_{corr}}{RT}\right)} \right\} e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right)} - \left\{ \overrightarrow{Fk}_{C(Ox)} C_{Ox^{z+}} e^{-\left(\frac{\beta zF\Delta E_{corr}}{RT}\right)} \right\} e^{-\left(\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)}$$

No Potencial de Corroção

$$\overleftarrow{i}_{an} = |\overrightarrow{i}_{cat}| = i_{corr}$$

$$\overleftarrow{i}_{an} = \overleftarrow{Fk}_{C(Me)} C_{Me} e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\Delta E_{corr}}{RT}\right)}$$

$$\overrightarrow{i}_{cat} = \overrightarrow{Fk}_{C(Ox)} C_{Ox^{z+}} e^{-\left(\frac{\beta zF\Delta E_{corr}}{RT}\right)}$$

Para o eletrodo polarizado a partir do potencial de corrosão

$$i = i_{corr} \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)} \right\}$$



EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER PARA UM ELETRODO POLARIZADO A PARTIR DO POTENCIAL DE CORROSÃO

EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER – Eletrodo em condição de corrosão

$$i = i_{corr} \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)} \right\}$$

- Polarização anódica com $\eta_{an.} > 30 \text{ mV}$:

$$i_{an} = i_{corr} \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta_{an.}}{RT}\right)} \right\}$$

$$\frac{i_{an.}}{i_{corr}} = e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta_{an.}}{RT}\right)}$$

$$\ln \frac{i_{an.}}{i_{corr}} = \frac{(1-\beta)zF\eta_{an.}}{RT}$$

$$\eta_{an.} = 2,303 \frac{RT}{(1-\beta)zF} \log \frac{i_{an.}}{i_{corr}}$$

- Polarização anódica com $\eta_{cat.} < -30 \text{ mV}$:

$$i_{cat.} = i_{corr} \left\{ -e^{-\left(\frac{\beta zF\eta_{cat.}}{RT}\right)} \right\}$$

$$\frac{i_{cat.}}{i_{corr}} = -e^{-\left(\frac{\beta zF\eta_{cat.}}{RT}\right)}$$

$$\ln \frac{|i_{cat.}|}{i_{corr}} = -\frac{\beta zF\eta_{cat.}}{RT}$$

$$\eta_{cat.} = -2,303 \frac{RT}{\beta zF} \log \frac{|i_{cat.}|}{i_{corr}}$$

EQUAÇÃO DE TAFEL –Eletrodo em condição de corrosão

- ✓ Para **sobretensões elevadas** – a equação de Tafel define uma **dependência linear** entre o potencial e o logaritmo da corrente.

$$\eta_{an.} = 2,303 \frac{RT}{(1 - \beta)zF} \log \frac{i_{an.}}{i_{corr}}$$

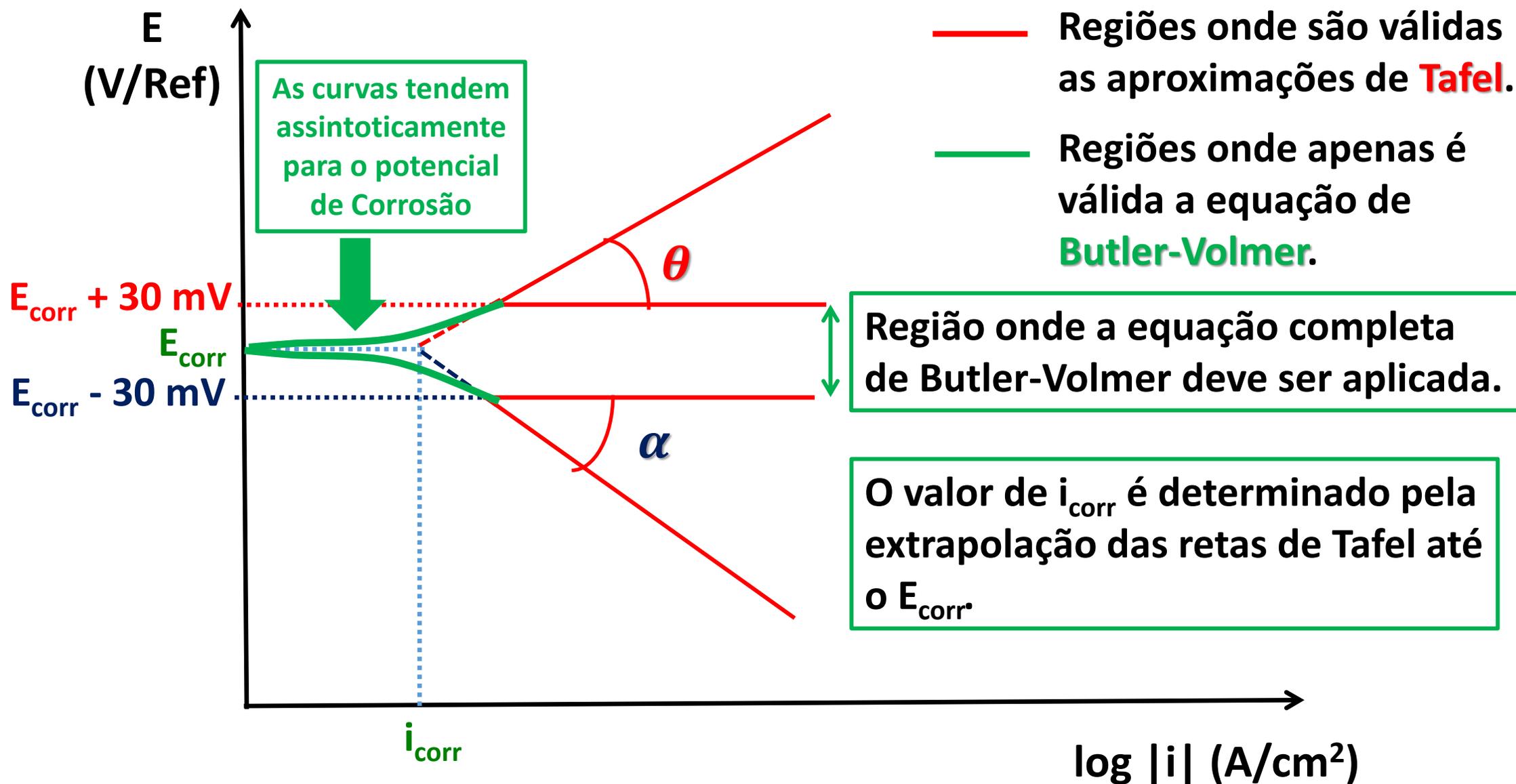
$$\eta_{an.} = b_{an} \log \frac{i_{an.}}{i_{corr}}$$

$$\eta_{cat.} = -2,303 \frac{RT}{\beta zF} \log \frac{|i_{cat.}|}{i_{corr}}$$

$$\eta_{cat.} = b_{cat} \log \frac{|i_{cat.}|}{i_{corr}}$$

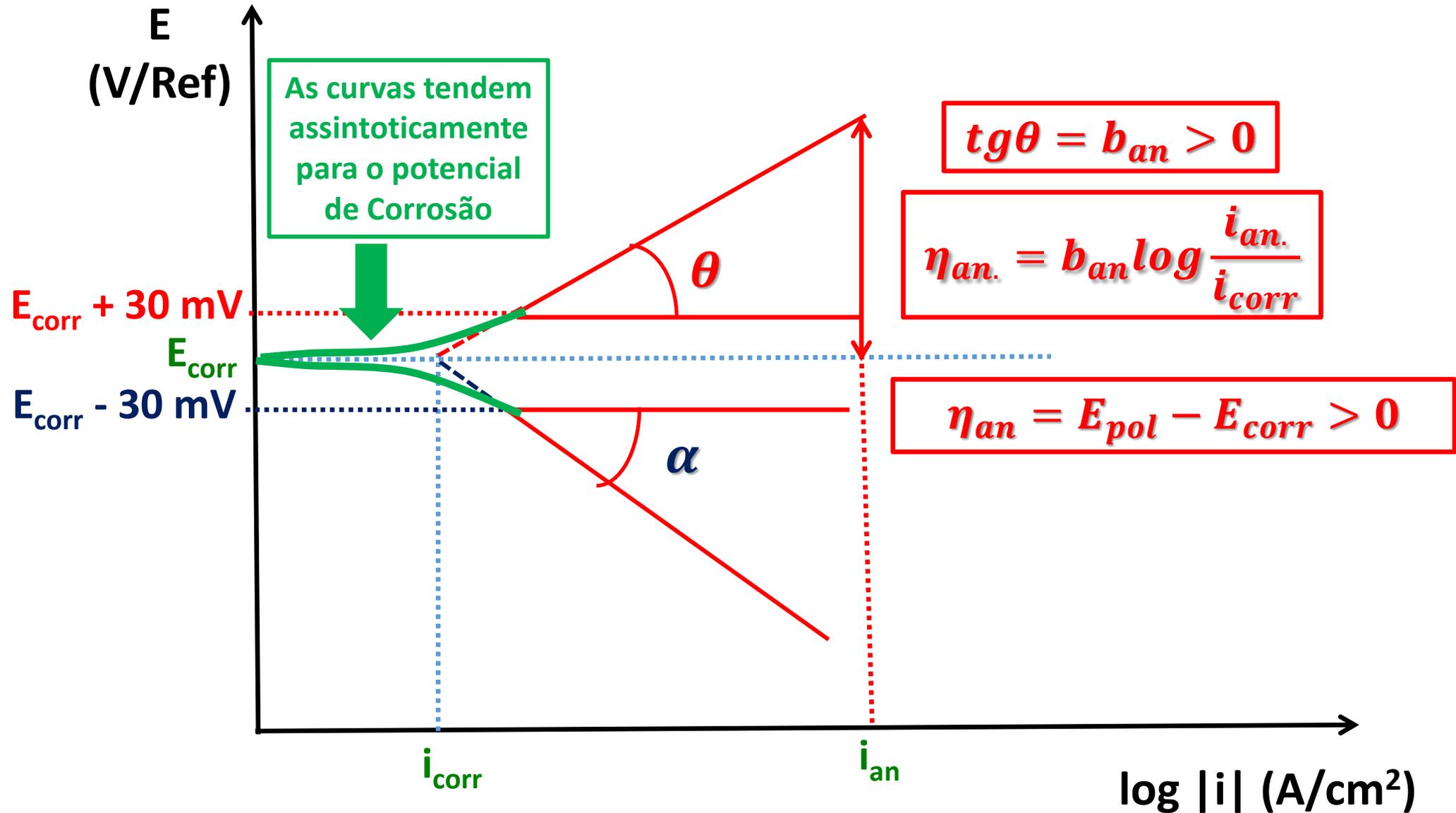
- ✓ $b_{an.}$ → Coeficiente de Tafel anódico (> 0);
- ✓ $b_{cat.}$ → Coeficiente de Tafel catódico (< 0);

CURVAS DE POLARIZAÇÃO – DETERMINAÇÃO GRÁFICA DE E_{corr} E DE i_{corr}



CURVAS DE POLARIZAÇÃO – DETERMINAÇÃO GRÁFICA DE E_{corr} E DE i_{corr}

EQUAÇÃO DE TAFEL



CURVAS DE POLARIZAÇÃO – DETERMINAÇÃO GRÁFICA DE E_{corr} E DE i_{corr}

