



**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**Departamento de Engenharia Química**

**LEC - Laboratório de Eletroquímica e Corrosão**

**PQI 3120 – Química Tecnológica**

**Corrosão – aula 1**

## DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS: se manifesta por uma das três formas:

### Corrosão, fratura ou desgaste

**Corrosão:** processo indesejável, na Engenharia, em que materiais METÁLICOS são transformados em produtos de corrosão, sofrendo ataque que leva à falha em serviço, por mecanismo químico ou eletroquímico que pode acelerar processos concomitantes de fratura ou desgaste.

**Corrosão** : dano frequentemente insidioso e “oculto” até que aparece no pior momento da operação de um sistema.

**Corrosão:** causa **impacto na economia e na segurança** de sistemas em vários ambientes operacionais

Quando houver interesse na ocorrência da destruição de materiais metálicos, o fenômeno receberá outra denominação como a eletroerosão de metais, por exemplo.

Deve ser gerenciada por **inspeção e monitoramento** – estratégia de manutenção - avaliação de riscos

## Falhas por corrosão : não podem ser toleradas

Principalmente aquelas que levam a:

- ✓ Injúrias pessoais ou perda de vidas
- ✓ Acidentes e/ou paradas não programadas
- ✓ Contaminação ambiental



Run off de metais a partir de produtos de corrosão contaminando o solo e águas subterrâneas



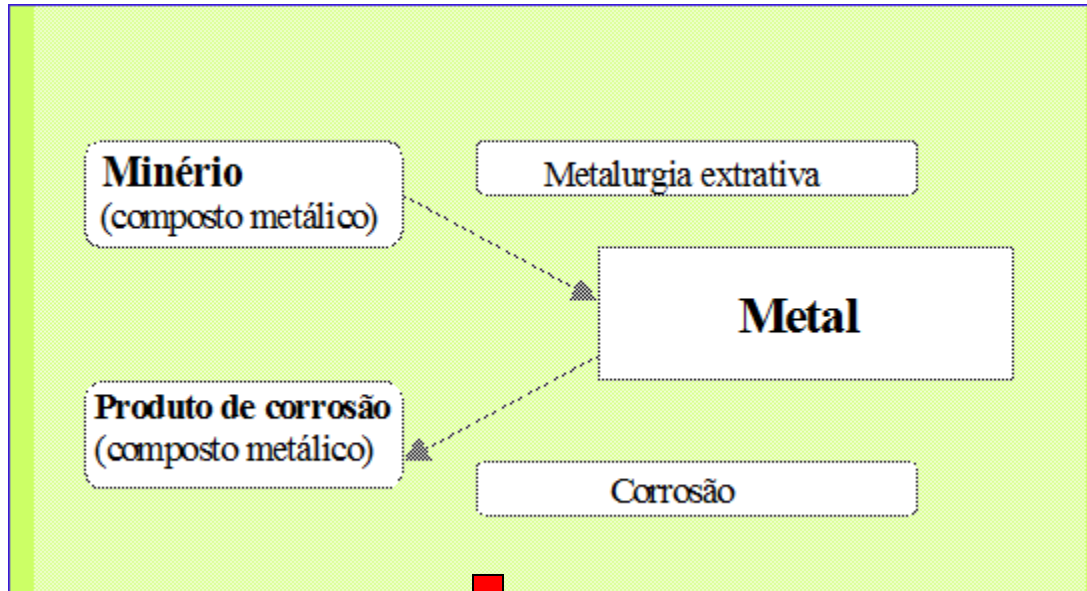
Válvula que parou de funcionar pelo seu bloqueio por produtos de corrosão



Defeito em válvula de retenção que provocou o acidente em Bhopal, India, permitindo a entrada de água no tanque de **isocianato de metila**.

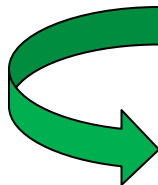
## A corrosão é fenômeno espontâneo: a termodinâmica está a seu favor

Corrosão: inverso do processo de extração metalúrgica



A energia contida nos produtos de corrosão é menor que a energia do metal

logo a tendência espontânea é a de transformação do metal nos seus compostos (produtos de corrosão)



Resta o **controle** via **cinética** das reações envolvidas

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA

A corrosão apresenta importância nas áreas:

- ❖ **social**
- ❖ **econômica**
- ❖ **técnológica**
- ❖ **conservação de reservas minerais**

## IMPORTÂNCIA SOCIAL

- ✓ **Aspectos de saúde**
- ✓ **Aspectos de segurança**
- ✓ **Aspectos tecnológicos**
- ✓ **Aspectos ambientais**

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA SOCIAL

## Aspectos de saúde

### Implantes odontológicos



Geralmente feitos  
em ligas de titânio



Ósseo-integração  
civilização Maia

### Instrumental cirúrgico



FIGURA 1: Instrumentos cirúrgicos. 1. Foice agulha de Mayo-Rogers. 2. Agulha com cabideiro. 3. Foice agulha de Mayo-Rogers com alça para sutura. 4. Foice com alça para sutura. 5. Foice com alça para sutura. 6. Foice com alça para sutura. 7. Foice com alça para sutura. 8. Foice com alça para sutura. 9. Foice com alça para sutura. 10. Foice com alça para sutura.



São geralmente feitos em aços  
inoxidáveis 316L ou liga de Ti-4V



### Materiais para implantes ortopédicos

Ligas de Cr- Mo ou ligas  
de titânio

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA SOCIAL

## Aspectos de segurança

Falhas por corrosão podem provocar acidentes graves



A tubulação passava em região alagadiça, em frente à vila constituída por palafitas. Na noite do dia 24, um operador alinhou inadequadamente e iniciou a transferência de gasolina para uma tubulação (falha operacional) que se encontrava fechada, gerando sobrepressão e ruptura da mesma, espalhando cerca de 700 mil litros de gasolina pelo mangue. Muitos moradores visando conseguir algum dinheiro com a venda de combustível, coletaram e armazenaram parte do produto vazado em suas residências. Com a movimentação das marés o produto inflamável espalhou-se pela região alagada e cerca de 2 horas após o vazamento, aconteceu a ignição seguida de incêndio. O fogo se alastrou por toda a área alagadiça superficialmente coberta pela gasolina, incendiando as palafitas

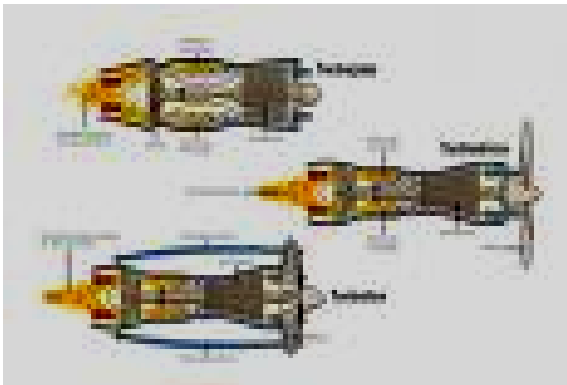
O número oficial de mortos é de 93, porém algumas fontes citam um número extra oficial superior a 500 vítimas fatais (baseado no número de alunos que deixou de comparecer à escola e a morte de famílias inteiras sem que ninguém reclamasse os corpos), dezenas de feridos e a destruição parcial da vila.

**Morreram 93 pessoas em Cubatão ,  
SP (abril de 1984)**

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA SOCIAL

## Aspectos tecnológicos

Projetos esperaram sua implantação até que novas ligas mais resistentes à corrosão fossem desenvolvidas



A primeira turbina a gás auto-propelida, entretanto, foi construída em 1903 pelo engenheiro norueguês [Ægidius Elling](#). As primeiras patentes para a 'propulsão' a jato foram encaminhadas em 1917. **Limitações do desenho e dos meios técnicos de engenharia e metalurgia (ligas resistentes a altas temperaturas)** aplicados na produção inviabilizaram, num primeiro momento, tais motores. Os principais problemas eram a segurança, confiabilidade, peso e, especialmente, a operação dos motores.

## CORROSÃO: IMPORTÂNCIA SOCIAL

### Aspectos ambientais e conservação de reservas minerais

Acidentes provocados por corrosão geralmente implicam em danos ambientais graves



Ação de contenção no espalhamento da mancha de óleo

O vazamento de cerca de 4 milhões de litros de petróleo (**16 de julho de 2000**) foi o pior desastre ambiental da história do Paraná.

O acidente aconteceu na **Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Repar), da Petrobrás, localizada no município de Araucária, a 24 quilômetros de Curitiba**. O segundo acidente do ano envolvendo refinarias da Petrobras e o maior dos últimos 26 anos. A mancha de óleo atingiu o rio Barigui, afluente do Rio Iguaçu e o próprio Iguaçu, num raio de 15 quilômetros, de acordo com a Petrobrás.

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA SOCIAL

## Aspectos ambientais e conservação de reservas minerais

A reciclagem de metais e a prevenção da corrosão contribuem para a conservação das reservas minerais



Os metais são 100% recicláveis; fazê-lo depende da relação benefício custo e do comprometimento com as questões ambientais



REUTILIZAÇÃO DE MATERIAIS;

AÇO: 30 A 40 %

ALUMÍNIO: 92 % (Brasil é o segundo, no âmbito mundial)



## CORROSÃO: IMPORTÂNCIA

### Corrosão no cotidiano das cidades e cidadãos

#### Corrosão e falhas em eletrodomésticos



Reparo em  
adutora de água



Corrosão em máquina de  
lavar roupas



Geladeira com vários  
pontos de corrosão ( na  
parte inferior da porta)

## CORROSÃO: IMPORTÂNCIA

### Corrosão no cotidiano das cidades e cidadãos

Corrosão em monumentos de valor histórico e cultural



Estátua da tartaruga,  
Richmond, VA, EUA



Estátua de Marco Aurélio,  
Capitólio, Roma, Itália



Monumento à  
Washington, EUA

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA

## IMPORTÂNCIA ECONÔMICA

a economia mundial seria de outra grandeza  
caso a corrosão não existisse

- sem corrosão, os materiais empregados para atender as necessidades de resistência mecânica se limitariam ao ferro fundido e aos diferentes aços ao carbono
  - para atender à necessidade de condutibilidade elétrica, o cobre e o alumínio seriam suficientes.
- Ligas mais resistentes não teriam sido desenvolvidas
  - As indústrias de tintas e revestimentos metálicos protetores não existiriam

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA

## IMPORTÂNCIA ECONÔMICA

### CUSTOS ADVINDOS DE CORROSÃO

- **CUSTOS DIRETOS ESTIMADOS NOS DIFERENTES PAÍSES:**

De 1 a 5% do PIB

EUA – 3,1% PIB (2001) – 276 bilhões de US\$

Inglaterra – 3,5% PIB (1975)

**Brasil – estima-se em 3,5% PIB -**

- Apenas 10-15% dos custos de corrosão poderiam ser economizados se procedimentos corretos fossem sempre adotados.

- O **custo da prevenção** é que conta, pelo fato da corrosão ser espontânea.

**Custos totais** = custos diretos corretivos + custos diretos preventivos + custos indiretos

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA

## IMPORTÂNCIA ECONÔMICA

### Custos diretos corretivos

custos de **substituição de peças e equipamentos** que sofreram corrosão, incluindo **energia e mão-de-obra**

### Custos diretos preventivos

- custos de implantação de **sistemas protetores** contra a corrosão
- custos **de manutenção de sistemas de proteção** anticorrosiva
- **Superdimensionamento** para que os equipamentos tenham a vida útil desejada

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA

## IMPORTÂNCIA ECONÔMICA

### Custos indiretos

- a) Paralisações não previstas, pois as previstas estão embutidas nos custos de produção (lucros cessantes)
- b) Perda de produto com elevado valor agregado
- c) Perda de eficiência de equipamentos (bombas, válvulas, trocadores calor, etc)
- d) Contaminação de produtos

### Exemplo:

Uma planta química possui uma linha de produção onde está instalada uma bomba centrífuga. Depois de certo tempo, a quantidade do produto produzido está aquém da quantidade planejada. Uma inspeção levou a constatar que a bomba não estava mais bombeando o volume especificado na etapa de projeto. A linha foi parada, por algumas horas, para a troca do rotor da bomba que estava bastante corroído. Identificar os custos diretos e indiretos causados pela corrosão do rotor da bomba.

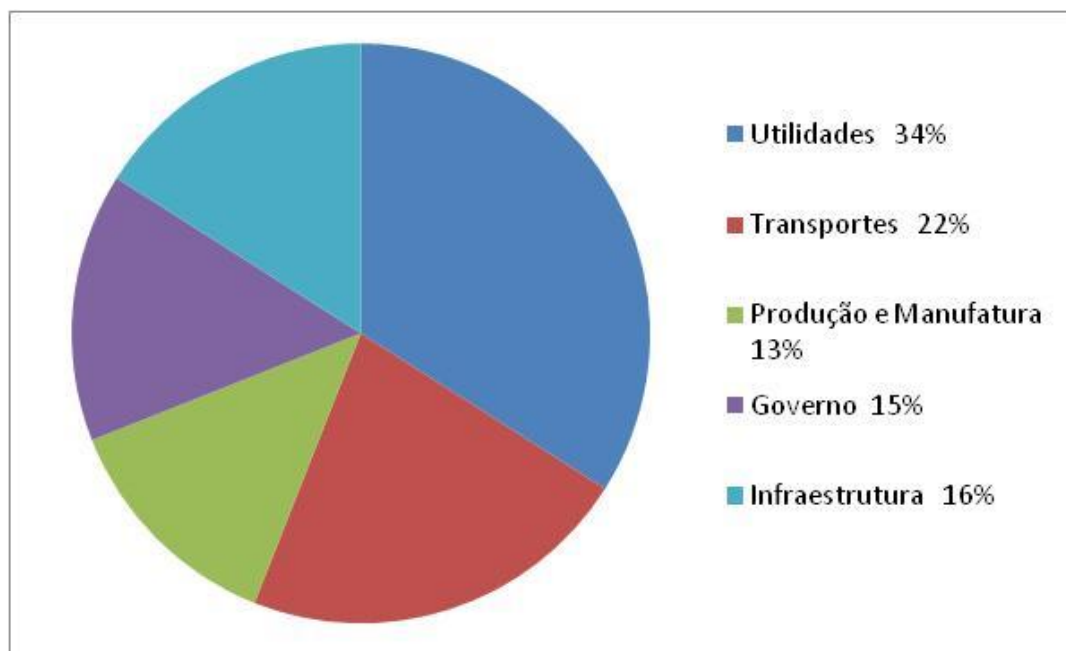
**Custos diretos:** aquisição de novo rotor e a mão de obra para a troca (**de menor valor**)

**Custo indireto:** o lucro cessante pela parada de produção da linha (**este é o custo mais elevado!**)

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA

## IMPORTÂNCIA ECONÔMICA

Nos EUA, estudo de 2001 revela que os custos diretos e indiretos podem impactar o PIB em até 6%



Custos pelos diferentes setores industriais da economia (EUA, 2001)

# CORROSÃO: importância econômica

## custo dos materiais metálicos

Os mais resistentes à corrosão, são, via de regra, os mais caros

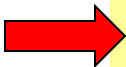
### CUSTO RELATIVO DOS MATERIAIS

| <b>Materiais</b>              | <b>Custo relativo</b> | <b>Materiais</b>        | <b>Custo relativo</b> |
|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| Aço-carbono estrutural        | 1,00                  | Aço inoxidável tipo 321 | 13,7                  |
| Aço-carbono qualificado       | 1,15                  | Aço inoxidável tipo 410 | 10,2                  |
| Aço-carbono acalmado (com Si) | 1,25                  | Ferro fundido           | 0,95                  |
| Aço-liga ½ Mo                 | 2,3                   | Latão de alumínio       | 7,6                   |
| Aço-liga 1¼ Cr — ½ Mo         | 3,1                   | Latão almirantado       | 7,8                   |
| Aço-liga 5 Cr — ½ Mo          | 3,8                   | Cupro-níquel 90-10      | 22,0                  |
| Aço-liga 3½ Ni                | 3,0                   | Cupro-níquel 70-30      | 27,0                  |
| Aço inoxidável tipo 304       | 11,5                  | Alumínio                | 2,5                   |
| Aço inoxidável tipo 304 L     | 13,3                  | Metal Monel             | 31,8                  |
| Aço inoxidável tipo 310       | 25,5                  | Titânio                 | 41,0                  |
| Aço inoxidável tipo 316       | 15,0                  | Incoloy                 | 48,5                  |

FONTE: SILVA TELES

## CORROSÃO: CLASSIFICAÇÃO

Há várias formas de se classificar a corrosão e elas variam de autor para autor. Numa tentativa de mostrar as formas mais comumente adotadas, tem-se:

- Quanto ao mecanismo de interação: corrosão química  
corrosão eletroquímica
-  ➤ Quanto à forma de ataque: **corrosão uniforme ou generalizada**  
**corrosão localizada**
- Quanto à presença de água: corrosão a úmido  
corrosão a seco
- Quanto à temperatura: corrosão a baixas temperaturas  
corrosão a elevadas temperaturas ( $> 200^{\circ}\text{C}$ )

# CORROSÃO: CLASSIFICAÇÃO

## Corrosão generalizada

É o ataque uniforme onde a superfície corrói em toda sua extensão, sem áreas preferenciais de ataque.

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{Area \cdot tempo \text{ exposição}} = \frac{\Delta m}{A \cdot \theta}$$

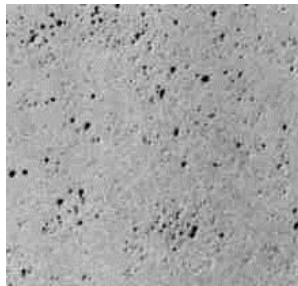
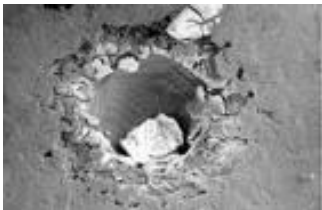
$$Perda \text{ de espessura} = PE = \frac{\text{perda de massa}}{\text{massa específica}} = \frac{v_{corr}}{\rho} \equiv \frac{[ML^2\theta^{-1}]}{ML^3} = \frac{L}{\theta}$$



Corrosão atmosférica de aço patinável

## Corrosão localizada

É o ataque que se estabelece em áreas preferenciais ou em pontos discretos da superfície



É o tipo mais grave, pois as falhas ocorrem de forma inesperada. A inspeção deve ser feita com muita atenção!



## TERMINOLOGIA DA CORROSÃO

**Tabela 1 – Terminologia usada na identificação dos tipos de corrosão versus diversos fatores**

| <b><u>TIPO DE ATAQUE</u></b> | <b><u>MEIO AGRESSIVO</u></b> | <b><u>CAUSA DO ATAQUE</u></b>         | <b><u>FATORES MECÂNICOS</u></b> | <b><u>PRODUTOS DE CORROSÃO</u></b> |
|------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| <b>Uniforme</b>              | <b>Úmida</b>                 | <b>Pilha de concentração</b>          | <b>Sob tensão</b>               | <b>Escurecimento</b>               |
| <b>Pite</b>                  | <b>Seca</b>                  | <b>Par bimetalico</b>                 | <b>Sob fadiga</b>               | <b>Enferrujamento</b>              |
| <b>Intergranular</b>         | <b>Atmosférica</b>           | <b>Célula ativo passiva</b>           | <b>Erosão</b>                   | <b>Carepa</b>                      |
| <b>Seletiva</b>              | <b>Por imersão</b>           | <b>Corrente de fuga</b>               | <b>Atrito</b>                   |                                    |
| <b>Transgranular</b>         | <b>Em solo</b>               | <b>Impingimento</b>                   |                                 |                                    |
| <b>Catastrófica</b>          | <b>Em água do mar</b>        | <b>Fragilização por H<sub>2</sub></b> |                                 |                                    |
| <b>Esfoliação</b>            | <b>Sais fundidos</b>         | <b>Fragilização Caustica</b>          |                                 |                                    |
| <b>Filiforme</b>             | <b>Microbiológica</b>        |                                       |                                 |                                    |
|                              | <b>Alta temperatura</b>      |                                       |                                 |                                    |
|                              | <b>Por metal líquido</b>     |                                       |                                 |                                    |

## CORROSÃO: PRINCIPAIS TIPOS

Corrosão atmosférica

Corrosão galvânica

Corrosão por pite

Corrosão por aeração diferencial

Corrosão intergranular

Corrosão eletrolítica ou por corrente de fuga

Corrosão seletiva

*Corrosão associada a solicitações mecânicas*

Corrosão sob tensão fraturante

Corrosão sob fadiga

Corrosão –erosão

Cavitação

Corrosão por atrito oscilante

Fragilização por metal líquido

Fragilização por hidrogênio

Fratura por álcalis

Corrosão microbiológica

Corrosão por oxidação a temperaturas elevadas

Corrosão em armaduras de concreto

Serão tratados  
com algum  
detalhe neste  
curso



## Exemplos de Corrosão galvânica



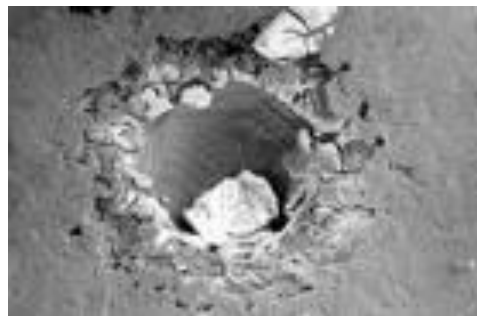
Montagem com  
contato entre cobre e  
aço zincado

Verifica-se ataque intenso no  
revestimento de zinco com  
produtos de corrosão brancos  
(chamada de corrosão  
branca)

## Exemplos de Corrosão por pites



Corrosão por pites e em frestas -aço inox 304 – região de falha na solda do trocador de calor



Detalhe de um pite em aço inox 316

## Exemplos de Corrosão por pites



Ataque localizado por pites em máquina de papel, em aço inoxidável 316L.

Tem-se a impressão de que a parte central foi feita inadvertidamente de aço 304L com menor resistência a esse tipo de corrosão



Cobre em água fria potável - pites

# **MECANISMOS DE CORROSÃO**

## **Mecanismos de corrosão**

1. Eletroquímico
2. Químico
3. Físico

# CORROSÃO POR MECANISMO QUÍMICO

Ocorre pela **interação direta** entre a espécie agressiva do meio nos sítios ativos da superfície do metal – toda reação química exige proximidade entre as espécies reagentes!!

A reação de **oxi-redução química e homogênea** ocorre com a troca de elétrons diretamente (**tipo toma lá – dá cá**) entre as espécies oxidantes e redutoras **que se aproximam**. Não se pode produzir fluxo de elétrons (isso faz a diferença entre reações químicas e eletroquímicas). A reação eletroquímica é heterogênea (ocorre numa interface)

A espontaneidade, pela segunda lei da termodinâmica, para que essas reações químicas ocorram ( $\Delta G < 0$ ) depende da formação de espécies estáveis e com menor energia que o sistema de partida

A separação em reações apenas químicas e apenas eletroquímicas é complexa

# CORROSÃO POR MECANISMO QUÍMICO

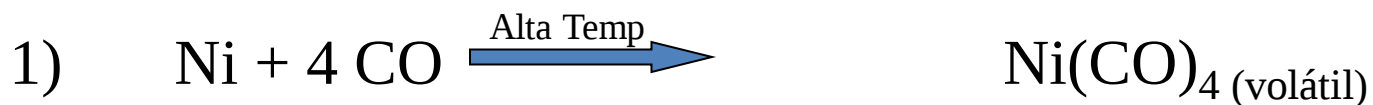
## Exemplo: oxidação de metais

Todo início de processo de oxidação de metais é químico - o oxigênio possui grande afinidade química pelos elementos metálicos, formando até quatro camadas de moléculas de oxigênio adsorvidas (início da formação de óxidos estáveis) - o seu posterior espessamento (continuidade da reação) ocorre por mecanismo eletroquímico, pois todos os sítios ativos da superfície do metal estão bloqueados pela presença dessa camada de óxido insipiente, se este for aderente e não poroso. O mecanismo eletroquímico é possível nesse caso, pois os óxidos de metais de transição são condutores iônicos e condutores eletrônicos (semicondutores)

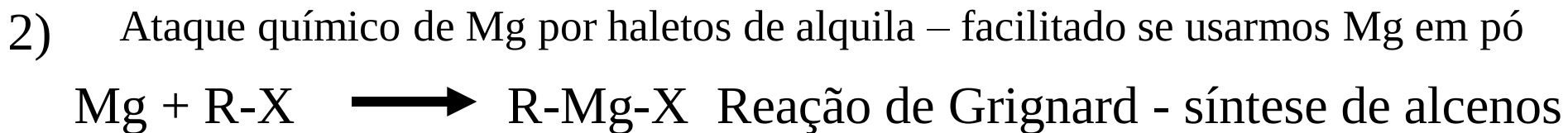
A corrosão química também pode ser interpretada como a deterioração de polímeros (plásticos, borrachas e materiais compostos), sujeitos à ação de solventes orgânicos e/ou oxidantes enérgicos. O mesmo processo de deterioração pode ocorrer com materiais cerâmicos quando atacados por soluções concentradas de ácidos e bases fortes.

# CORROSÃO POR MECANISMO QUÍMICO

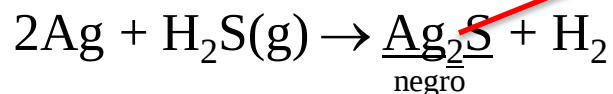
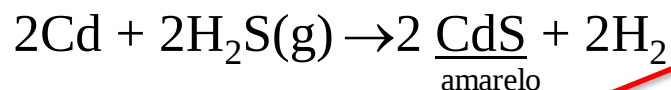
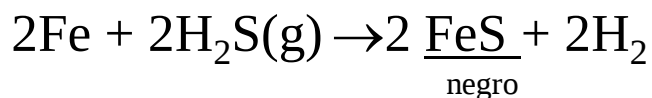
Exemplos:



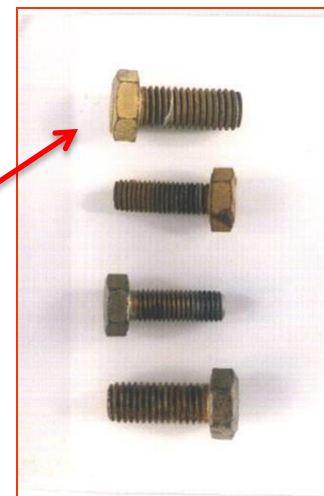
Nunca usar Ni puro para construir chaminés de fornos!!!



3) Início da Sulfetação de Fe, Ag e Cd em meio gasoso



Escurecimento de  
objetos de prata,  
cobre e o  
amarelamento  
daqueles revestidos  
por cádmio



# CORROSÃO POR MECANISMO FÍSICO

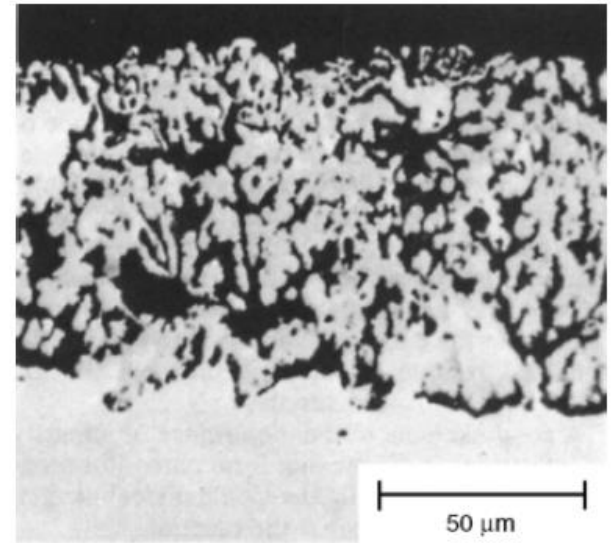
Também conhecido por **ataque metalúrgico**

Ocorre no ataque de metais no estado sólido por metais no estado líquido (fundidos) –  
ataque via de regra ocorre nos contornos de grão

**Baixa frequência de ocorrência!!**

Exemplos : -

- Tanques de aço carbono para zincagem à quente que são atacados por zinco fundido perdendo espessura efetiva pela formação de uma liga frágil de Fe-Zn;
- Troca térmica em reatores nucleares feita com metal fundido (Li ou K) – usar ligas ricas em zircônio – chamadas de Zircalloys.



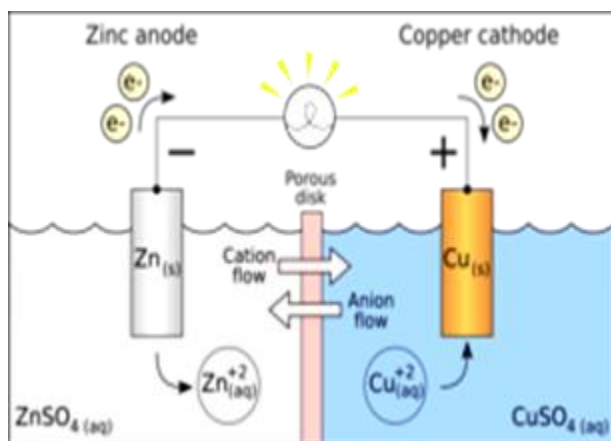
Seção transversal polida de aço inox 316L exposta por 2300h à liga Pb-17% Li fundida

# Mecanismo eletroquímico de corrosão - **Pilha de Corrosão**

Processo espontâneo  $\Delta G < 0$  fem pilha  $> 0$

É preciso identificar todos os componentes da pilha formada:  
catodo, anodo, condutor iônico e condutor eletrônico

Pilha clássica de Daniels



fem  $> 0$  pode corroer

fem  $< 0$  não corrói

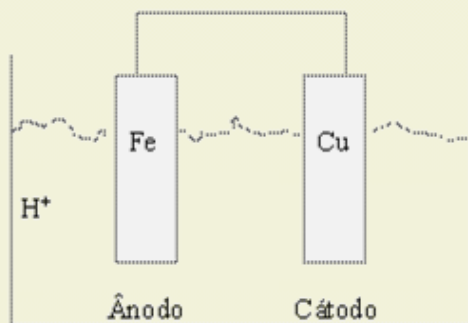
$$fem = E_{\text{cat}} - E_{\text{anod}}$$

Há ocorrência simultânea de reações anódicas(**oxidação**) e catódicas(**redução**) com carga equivalente (Lei de Faraday)

Ocorre **transferência de elétrons** das áreas anódicas para as catódicas através do condutor eletrônico(metal , grafite ou polímero condutor) e **há fluxo de cátions e ânions** através do condutor iônico (elétrolito ou produto de corrosão semiconductor)

## Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

Se considerarmos a corrosão de uma chapa de aço em contato direto com uma chapa de cobre, fica fácil identificar as regiões anódica e catódica



Reação anódica:  $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$

Corrosão da chapa de aço

(entre todas as reações anódicas possíveis, ocorre a que tem o menor potencial de equilíbrio de redução)

Reação catódica:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Redução do cátion  $H^+$  sobre o cátodo  
(chapa de cobre)

(entre todas as reações catódicas possíveis, ocorre a que tem o maior potencial de equilíbrio de redução)

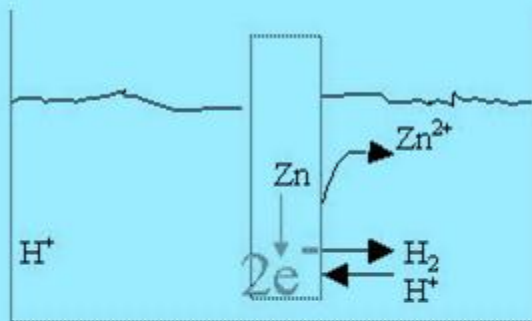
$$E^\circ_{Cu^{+2}/Cu} = 0,34V (catodo)$$

$$E^\circ_{Fe^{+2}/Fe} = -0,44V (anodo)$$

$$E^\circ_{H^+/H_2} = 0.0V$$

## Mecanismo eletroquímico de corrosão - **Pilha de Corrosão**

**Situação real:** Quando se tem apenas um metal imerso num meio agressivo



O zinco irá corroer e por um mecanismo eletroquímico:

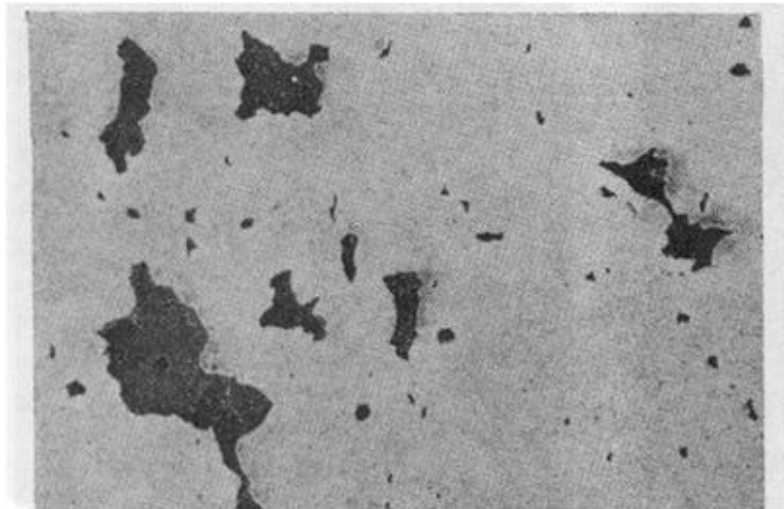
Reação anódica:  $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

Reação catódica:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

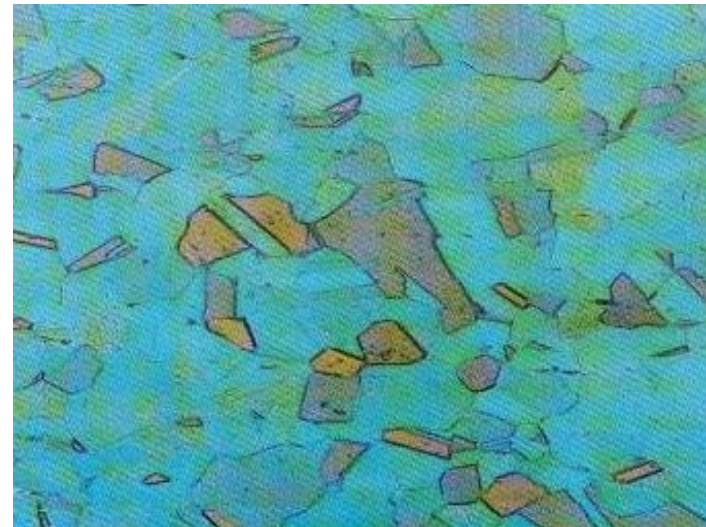
Onde estão as regiões anódicas e catódicas sobre a superfície aparentemente homogênea do metal?

# Mecanismo eletroquímico de corrosão - **Pilha de Corrosão**

A superfície não é tão homogênea: **presença de heterogeneidades da microestrutura do metal** com características anódicas ou catódicas



Microestrutura de aço carbono mostrando presença de escórias



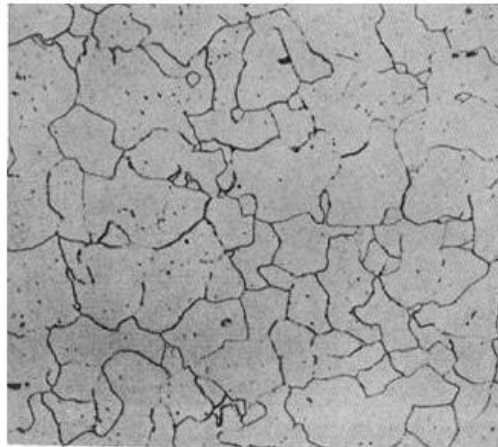
Microestrutura de aço inoxidável austenítico

- **Contornos de grãos**
- **Escórias**
- **Inclusões**
- **Intermetálicos**

# Mecanismo eletroquímico de corrosão - **Pilha de Corrosão**

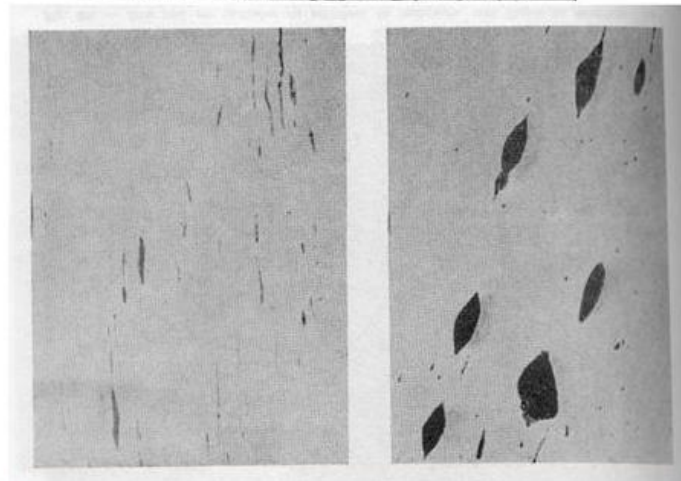
## Presença de heterogeneidades da microestrutura

Contornos  
de grãos



-Regiões de  
deformação  
mecânica

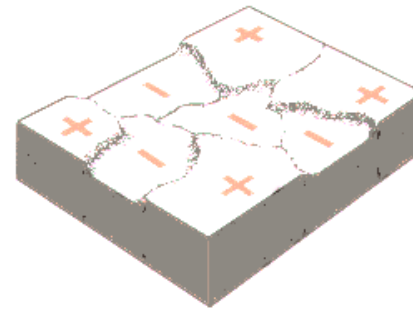
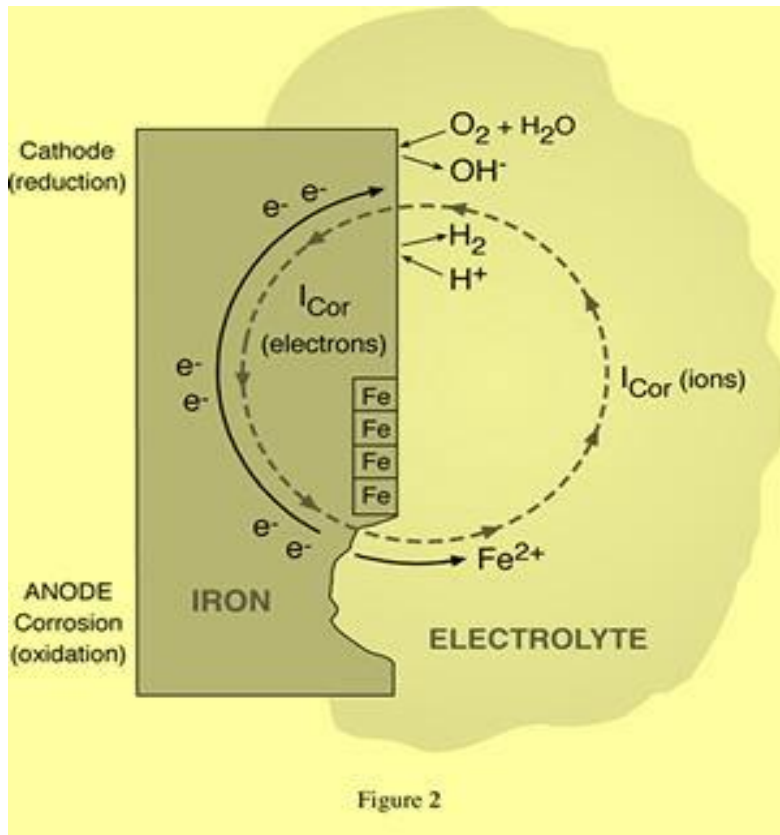
Inclusões  
de MnS



- Regiões de  
alteração de  
microestrutura -  
soldas

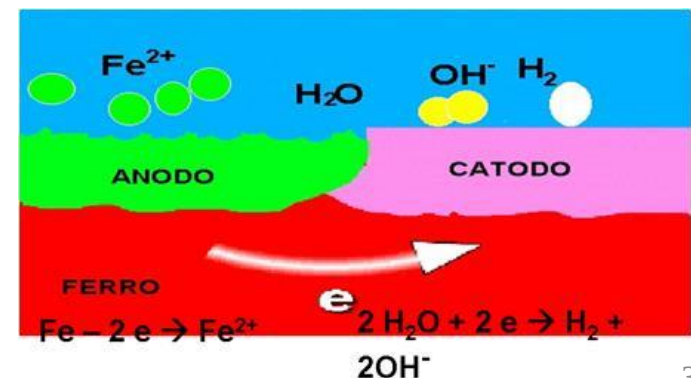
# Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

O metal corrói (oxida) nos sítios anódicos às custas da redução de uma espécie do meio nos sítios catódicos de sua superfície.



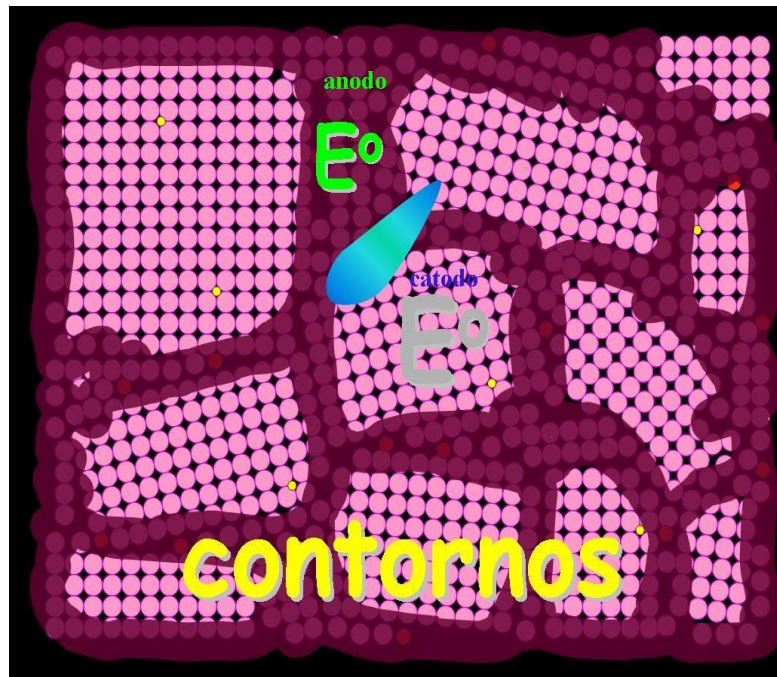
Distribuição  
dinâmica

Milhares de **microânodos e microcátodos** distribuídos de **forma aleatória e dinâmica** (varia conforme a corrosão ocorre pois novas superfícies são reveladas com nova distribuição)



## Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

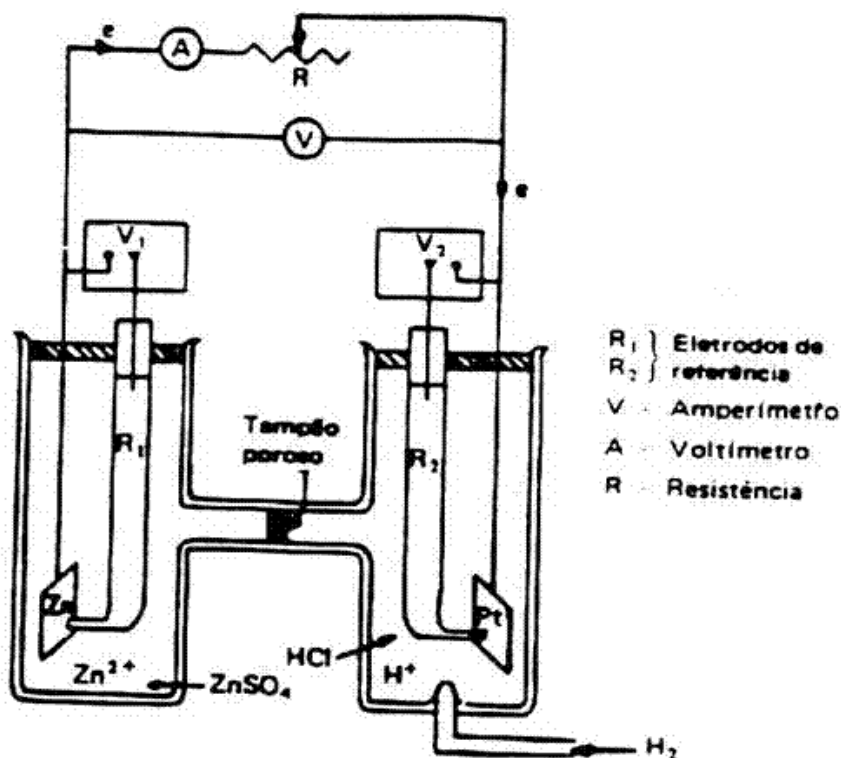
Os **contornos de grão** normalmente são áreas anódicas na microestrutura de metais- são o “**calcanhar de Aquiles**” dos metais



Os contornos normalmente possuem potencial mais ativo que o da matriz dos grãos

# Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

Separando as reações anódicas e catódicas

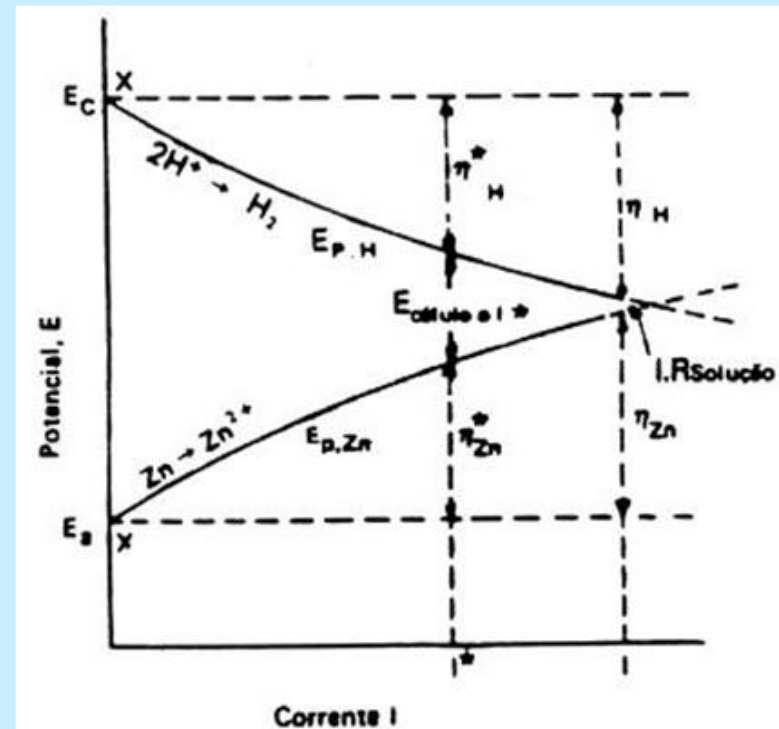
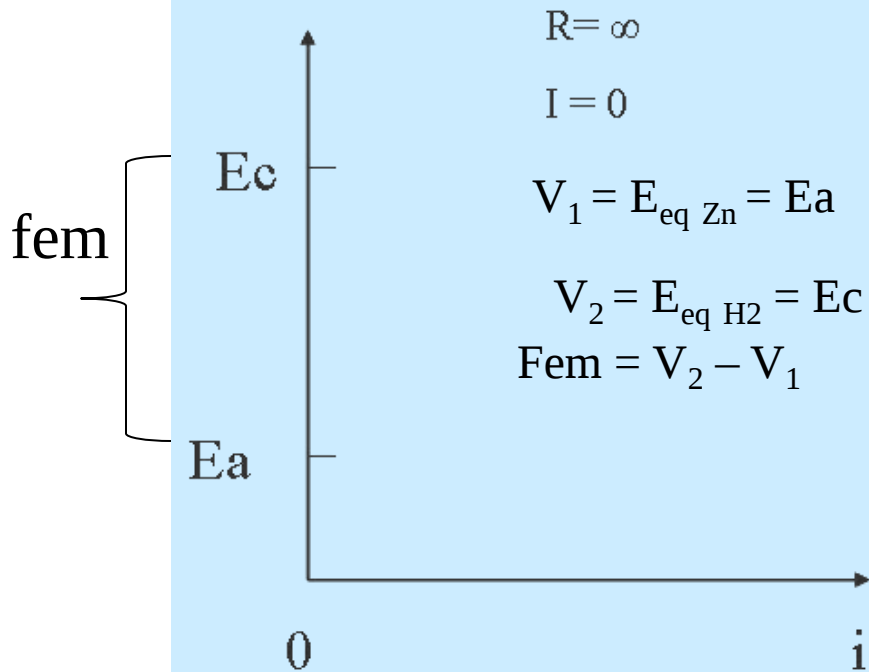


Se fóssemos construir a pilha de corrosão do zinco em água acidulada, no laboratório

# Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

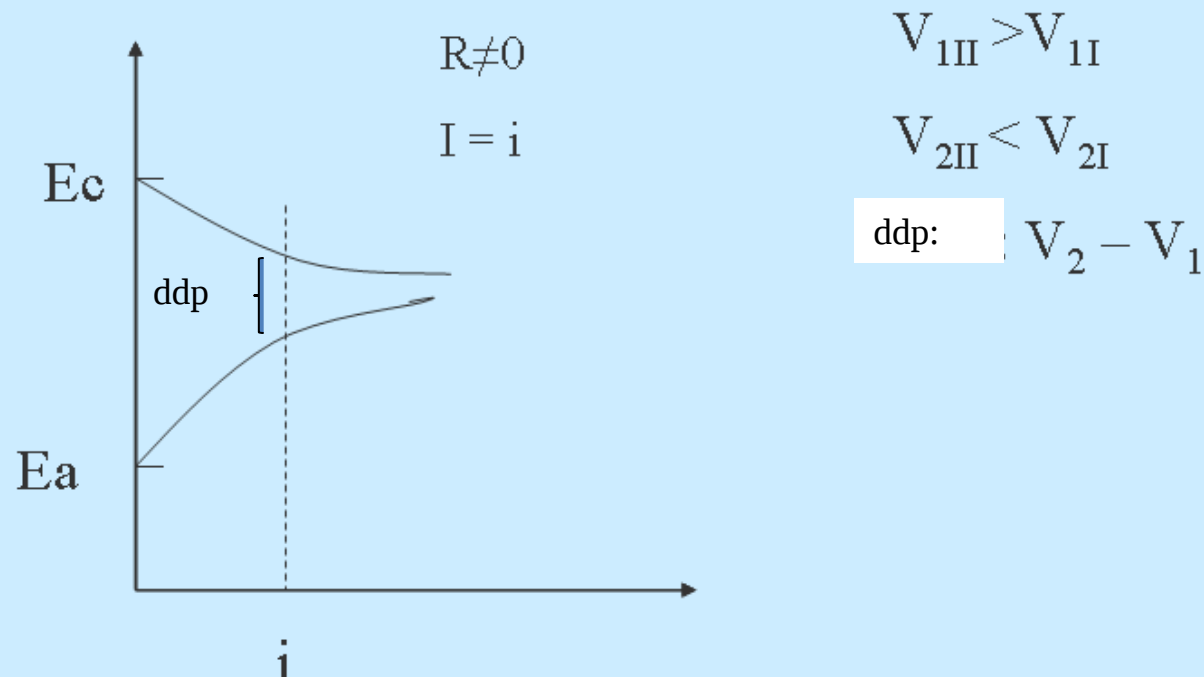
**Situação 1.** Se a resistência  $R$ , colocada no circuito for elevada, não permitindo o fluxo de elétrons (corrente) tem-se:

Essa situação é caracterizada pelos pontos marcados com X na figura 2.4.



## Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

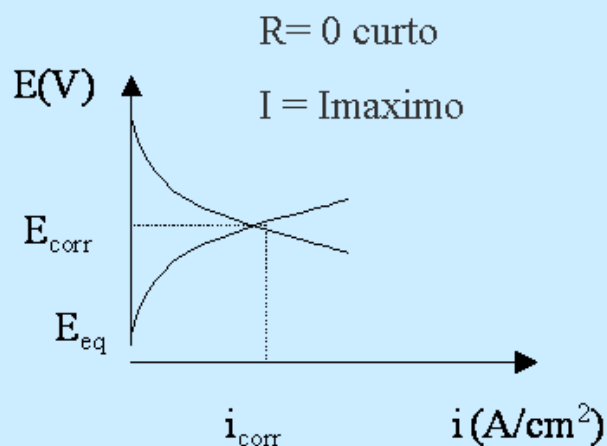
**Situação 2.** A resistência do circuito é diminuída, permitindo-se a transferência de carga (passagem da corrente) a velocidade  $I^*$ . Assim, o eletrodo se afastará da condição de equilíbrio, tornando-se polarizado, de forma que a velocidade de dissolução do zinco será maior que a de redução:



# Mecanismo eletroquímico de corrosão - **Pilha de Corrosão**

## **Situação 3**

3. Permite-se a curto-circuito dos dois eletrodos. Assim a velocidade torna-se máxima nos dois eletrodos ( $I$ ) e a diferença de potencial entre os dois eletrodos cai para um mínimo. Não serão iguais, porque o eletrólito não tem resistência nula, de modo que sempre haverá uma queda ôhmica igual a  $R.I$ .



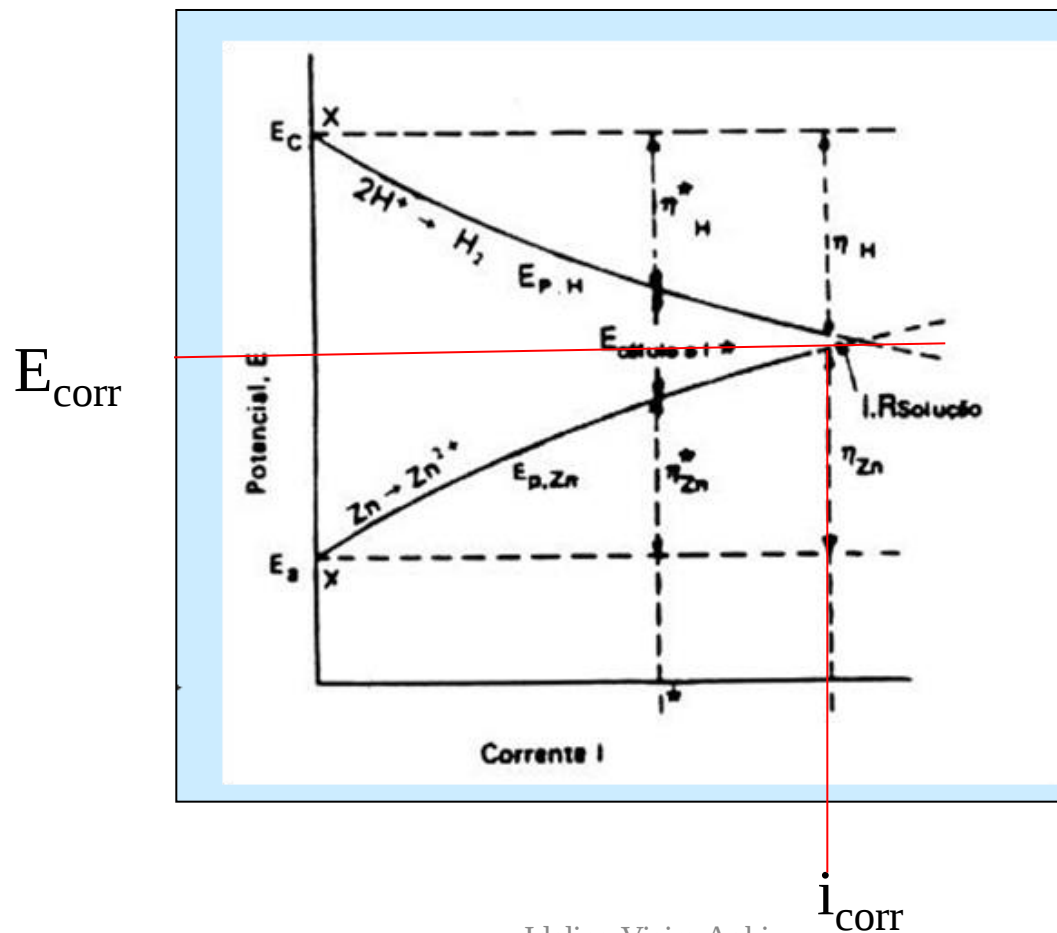
$E_{corr}$  = **equipotencial ou potencial misto** – todas as regiões anódicas e catódicas estão curto-circuitadas

$$V_1 = V_2 = E_{corr}$$

$$\text{ddp: } V_1 - V_2 = 0$$

$I_{corr}$  = velocidade de processos anódicos se iguala à velocidade dos processos catódicos – **estado estacionário**

# Situação 3



## Reações catódicas – as mais comuns são :

### Meios não Aerados:

neutro ou básico:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}$

ácido:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (redução de íons oxidantes  $\text{H}^+$ )

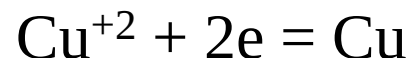
Meios Aerados: neutro ou básico:  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

ácido:  $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Redução de Íons Metálicos Oxidantes:  $\text{M}^{+n} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{M}^{+(n-1)}$



Deposição de Metal mais Nobre:  $\text{M}^{+n} + n \text{e}^- \rightarrow \text{M}$



## TENDÊNCIA À CORROSÃO

Dizer se é possível ocorrer a corrosão de cobre quando imerso numa solução 0,5M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , desaerada.

Reação anódica de interesse: oxidação de cobre

Determinação do potencial de equilíbrio de cobre nesse meio:

Aplicando a equação de Nernst:

reação de equilíbrio do eletrodo:  $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} + (RT/nF) \ln (a_{\text{Cu}^{+2}} / a_{\text{Cu}})$$

$$a_{\text{Cu}} = 1 \text{ (metal puro)}$$

$$R = 8,31 \text{ J}$$

$$T = 298 \text{ K} \quad n = 2 \quad F = 96500 \text{ C}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}} = 0,337 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0,16 \text{ V}$$

Reação catódica de interesse: se o meio é ácido, a possível reação catódica seria a redução do íon  $\text{H}^+$  segundo a reação de equilíbrio do eletrodo:  $2 \text{H}^+ + 2\text{e} \Rightarrow \text{H}_2$

Determinação do potencial de equilíbrio para essa reação catódica:

Aplicando a eq. de Nernst:

onde  $a_{H_2} \cong [H^+] = 1,0M$

$$a_{H_2} = 1.0 \text{ atm}$$

$$pH = - \log [H^+]$$

$$E_{H^+/H_2} = 0,0V$$

A fem da pilha de corrosão é dada por :

$$fem = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}.$$

$E = 0,0 - 0,17 = -0,17V \Rightarrow \text{fem} < 0$ , portanto o processo não é espontâneo e, **portanto não ocorrerá corrosão**. É necessário considerar a existência de outro oxidante no meio.

Caso a **fem seja positiva**, haverá a possibilidade do metal corroer, mas não se sabe com que velocidade, pois não estamos levando em conta parâmetros cinéticos. Desta forma, nestes casos, deve-se dizer que **o metal poderá corroer**.