DEGRADAÇÃO E PROTEÇÃO DE MATERIAIS

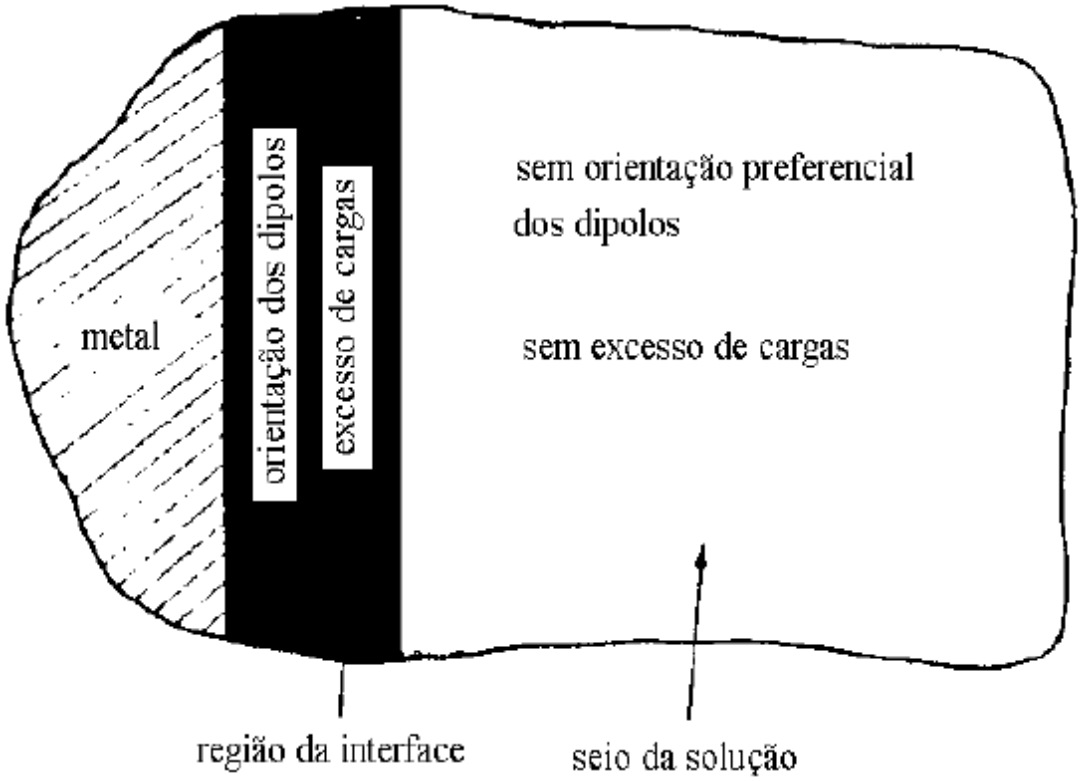
LOM 3006

Aspectos termodinâmicos e cinéticos da corrosão

Profa. Maria Ismenia Sodero
maria.ismenia@usp.br

Como se estabelece o equilíbrio entre o metal e a solução ?

A interface metal/solução é caracterizada pela anisotropia e existência de um campo elétrico e o arranjo das cargas e dos dipolos é chamado de **dupla camada elétrica.**



$$M^{z+} + ze \Leftrightarrow M$$

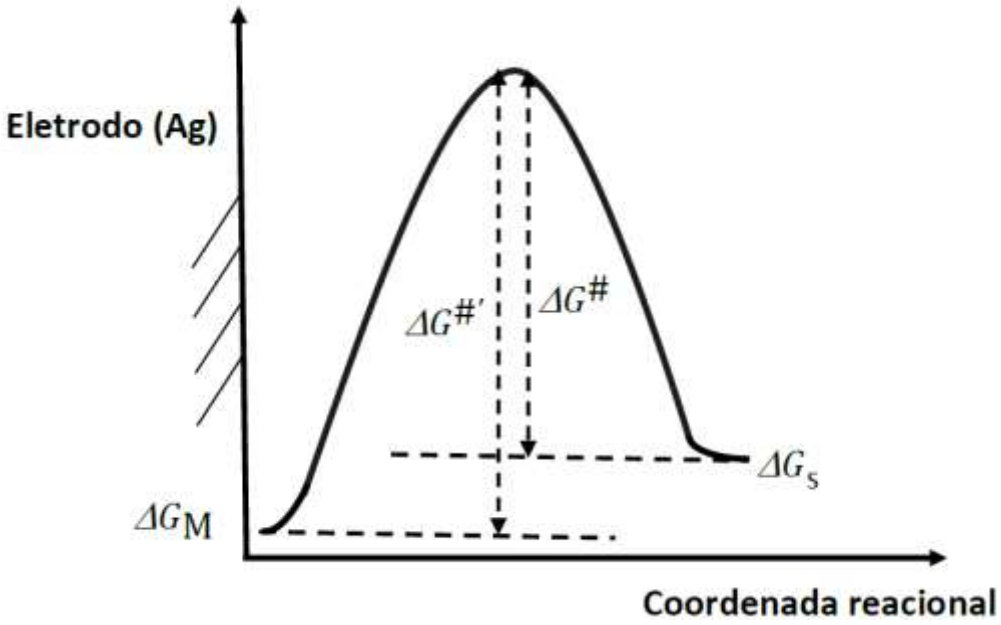
$$M^{z+}\,(\text{solução}) \Leftrightarrow M^{z+}\,(\text{metal})$$

Como G_M e G_S são diferentes, quando o metal é imerso na solução vai aparecer uma diferença de potencial através da interface para satisfazer as condições de equilíbrio

Fonte: Apostila de Degradação e Proteção de Materiais
Prof. Alain Robin

Como esta diferença de potencial aparece ?

$$\Delta G_M < \Delta G_S.$$



t=0:

admite-se que não existe acúmulo de cargas na interface metal/solução, não havendo, portanto, efeitos de natureza elétrica, mas apenas a possibilidade de ocorrência de reações químicas

IMERSÃO:

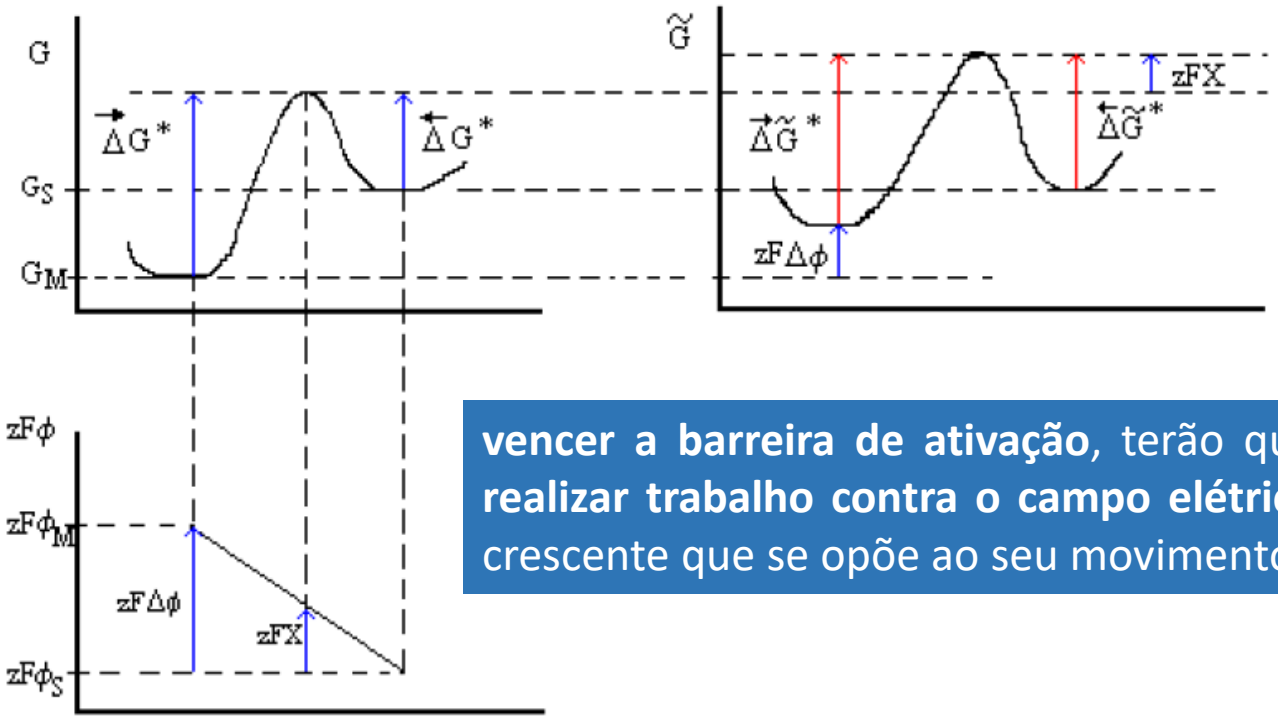
a partir do instante de imersão, **íons Ag+ tendem a deixar espontaneamente a solução passando para o Reticulado cristalino do metal**. Este movimento é favorecido pela diminuição da energia livre dos íons Ag+

O **eletrodo metálico** fica com **excesso de cargas positivas**, devido à incorporação de cátions ao seu reticulado, já **a solução eletrolítica** fica **com excesso de cargas negativas**, pela perda de cátions.

Natureza química – Natureza Elétrica

Como esta diferença de potencial aparece ?

$\tilde{G} = G + zF\phi$ onde ϕ representa o potencial elétrico.



vencer a barreira de ativação, terão que **realizar trabalho contra o campo elétrico** crescente que se opõe ao seu movimento.

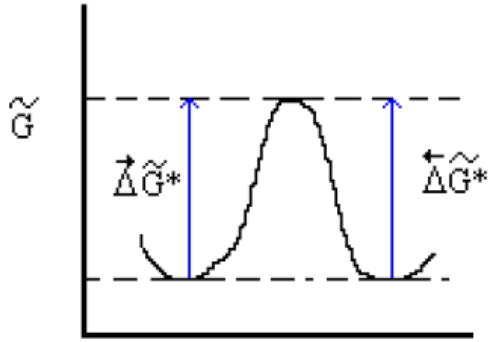
Perfis de energia-livre de Gibbs, da energia elétrica e da energia-livre eletroquímica (somatório).

O equilíbrio é então representado por:

$$\tilde{G}_M = \tilde{G}_S$$

ou seja $$G_M + zF\phi_M = G_S + zF\phi_S$$

o campo elétrico diminui a intensidade do processo inicialmente favorecido pela termodinâmica ao mesmo tempo que aumenta a intensidade do processo desfavorecido por esta, levando o sistema a uma **situação de equilíbrio dinâmico**



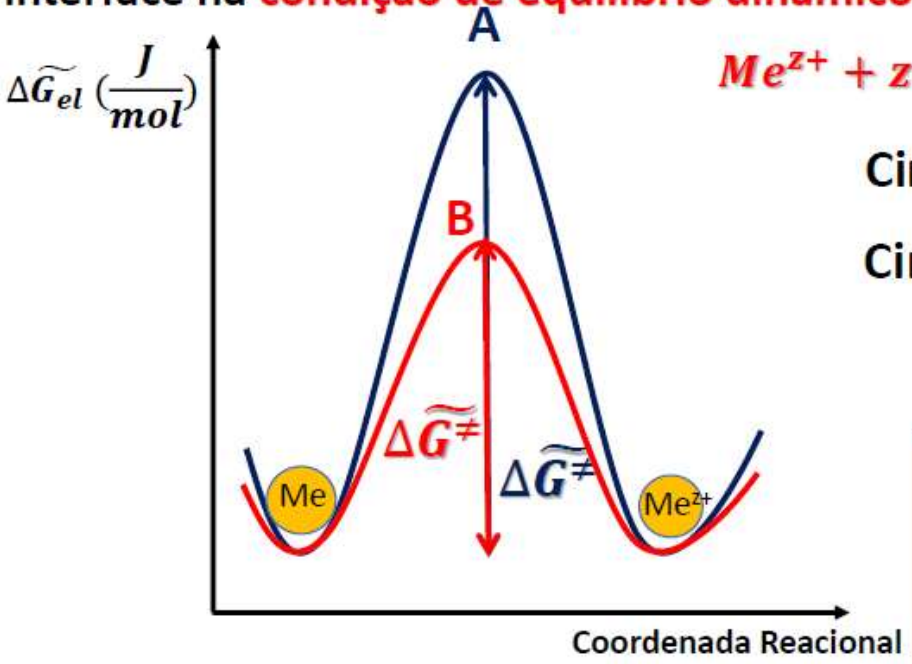
Perfil de energia-livre eletroquímica no equilíbrio

Fonte: Apostila de Degradação e Proteção de Materiais
Prof. Alain Robin

Fonte: *PQI-2110: QUÍMICA TECNOLÓGICA GERAL – Eletroquímica* - **Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo**

DENSIDADE DE CORRENTE

- ✓ Está relacionada à altura da barreira de energia de ativação $(\Delta G^{\neq})$ entre o estado final e inicial;
- ✓ Representa a velocidade com a qual as espécies passam de um lado para o outro da interface na condição de equilíbrio dinâmico.



$$Me^{z+} + ze^{-} \overset{i_o}{\leftrightarrow} Me \qquad i_o = i_{an} = -i_{cat}$$

Cinética de A (no equilíbrio) - $i_o(A)$

Cinética de B (no equilíbrio) - $i_o(B)$

$$\boxed{i_o(A) < i_o(B)}$$

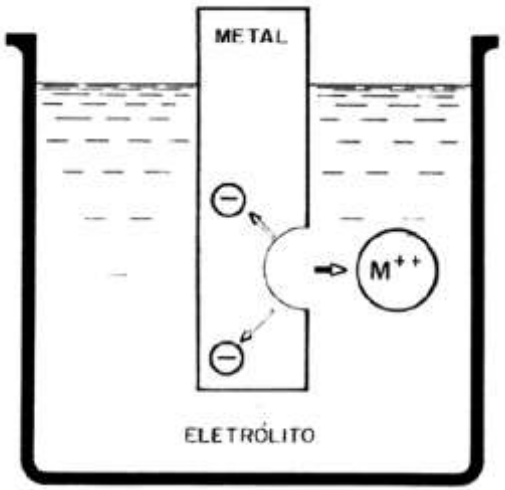
No equilíbrio – as espécies conseguem passar mais facilmente de um lado para o outro da interface (trocar cargas) quando a barreira de ativação é menor

Fonte: Material e-disciplina DISCIPLINA **PMT 2507**
Profa. *Neusa Alonso-Falleiros*

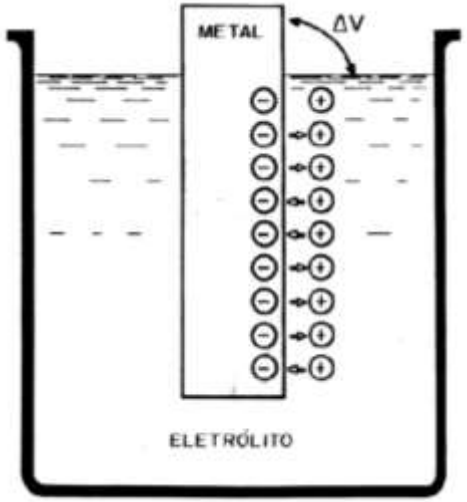
POTENCIAIS PADRÃO

Verificação de espontaneidade de reações redox global

ELETRODO = METAL + ELETRÓLITO



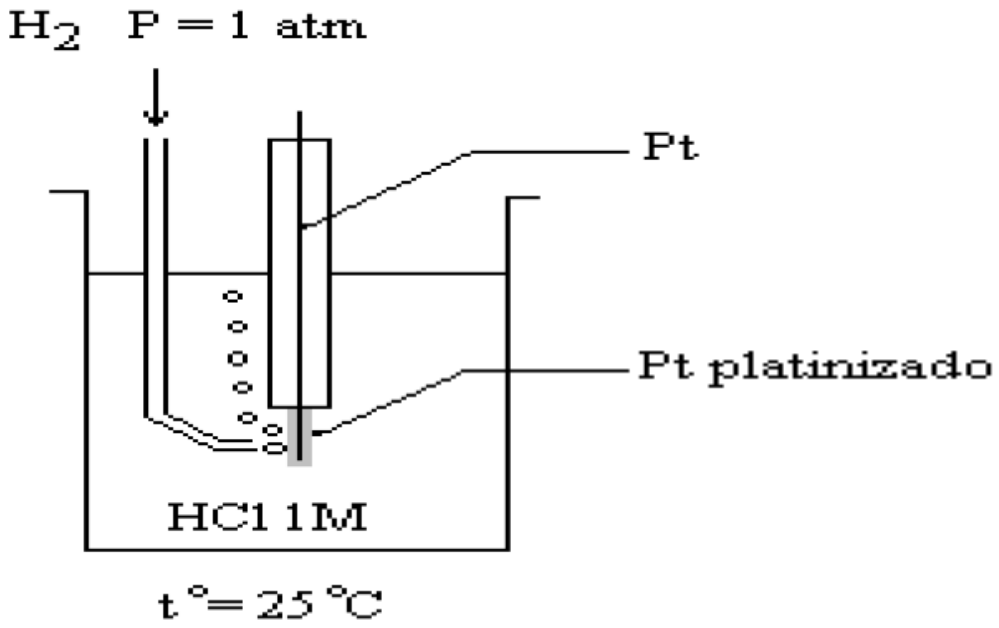
Condições de equilíbrio metal/eletrólito



Condições de equilíbrio metal/eletrólito

O ELETRODO DE HIDROGENIO
ENH

- O sistema usado universalmente como referência é o eletrodo normal de hidrogênio (ENH), cujo potencial foi fixado arbitrariamente em zero. Este eletrodo é constituído de um fio de platina imerso numa solução de HCl 1M perto do qual borbulha hidrogênio a uma pressão de 1 atm. O fio adsorve grande quantidade de hidrogênio e age como se fosse um eletrodo de hidrogênio.



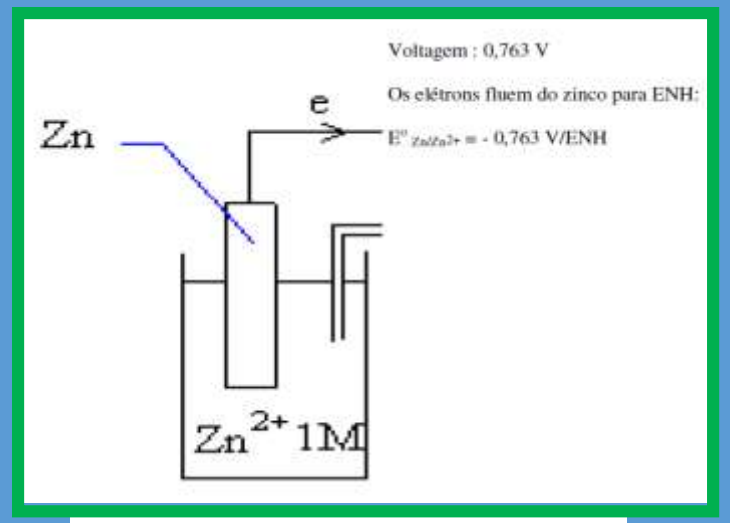
Half-Reaction	E^0_{red}
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.7996
$Al^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Al$	–1.706
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	1.68
$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$	1.3583
$Co^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Co$	–0.28
$Cr^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr$	–0.74
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0.522
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu$	0.3402
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe$	–0.409
$Fe^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Fe$	–0.036
$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$	0.0000...
$H_2O_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,OH^-$	0.88
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	1.776
$Hg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg$	0.851
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg$	0.7961
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	–2.924
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mg$	–2.375
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mn$	–1.04
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	–2.7109
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Ni$	–0.23
$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^-$	0.401
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	1.229
$O_3(g) + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2.07
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb$	–0.1263
$PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,H_2O$	1.467
$Pt^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pt$	1.2
$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Sn$	–0.1364
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn$	–0.7628

Potencial de Eletrodo Padrão em ordem alfabética

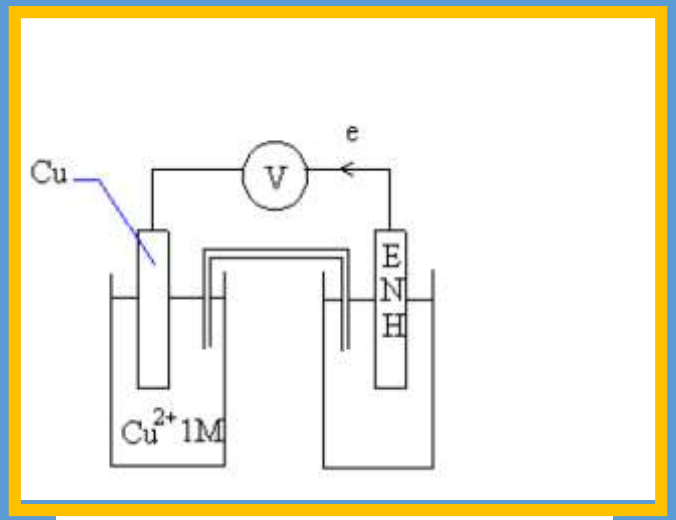
Half-Reaction	E^0_{red}
$O_3(g) + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	1.776
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	1.68
$PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,H_2O$	1.467
$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$	1.3583
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	1.229
$Pt^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pt$	1.2
$H_2O_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,OH^-$	0.88
$Hg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg$	0.851
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.7996
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg$	0.7961
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0.522
$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^-$	0.401
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu$	0.3402
$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$	0.0000...
$Fe^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Fe$	–0.036
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb$	–0.1263
$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Sn$	–0.1364
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Ni$	–0.23
$Co^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Co$	–0.28
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe$	–0.409
$Cr^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr$	–0.74
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn$	–0.7628
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mn$	–1.04
$Al^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Al$	–1.706
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mg$	–2.375
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	–2.7109
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	–2.924

Potencial de Eletrodo Padrão em ordem decrescente de potencial

Fonte: Corrosion Engineering Principles and Practice Pierre R. Roberge, Ph.D.



Os e fluem do Zinco para o ENH



Os e fluem do ENH para o Cobre

Half-Reaction	E^0_{red}
$O_3(g) + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	1.776
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	1.68
$PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,H_2O$	1.467
$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$	1.3583
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	1.229
$Pt^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pt$	1.2
$H_2O_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,OH^-$	0.88
$Hg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg$	0.851
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.7996
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg$	0.7961
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0.522
$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^-$	0.401
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu$	0.3402
$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$	0.0000...
$Fe^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Fe$	–0.036
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb$	–0.1263
$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Sn$	–0.1364
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Ni$	–0.23
$Co^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Co$	–0.28
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe$	–0.409
$Cr^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr$	–0.74
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn$	–0.7628
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mn$	–1.04
$Al^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Al$	–1.706
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mg$	–2.375
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	–2.7109
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	–2.924

Comportamento catódico
REDUÇÃO

Comportamento anódico
OXIDAÇÃO

Potencial de Eletrodo Padrão em ordem decrescente de potencial

Fonte: Corrosion Engineering Principles and Practice Pierre R. Roberge, Ph.D.

PREVISÃO DAS REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

Exemplo – Sentido da reação espontânea

TABELA 3.7 POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO

Metal	Reação no Eletrodo				Potencial (volt)
Lítio	Li	→	Li^+	+e	+3,05
Potássio	K	→	K^+	+e	+2,93
Cálcio	Ca	→	Ca^{2+}	+2e	+2,87
Sódio	Na	→	Na^+	+e	+2,71
Magnésio	Mg	→	Mg^{2+}	+2e	+2,37
Berílio	Be	→	Be^{2+}	+2e	+1,85
Urânio	U	→	U^{3+}	+3e	+1,80
Alumínio	Al	→	Al^{3+}	+3e	+1,66
Titânio	Ti	→	Ti^{3+}	+3e	+1,63
Zircônio	Zr	→	Zr^{4+}	+4e	+1,53
Manganês	Mn	→	Mn^{2+}	+2e	+1,18
Zinco	Zn	→	Zn^{2+}	+2e	+0,763
Cromo	Cr	→	Cr^{3+}	+3e	+0,74
Ferro	Fe	→	Fe^{2+}	+2e	+0,440
Cádmio	Cd	→	Cd^{2+}	+2e	+0,403
Cobalto	Co	→	Co^{2+}	+2e	+0,277
Níquel	Ni	→	Ni^{2+}	+ 2e	+0,250
Molibdênio	Mo	→	Mo^{3+}	+3e	+0,2
Estanho	Sn	→	Sn^{2+}	+2e	+0,136
Chumbo	Pb	→	Pb^{2+}	+2e	+0,126
Hidrogênio	H_2	→	$2H^+$	+2e	0,000
Cobre	Cu	→	Cu^{2+}	+2e	−0,337
Mercúrio	2Hg	→	Hg_2^{2+}	+2e	−0,789
Prata	Ag	→	Ag+	+e	−0,800
Platina	Pt	→	Pt^{2+}	+2e	−1,2
Ouro	Au	→	Au^{3+}	+3e	−1,50

$$Fe + Zn^{2+} \underset{\leftarrow 2}{\overset{\rightarrow 1}{\rightleftharpoons}} Fe^{2-} + Zn$$

Sentido 1

$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$ (potencial oxidação = +0,440V)

$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn$

(potencial redução = -0,763V)

Soma dos potenciais = -0,323V - não é espontânea

Sentido da reação é o 2:

$Fe^{2+} + Zn \longrightarrow Fe + Zn^{2+}$

PREVISÃO DAS REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO
Qualitativa

- Quanto mais elevada a posição do metal na tabela de potenciais de oxidação, maior sua tendência a ser oxidado;
- Metais da parte inferior (abaixo do Hidrogênio) são menos ativos e mais estáveis, seus íons são facilmente reduzidos ao estado elementar;
- A forma oxidada do eletrodo que ocupe posição inferior na tabela pode oxidar a forma reduzida do eletrodo que ocupe posição superior
- Quanto mais afastadas estiverem as formas oxidadas e reduzidas, maior a probabilidade de a reação entre elas se processar.
- O potencial de um eletrodo M, corresponde a diferença de potencial da pilha eletroquímica constituiída por esse eletrodo M e o eletrodo padrão de hidrogênio;

LIMITAÇÕES

Limitações do uso da série de potenciais-padrão para prever reações de corrosão de metais:

- não dá informações sobre a cinética das reações.
- os potenciais-padrão dos sistemas M/Mz+ são válidos para metais puros.
- quando as concentrações das espécies eletroativas são diferentes de 1M, deve-se usar a lei de Nernst para determinar os potenciais de equilíbrio.
- as concentrações das espécies envolvidas nas reações podem variar em função do tempo, o que pode mudar a posição relativa dos potenciais de equilíbrio dos diferentes sistemas redox.

EQUAÇÃO DE NERNST

PARA DETERMINAÇÃO DE POTENCIAIS DIFERENTES DOS APRESENTADOS NA TABELA DE POTENCIAIS.

$$E = E^0 - \frac{8{,}314\ x\ 298}{n96500}\ 2{,}303\ \log\frac{a_{estado\ reduzido}}{a_{estado\ oxidado}}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ \ln\frac{a_{estado\ reduzido}}{a_{estado\ oxidado}}$$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{n}\ \log\frac{a_{estado\ reduzido}}{a_{estado\ oxidado}}$$

E= potencial observado
E^0 = potencial padrão
R= constante dos gases perfeitos
T= temperatura e Kelvin
N = numero de elétrons envolvidos
F= constante de Faraday
$a_{estado\ reduzido}$ = atividade do estado reduzido da espécie

$a_{estado\ oxidado}$ = atividade do estado oxidadado da espécie

Exemplo:
Qual o potencial do eletrodo cobre imerso em solução 0,001M de Cu^{2+}?

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{n}\ log\ \frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{+2}}}$$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0591}{n}\ log\ \frac{1}{0{,}01}$$

E=+0,277V

Obs: para soluções diluídas atividade é praticamente igual à concentração em molaridade.
para metal puro, no estado sólido, a atividade é unitária