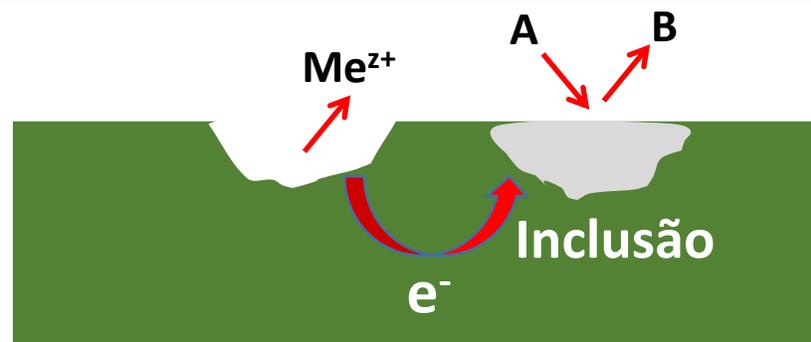


ORIGEM DAS CÉLULAS DE CORROSÃO

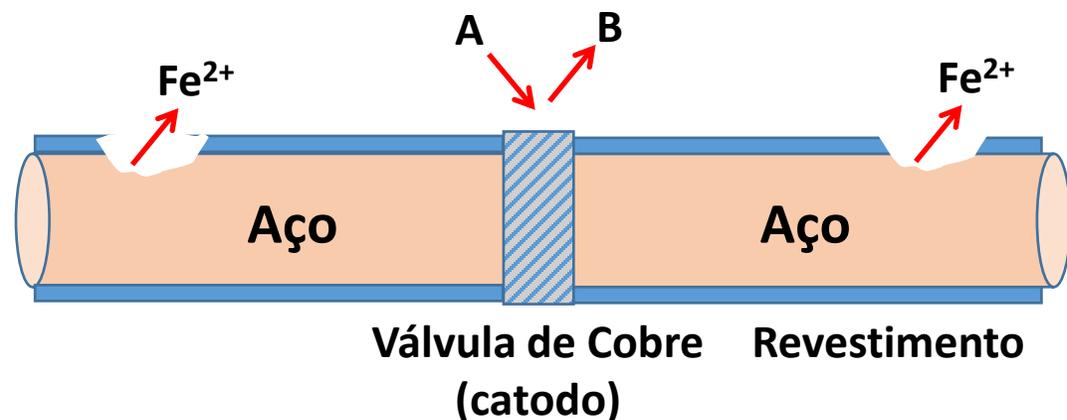
- **Heterogeneidades no eletrólito:**
 - Diferença de grau de aeração – principalmente associada a depósitos;
 - Diferença de composição;
 - Diferença de temperatura.
- **Heterogeneidades do metal:**
 - Presença de inclusões e intermetálicos;
 - Contornos de grão;
 - Discordâncias emergentes;
 - Fases distintas – material bifásico;
 - Tensões residuais ou aplicadas.
- **Falhas de projeto:**
 - Frestas;
 - Regiões estagnadas.
- **Acoplamento entre metais dissimilares.**
- **Presença de correntes elétricas dispersas no meio por fontes externas.**

CÉLULA DE AÇÃO LOCAL



- Situação mais comum – regiões anódicas e catódicas separadas por distâncias microscópicas;
- A inclusão pode ser o catodo ou o anodo.

CÉLULA DE LONGO ALCANCE



- Anodo e catodo estão separados por distâncias macroscópicas;
- Só podem ser formadas em eletrólitos de elevada condutividade.

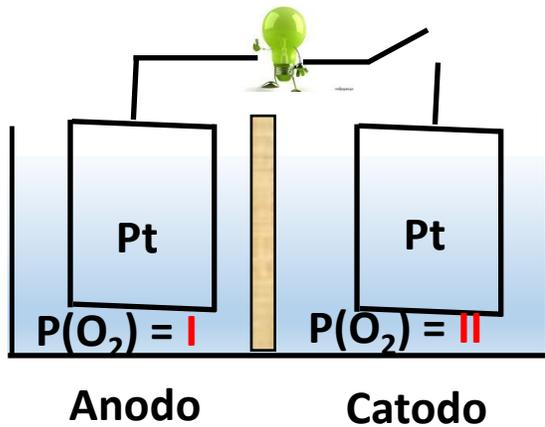
CÉLULAS OCLUSAS

- As condições nas quais são formadas são tais que durante o processo de corrosão a **composição da solução nas proximidades do anodo (anólito) é diferente daquela nas proximidades do catodo (católito)**;
- **Principais causas** para a formação:
 - Razões geométricas – formação de frestas;
 - Presença de depósitos superficiais;
 - Presença de camadas de produtos insolúveis;
 - Presença de defeitos ou trincas na superfície metálica.
- Geram um tipo de corrosão localizada;
- Mecanismo (meio neutro):
 - $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ou $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
 - $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$
- Na região oclusa os íons metálicos se acumulam podendo sofrer hidrólise:
 - $Me^{z+} + zH_2O \rightarrow Me(OH)_z + zH^+$
 - $Me^{z+} + \frac{z}{2} H_2O \rightarrow MeO_{z/2} + zH^+$
- Acidificação local do eletrólito e eventual migração de cloretos.

No início do processo as reações anódica e catódica ocorrem por todas as regiões.

CÉLULA OCLUSA DE AERAÇÃO DIFERENCIAL

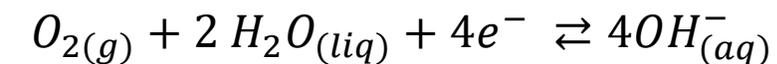
- O principal **reagente catódico é o oxigênio**;
- **Situação inicial**: reações de oxidação e de redução ocorrem com a mesma intensidade sobre toda a superfície;
- No interior da região oclusa o **oxigênio é consumido e não é repostado**;
- **Forma-se uma célula de aeração diferencial**:



$$fem = E_{e(II)} - E_{e(I)}$$

$$fem = 0,401 + \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(II)} \times a_{H_2O(II)}^2}{a_{OH(II)}^4} - \left(0,401 + \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(I)} \times a_{H_2O(I)}^2}{a_{OH(I)}^4} \right)$$

$$fem = \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(II)}}{P_{O_2(I)}} \quad P(O_{2(II)}) > P(O_{2(I)})$$



CATODO – eletrodo em contato com a solução com **maior pressão de O₂**.

CÉLULA OCLUSA DE AERAÇÃO DIFERENCIAL

- Na **ausência de oxigênio** na região oclusa:
 - O **interior** desta região se torna o **anodo**;
 - A região **exterior**, nas imediações, se torna o **catodo** (presença de oxigênio).
- **Acúmulo de íons metálicos** no interior da região oclusa – **excesso de cargas positivas**;
- **Migração de íons negativos** para o interior da região oclusa para neutralizar o excesso de cargas positivas:
 - **OH⁻**;
 - **Cl⁻** - presente na maioria dos meios naturais e com maior velocidade de difusão e de migração.
- Formação de cloreto metálico e hidrólise:



- **Acidificação da solução no interior da região oclusa** aumentando sua agressividade;
- **Ausência de oxigênio impede eventual repassivação** – metais que formam película de óxido;
- **Continuidade da corrosão** por ação de aeração diferencial e também do baixo pH;
- Formação de íons metálicos, migração de cloretos, hidrólise, mais acidificação \Rightarrow **processo autocatalítico**.