



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

**LEC - Laboratório de Eletroquímica e Corrosão**

**PQI 5760 – Corrosão na Indústria Química:  
Mecanismos e Prevenção**

**1ª. aula**

**Ministrado por: Idalina Vieira Aoki**

# 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:

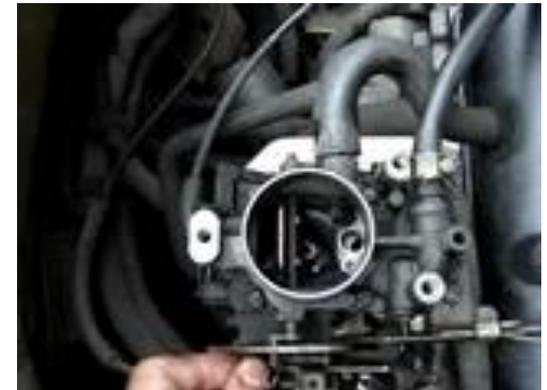
- ✓ Injúrias pessoais ou perda de vidas
- ✓ Acidentes e/ou paradas não programadas
- ✓ Contaminação ambiental



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



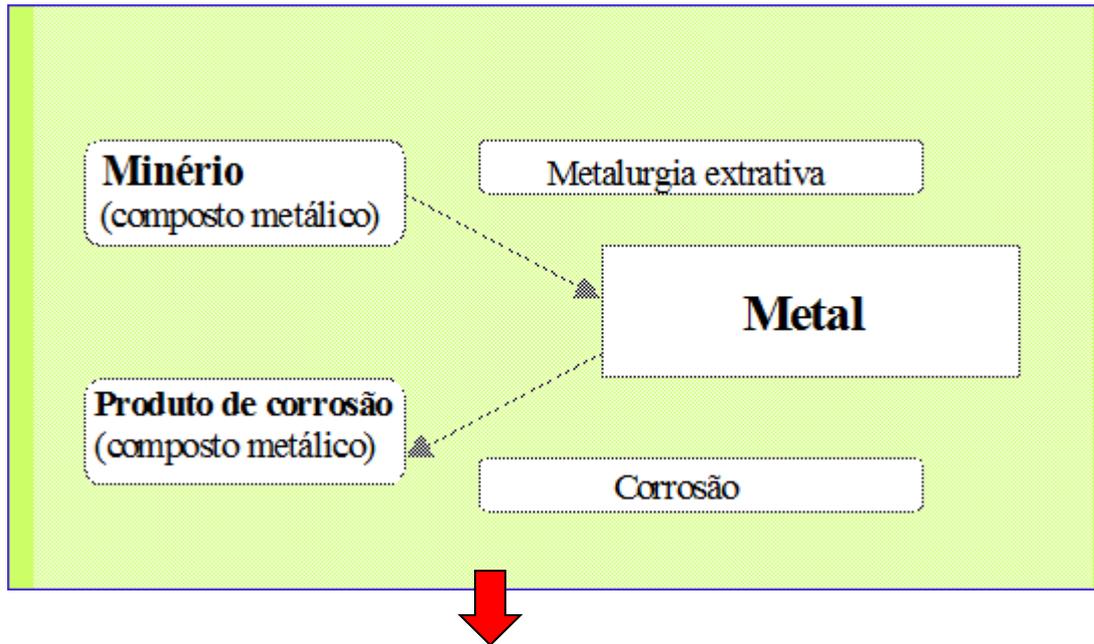
Válvula que parou de funcionar pelo seu bloqueio por produtos de corrosão



Defeito em válvula de retenção que provocou o acidente em Bhopal, India, permitindo a mistura de água com **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**
- ❖ **técniológica**
- ❖ **conservação de reservas minerais**

## IMPORTÂNCIA SOCIAL

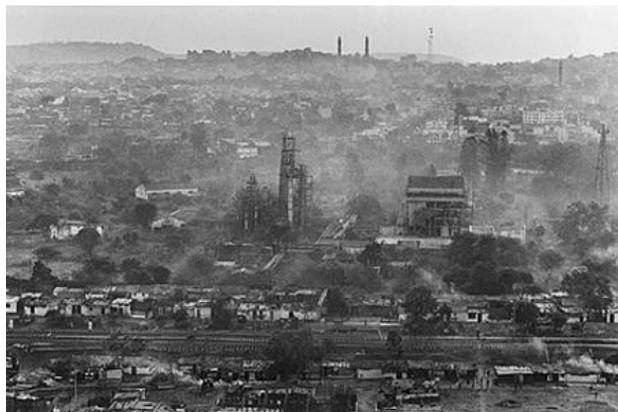
- ✓ **Aspectos de saúde**
- ✓ **Aspectos de segurança**
- ✓ **Aspectos tecnológicos**
- ✓ **Aspectos ambientais**



# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA SOCIAL

## Aspectos de segurança

Falhas por corrosão podem provocar acidentes graves



Na noite de 2 para 3 de Dezembro de 1984, na fábrica da **Union Carbide em Bhopal, na Índia**, entrou, inadvertidamente, água num tanque contendo 40 toneladas de MIC, tendo ocasionado uma ascensão rápida da pressão e da temperatura. O calor gerado pela reacção, pela presença de concentrações mais altas do que a normais do clorofórmio e pela **presença de um catalisador de ferro produzido pela corrosão da parede do tanque de aço inoxidável** deu origem a uma reacção de tal modo elevada que os gases não puderam ser contidos pelos sistemas de segurança. Como consequência, o MIC e outros produtos da reacção escaparam-se para as Áreas vizinhas. **Estima-se que neste acidente tenham morrido 3000 pessoas**, muitas delas na sua própria cama ou a caminho do hospital, e ficado feridas entre 200.000 a 600.000. A fábrica foi fechada após o acidente.

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA SOCIAL

## Aspectos de segurança

Falhas por corrosão podem provocar acidentes graves

Canos de água e esgoto e uma enorme quantidade de cabos de eletricidade e telecomunicações mantêm uma cidade moderna em plena atividade. Tomamos isso como normal até o dia em que algo sai errado. **Em 22 de abril de 1992, a cidade de Guadalajara, no México**, foi surpreendida por 17 explosões subterrâneas. O acidente destruiu diversas quadras e causou a morte de centenas de pessoas. Uma década depois, modernos programas de computação revelam o que realmente aconteceu naquele dia fatídico. Acidentes não acontecem por acaso. Eles são o resultado de uma sucessão de eventos críticos. O programa desvenda as ações fatais que levaram à catástrofe. No total o acidente causou a **morte de 211 pessoas e deixou 1.400 feridos**. A destruição atingiu uma área de 13 quilômetros, causando a destruição de 1.120 residências e 450 estabelecimentos comerciais. Cerca de 15 mil pessoas ficaram desabrigadas.

**Morreram 211 pessoas em Guadalajara , México (abril de 1992)**



Pites numa tubulação de água de aço galvanizado que contribuíram para a corrosão erosão e conseqüente vazamento na tubulação de gasolina que adentrou a tubulação do sistema de esgotos da cidade

# 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

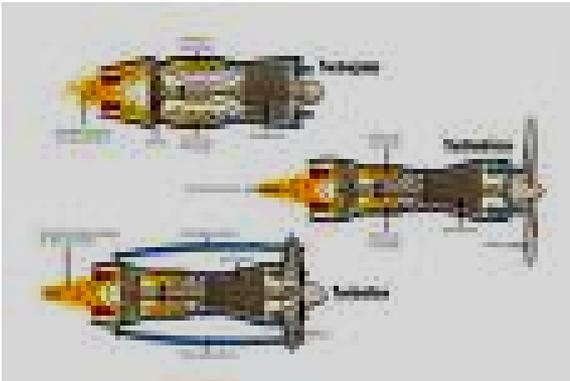
O número oficial de mortos é de 93, porém algumas fontes citam um número extra oficial superior a 500 vítimas fatais (baseado no número de alunos que deixou de comparecer à escola e a morte de famílias inteiras sem que ninguém reclamasse os corpos), dezenas de feridos e a destruição parcial da vila.

**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

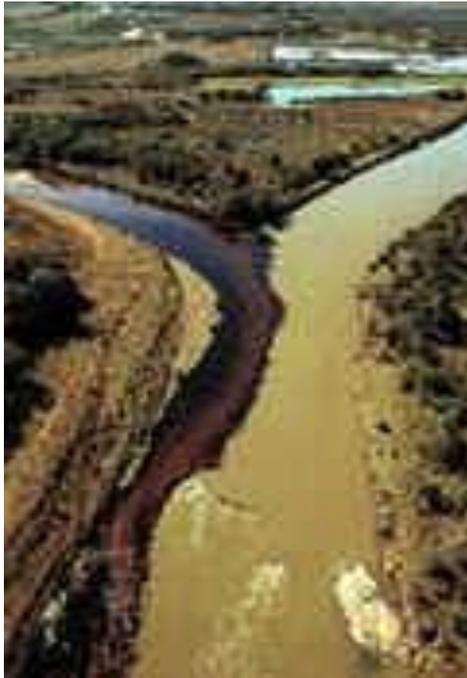


A primeira turbina a gás auto-propelida, entretanto, foi construída em 1903 pelo engenheiro norueguês [Egidius Elling](#). As primeiras patentes para a 'propulsão' a jato foram encaminhadas em 1917. **Limitações do desenho e dos meios técnicos de engenharia e metalurgia (ligas resistentes a altas temperaturas)** 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



14/09/2021

REUTILIZAÇÃO DE MATERIAIS;

AÇO: 30 A 40 %

ALUMÍNIO: 97,3 % das latas são recicladas no Brasil, um dos maiores índices no âmbito mundial)



# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA

## Corrosão no cotidiano das cidades e cidadãos

### Corrosão e falhas em eletrodomésticos



Reparo em adutora de água

14/09/2021



Corrosão em máquina de lavar roupas

Idalina Vieira Aoki



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” Fontana

- 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 e de inibidores não existiriam

# CORROSÃO: IMPORTÂNCIA

## IMPORTÂNCIA ECONÔMICA

### CUSTOS ADVINDOS DE CORROSÃO

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

De 1 a 5% do PIB

EUA – Relatório IMPACT- NACE - 03,4% PIB (2016)

–Inglaterra – 3,5% PIB (1975)

**Brasil – estima-se em 3,5% PIB -**

- Cerca de 35% 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 de espessura de paredes de tubulações e tanques** 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.

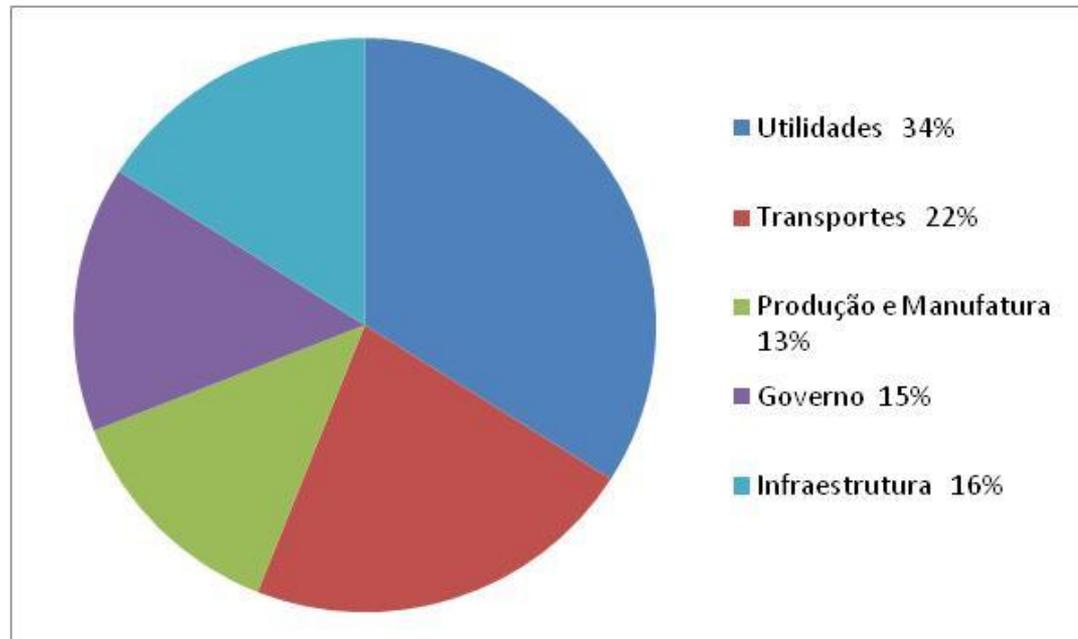
**Custos diretos:** aquisição de novo rotor e a mão de obra para a troca (de menor valor)

**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

## 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°C)

# CORROSÃO: CLASSIFICAÇÃO

## Corrosão generalizada

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

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

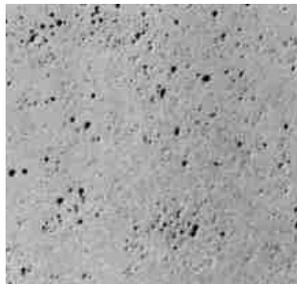
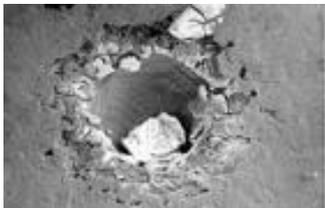
$$Perda \text{ espessura} = PE = \frac{\text{perda massa}}{\text{massa específica}} = \frac{v_{corr}}{\rho} \equiv \frac{[ML^2\theta^{-1}]}{ML^3} = \frac{L}{\theta}$$



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 Cástica</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 atmosférica



**FIGURE 12.5** Detail of bronze sculpture with a streaky patina before (left) and after restoration (right). (Reproduced with permission from J. Gullman and M. Törnblom, *Bronze Sculpture. Its Making and Unmaking*, The Central Board of National Antiquities, Stockholm, Sweden, 1994, Figure 1.)

Escultura de bronze com pátina mal formada (à esquerda) e após restauração (à direita) - Suécia

## Exemplos de Corrosão galvânica



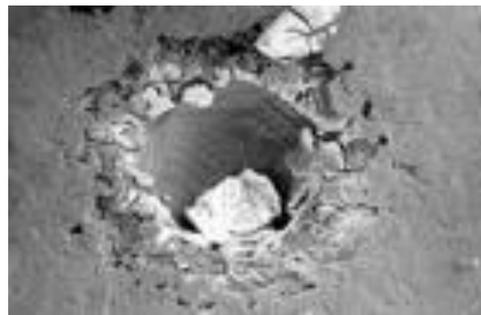
Montagem com  
contato entre cobre e  
aço zincado

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



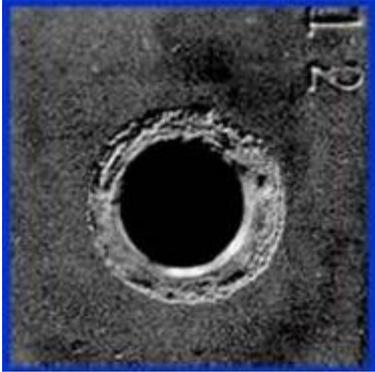
Ataque localizado por pites em máquina de papel, em aço inoxidável 316L.

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

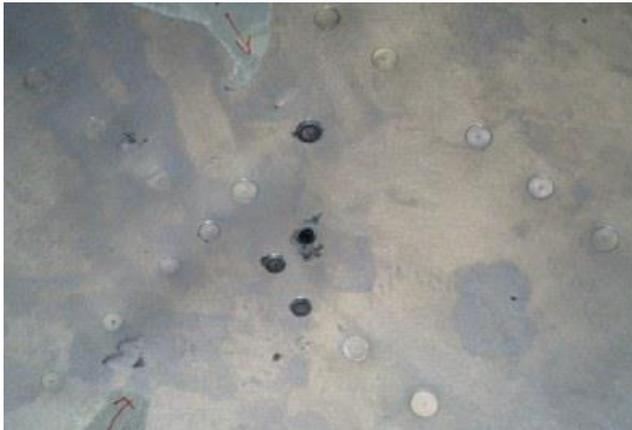
# Exemplos de Corrosão em frestas



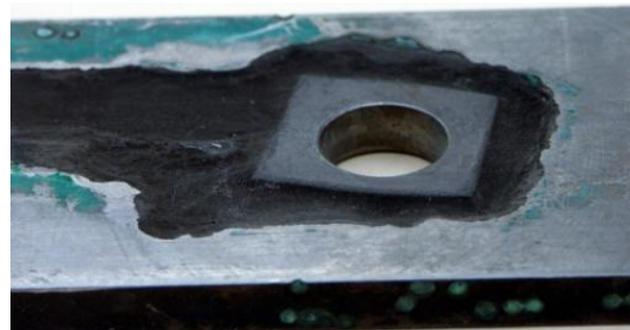
Frestas em aço inox 304 – meio com cloretos



Fresta formada entre duas paredes metálicas em contato

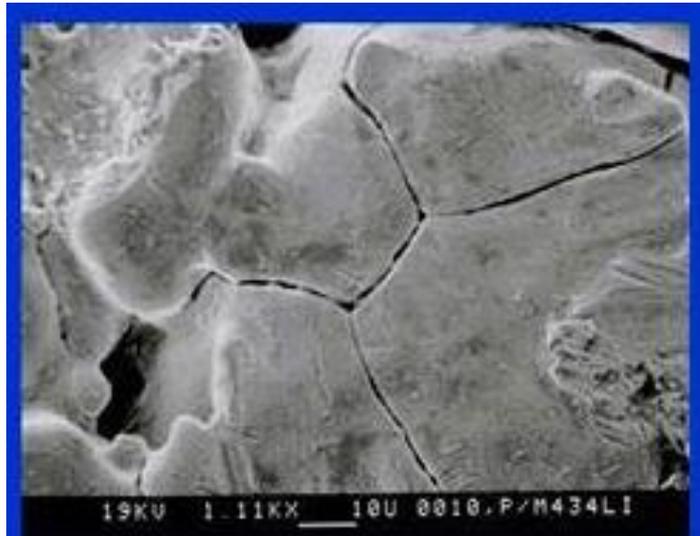


Frestas sob rebites - aeronave - Al

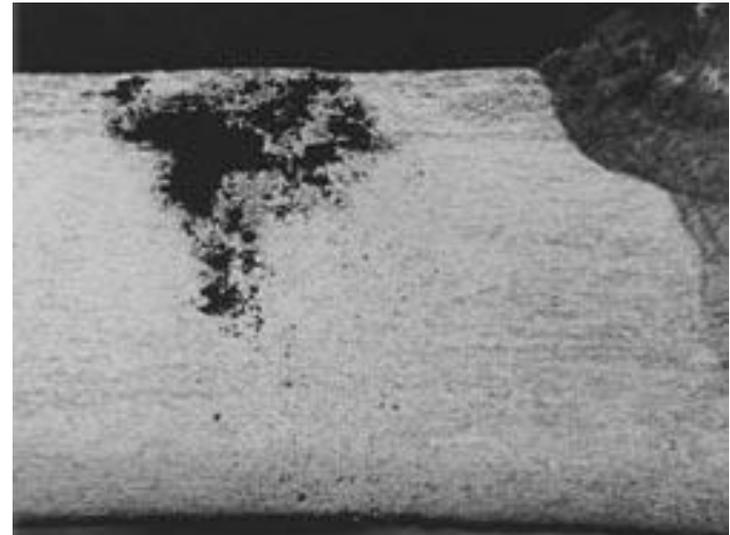


Fresta em Monel em água do mar

## Exemplo de Corrosão intergranular



Ataque em aço inox  
próximo a região  
sensitizada durante  
soldagem

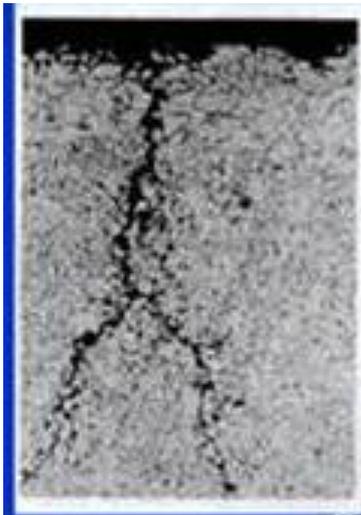


Em aço inox 304 em meio de  
 $\text{HNO}_3$  – próximo a uma solda

## Exemplos de Corrosão associada à solicitações mecânicas



Trinca transgranular em latão – **corrosão sob fadiga**



Trinca intergranular em aço carbono – **Corrosão sob tensão fraturante**

# **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 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 entre regiões diferentes do metal (**isso faz a diferença entre reações químicas e eletroquímicas**)

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 pois os óxidos de metais de transição são condutores iônicos e condutores eletrônicos (semicondutores)

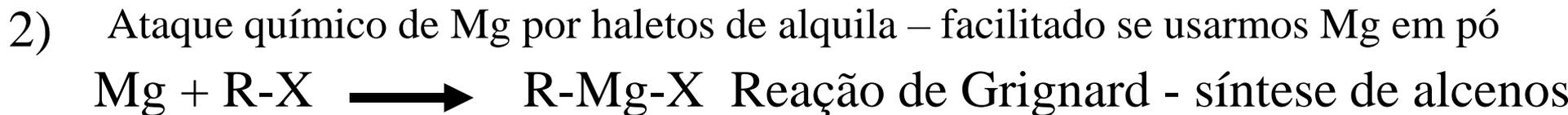
A corrosão química também pode ser interpretada como a deterioração de polímeros (plásticos, borrachas e materiais compostos), sujeitos à ação de solventes orgânicos e/ou oxidantes enérgicos. O mesmo processo de deterioração pode ocorrer com materiais cerâmicos quando atacados por soluções concentradas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

# CORROSÃO POR MECANISMO QUÍMICO

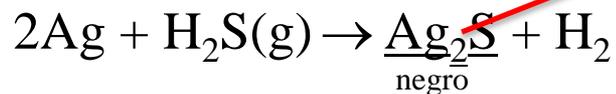
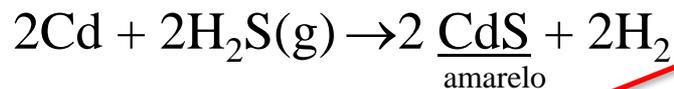
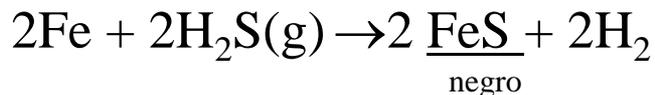
Exemplos:



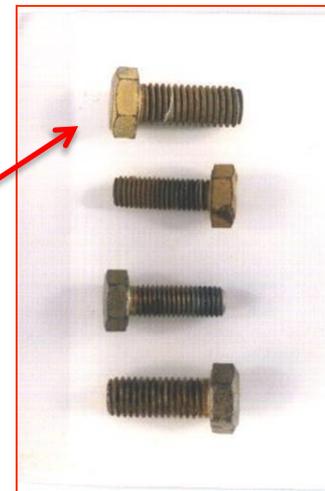
Nunca usar Ni puro para construir chaminés de fornalhas!!!



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

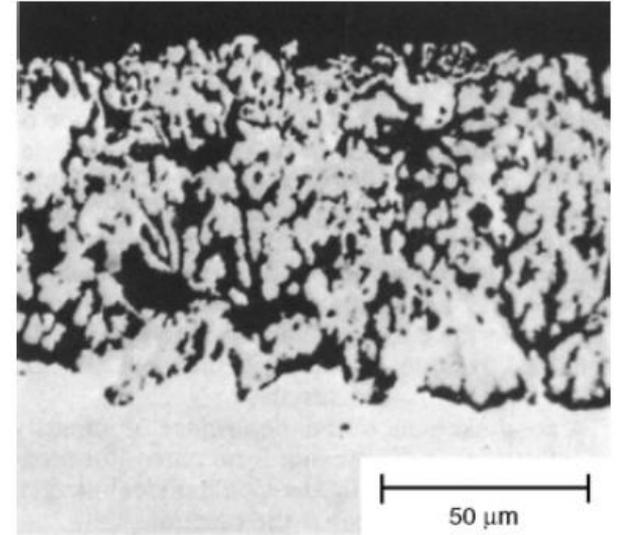
Também conhecido por **ataque metalúrgico**

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.



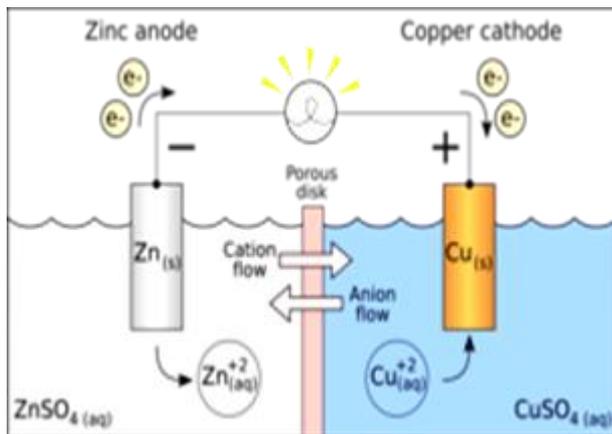
Seção transversal polida de aço inox 316L exposta por 2300h à liga Pb-17% Li fundida

# 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

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

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

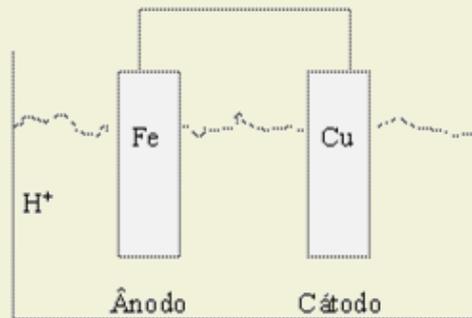
Corrosão da chapa de aço

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

Reação catódica:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Redução do cátion  $\text{H}^+$  sobre o cátodo  
(chapa de cobre)

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



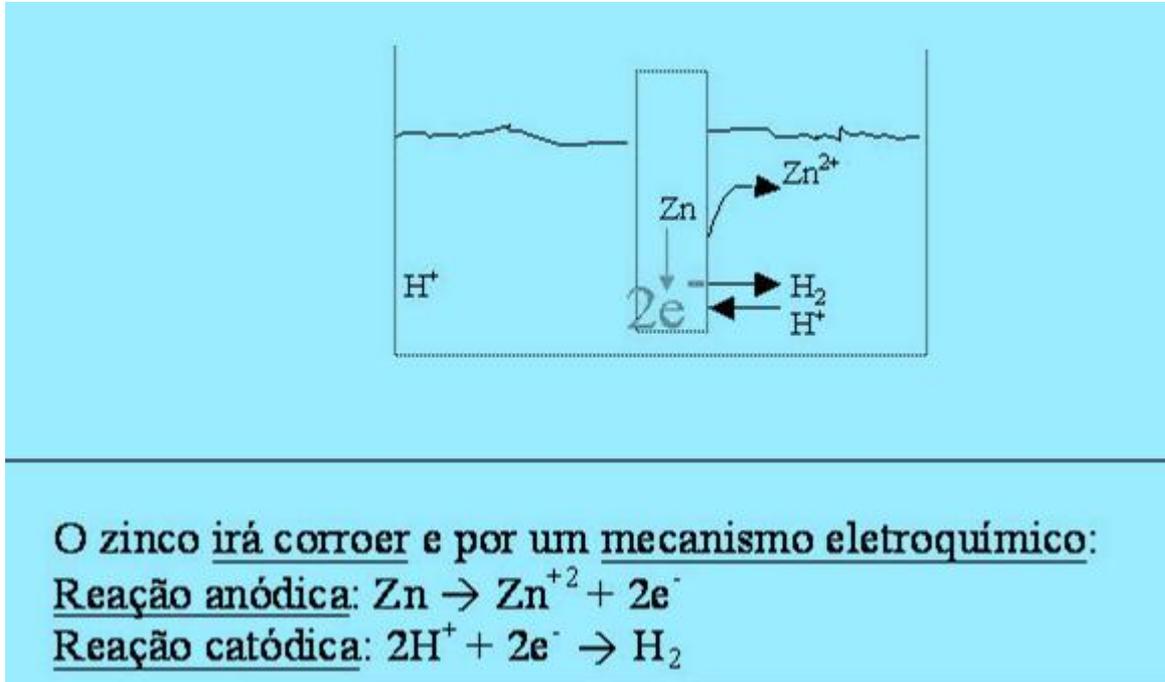
$$E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0,34\text{V}(\text{catodo})$$

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

$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.0\text{V}$$

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

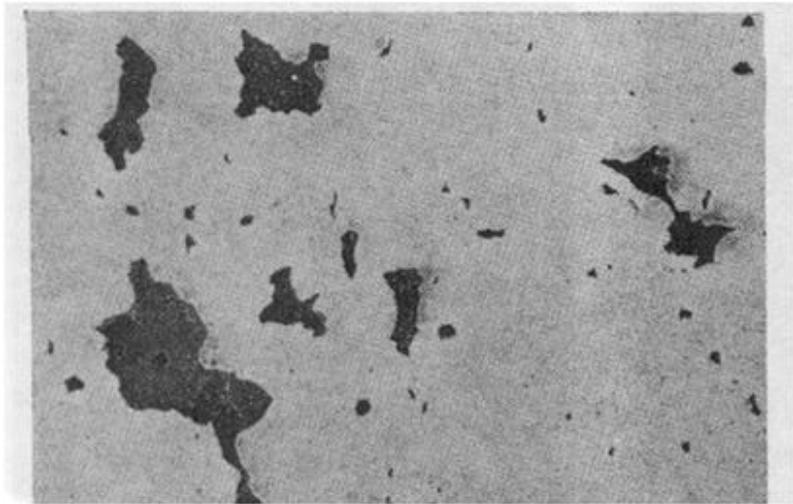
**Situação real:** Quando se tem apenas um metal imerso num meio agressivo



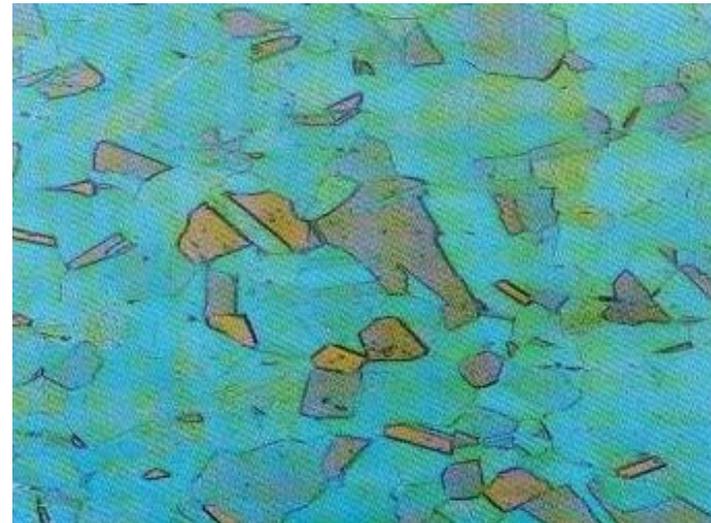
Onde estão as regiões anódicas e catódicas sobre a superfície aparentemente homogênea do metal?

# 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



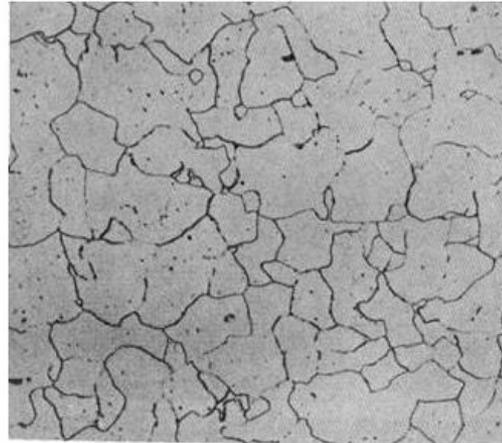
Microestrutura de aço inoxidável austenítico

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

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

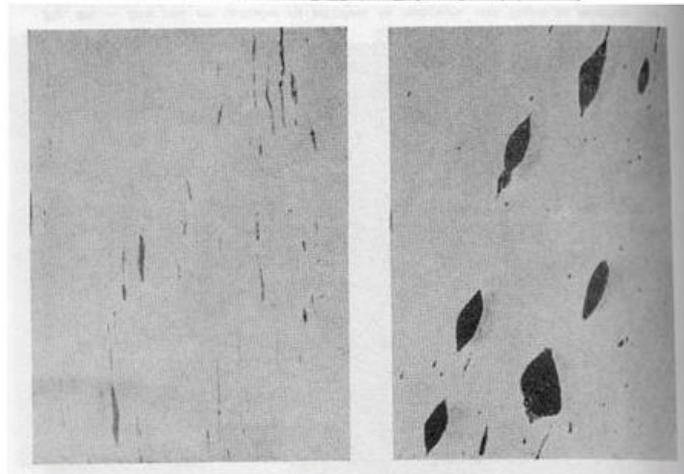
Presença de heterogeneidades da microestrutura

Contornos  
de grãos



-Regiões de  
deformação  
mecânica

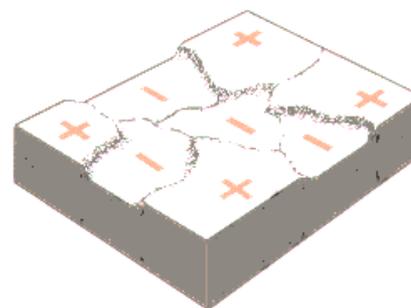
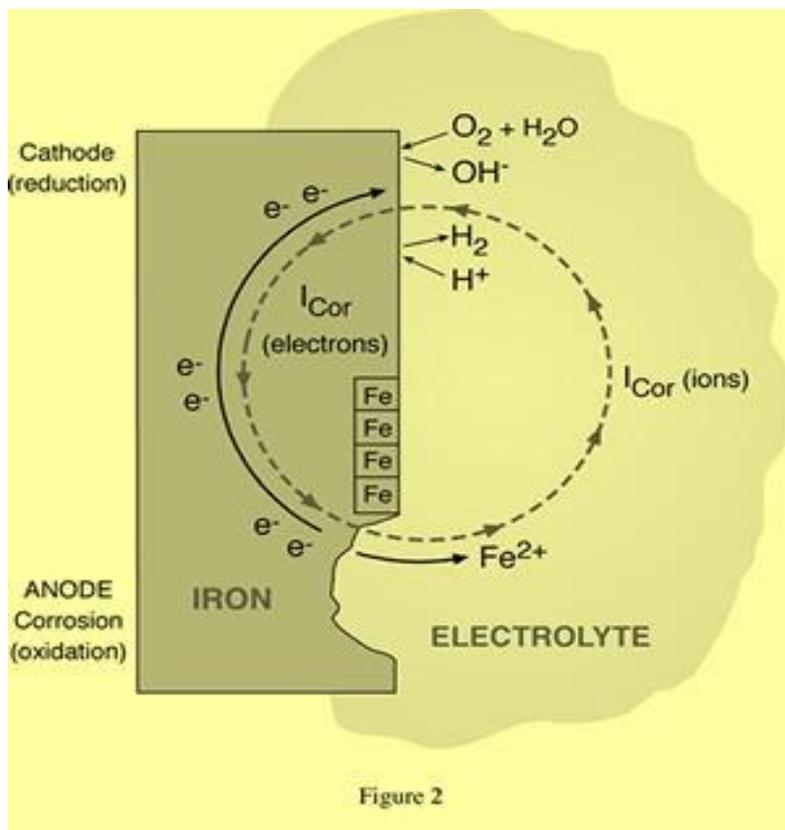
Inclusões  
de MnS



- Regiões de  
alteração de  
microestrutura -  
soldas

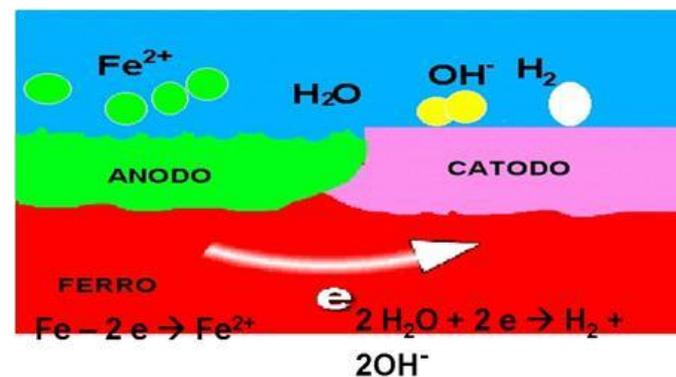
# Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

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

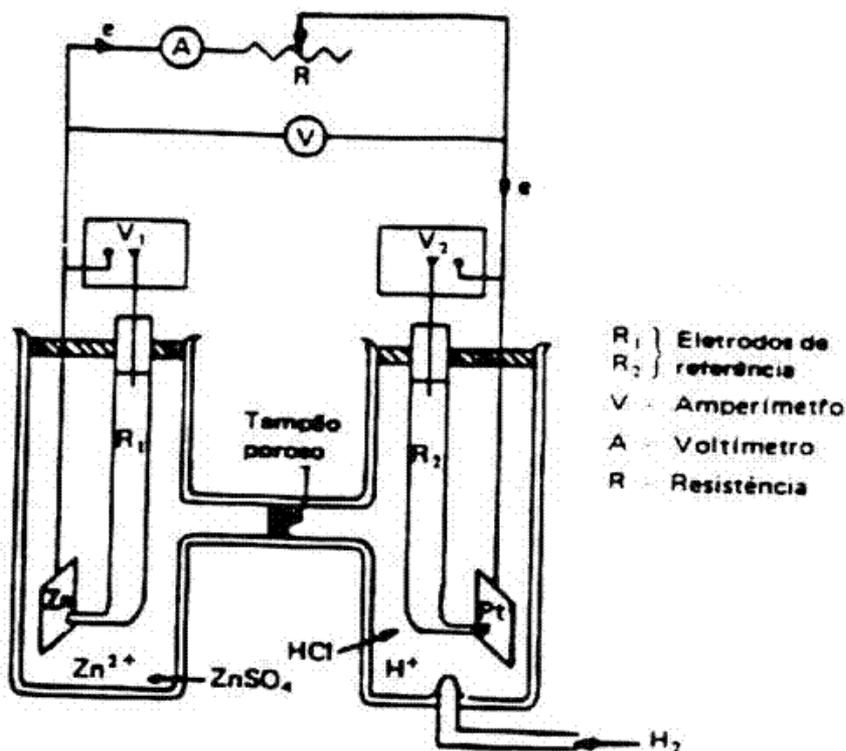
Os **contornos de grão** normalmente são áreas anódicas na microestrutura de metais- são o “**calcanhar de Aquiles**” dos metais



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

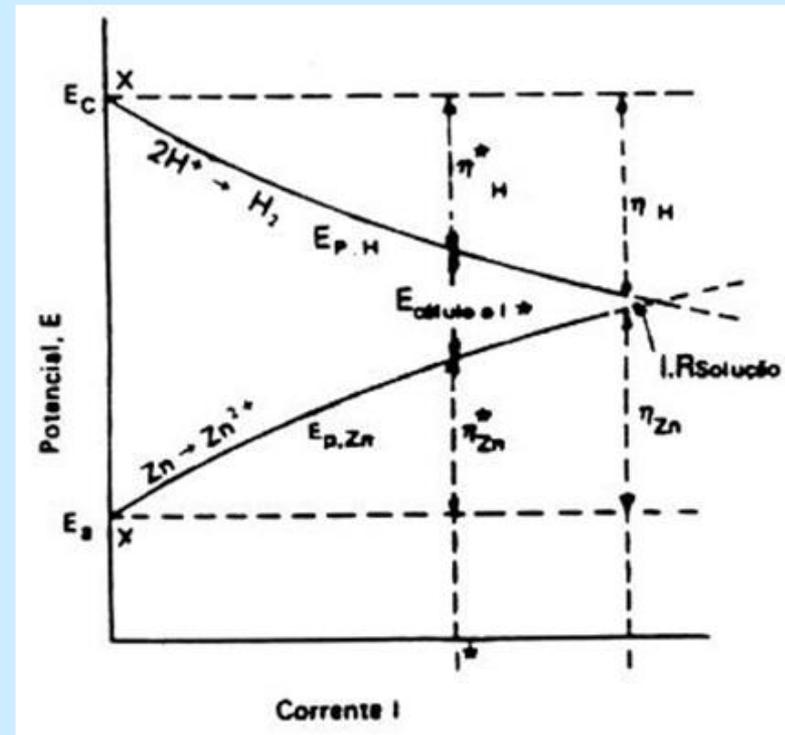
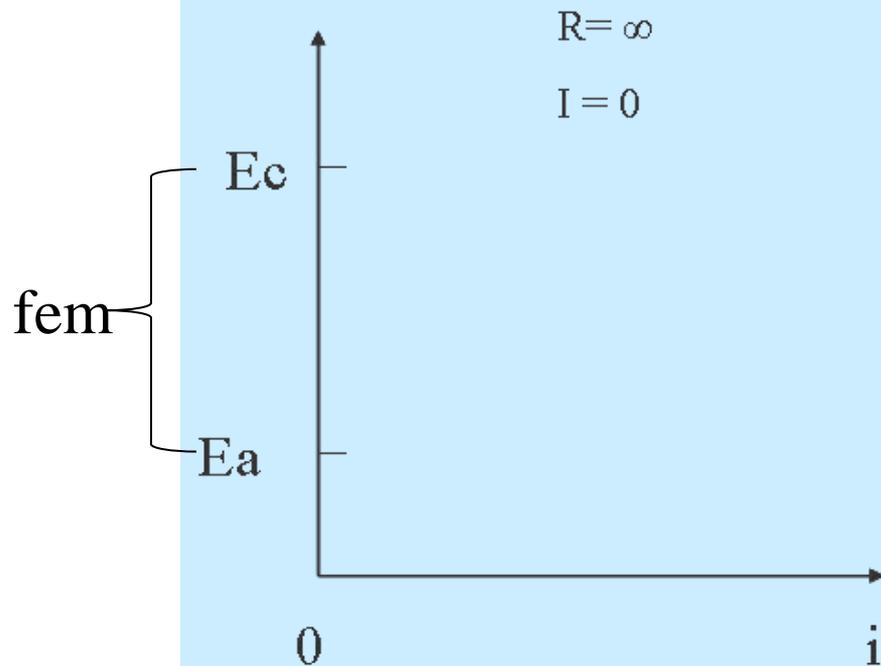


Se fóssemos construir a pilha de corrosão do zinco em água acidulada, no laboratório

# Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

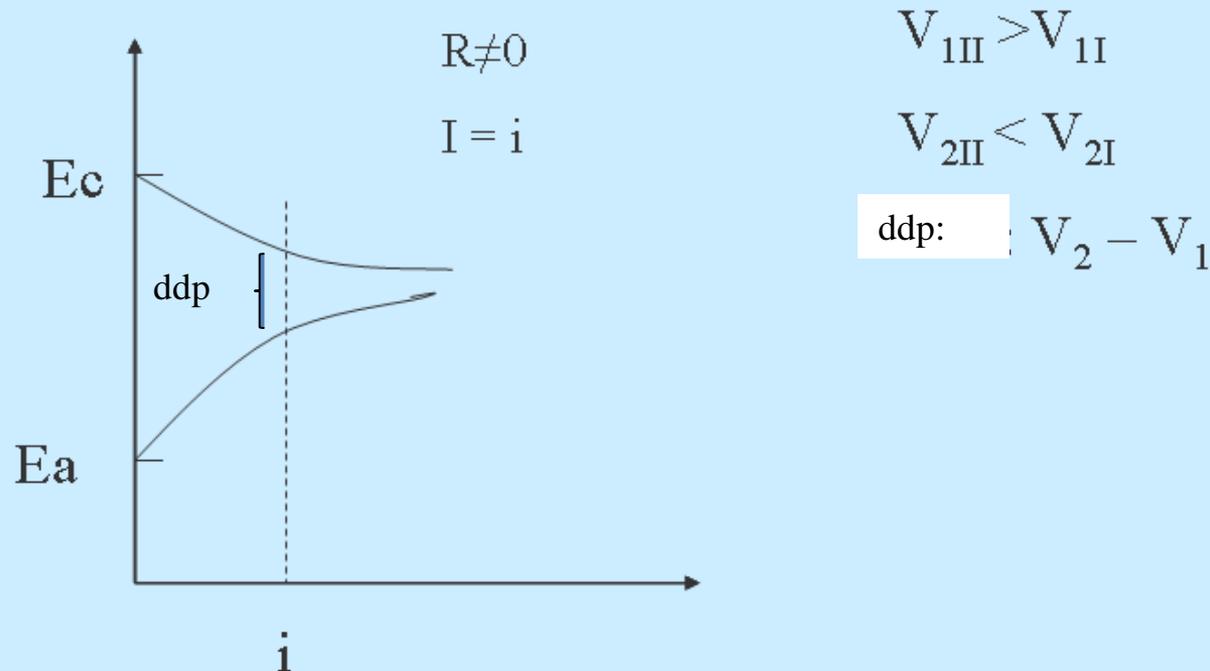
**Situação 1.** Se a resistência  $R$ , colocada no circuito for elevada, não permitindo o fluxo de elétrons (corrente) tem-se:

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



# Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

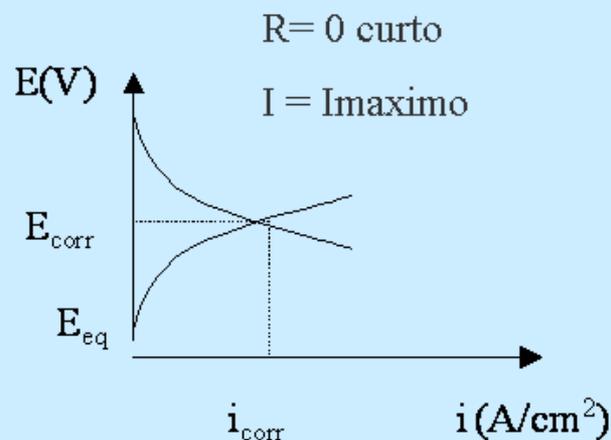
**Situação 2.** A resistência do circuito é diminuída, permitindo-se a transferência de carga (passagem da corrente) a velocidade  $I^*$ . Assim, o eletrodo se afastará da condição de equilíbrio, tornando-se polarizado, de forma que a velocidade de dissolução do zinco será maior que a de redução:



# 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  $R.I$ .



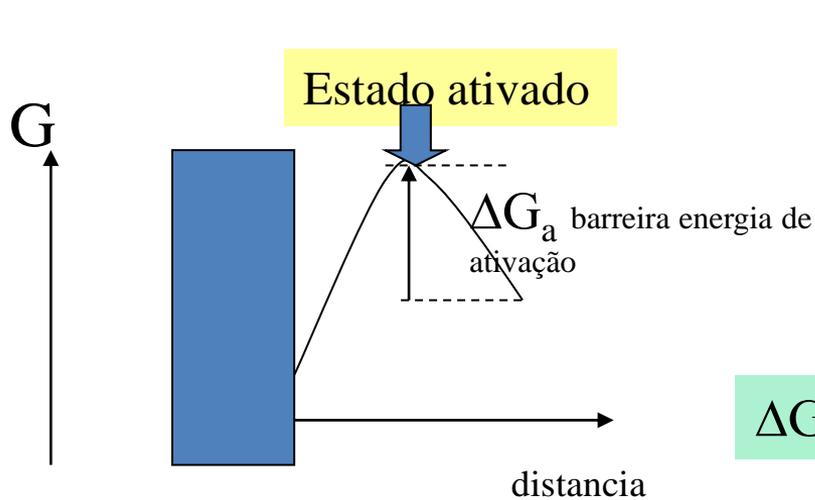
$E_{\text{corr}}$  = **equipotencial ou potencial misto** – todas as regiões anódicas e catódicas estão curto-circuitadas

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

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

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

# Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo em equilíbrio



$t = 0$

Eletroneutralidade

Somatório de cargas no metal = 0

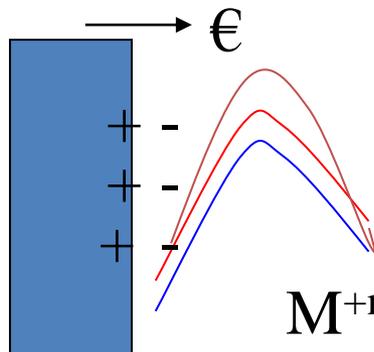
Somatório de cargas no eletrólito = 0

$\Delta G_q < 0$

Tendência natural da reação ocorrer no sentido da redução



$t \neq 0$



Quando o primeiro elétron for trocado na interface do metal, de forma que o  $M^{+n}$  ganhe um elétron e se incorpore na rede cristalina do metal, este ficará carregado positivamente e aparecerá um campo elétrico. O segundo cátion para se reduzir, encontrará mais dificuldade pois terá que **realizar trabalho contra o campo elétrico** e o  $\Delta G$  que era só químico, será eletroquímico



$$\Delta G = \Delta G_q + \Delta G_{\text{elet}}$$

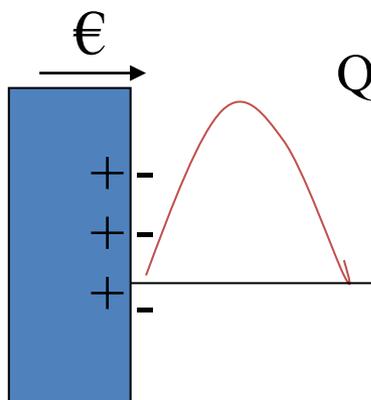


Dupla camada elétrica = capacitor, surge potencial de equilíbrio  $E_{\text{eq}}$

Quando  $\Delta G = 0$  equilíbrio

$i_a = i_c = i_0$  = densidade de corrente de troca

# Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo em equilíbrio



Quando  $\Delta G = 0$

Haverá um potencial de equilíbrio associado ao eletrodo que se estabelece na interface do eletrodo/eletrólito

o eletrodo está em **equilíbrio dinâmico**

$i_a = i_c = i_0$  = densidade de corrente de troca

Maior  $i_0$ , mais reversível é a reação

Maior  $i_0$ , menor a barreira de energia de ativação

Quanto maior o  $i_0$  mais rápida a cinética no equilíbrio e mais rápida ela será fora do equilíbrio

# Potenciais de Equilíbrio Padrão – série eletroquímica

$$\Delta G = -nFE^0$$

Os potenciais são calculados!!!

	METAL	*POT. ELETRODO	
MENOS NOBRES	Magnésio	-2,340	ANÓDICOS
	Alumínio	-1,670	
	Zinco	-0,762	
	Cromo	-0,710	
	Ferro	-0,440	
	Cádmio	-0,402	
	Níquel	-0,250	
	Estanho	-0,136	
	Chumbo	-0,126	
	$H^+/H_2$		
MAIS NOBRES	Cobre	+0,345	CÁTÓDICOS
	Prata	+0,800	
	Ouro	+1,680	

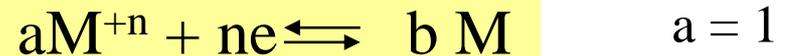
Tabela 1

$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$	1,23
$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- = 4 OH^-$	0,40
$Cu^{++} [3M] + 2 e^- = Cu$	0,34
$H^+ [6] + e^- = \frac{1}{2} H_2$	0,00
$Fe^{++} (10^{-6}) + 2 e^- = Fe$	-0,44
$Zn^{++} [5M] + 2 e^- = Zn$	-0,765

**-0,617V**

Para condições fora das padrão

T = 25°C  
P = 1 atm



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$Q = a_M / a_{M+n}$$

Fora da condição padrão

$$\Delta G^0 = RT \ln k$$

$$k = (a_M)^b / (a_{M+n})^a$$

Na condição padrão

a = [M]

Equação de Nernst

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{oxid}}{a_{red}}$$

$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$  dividindo os termos da equação por  $-nF$  teremos:

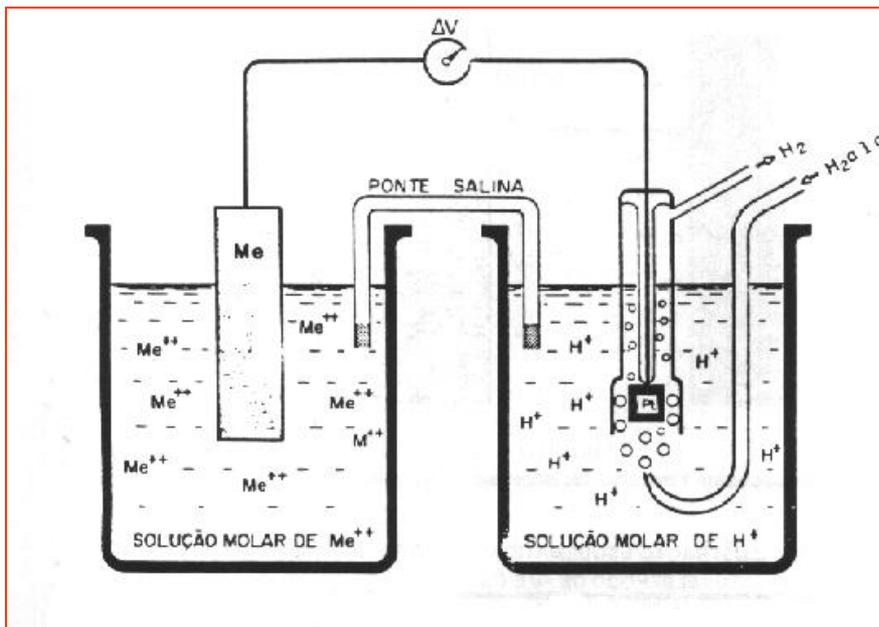
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M \text{ reduzida}}}{a_{M+n \text{ oxidada}}}$$

# Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo de referência

## ELETRODO DE REFERÊNCIA

Pode-se determinar o potencial de qualquer eletrodo ligando-o a um eletrodo de referência de potencial conhecido e reprodutível



Não há como fazer medida absoluta do potencial de um eletrodo – é sempre relativa a um eletrodo de referência

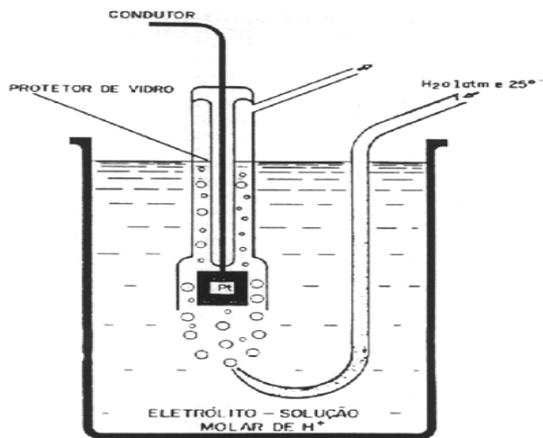
Alguns eletrodos de referência:

Ag/AgCl KCl sat

Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> KCl sat

Cu/CuSO<sub>4</sub> sat

## Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo padrão de hidrogênio

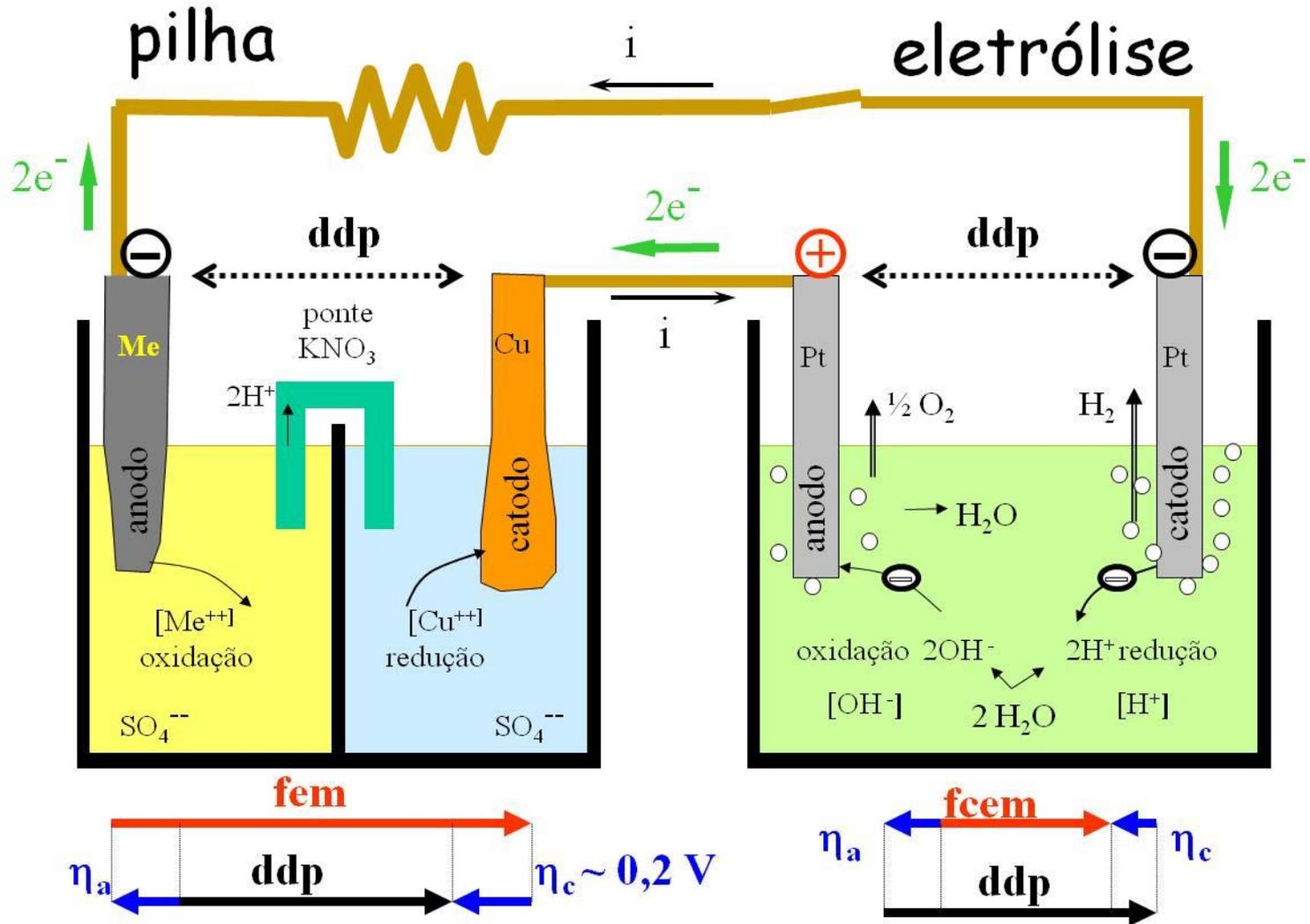


É constituído de um fio de platina coberto com platina finamente dividida que adsorve grande quantidade de hidrogênio, agindo como se fosse um eletrodo de hidrogênio. O seu potencial é referido como sendo zero volts.

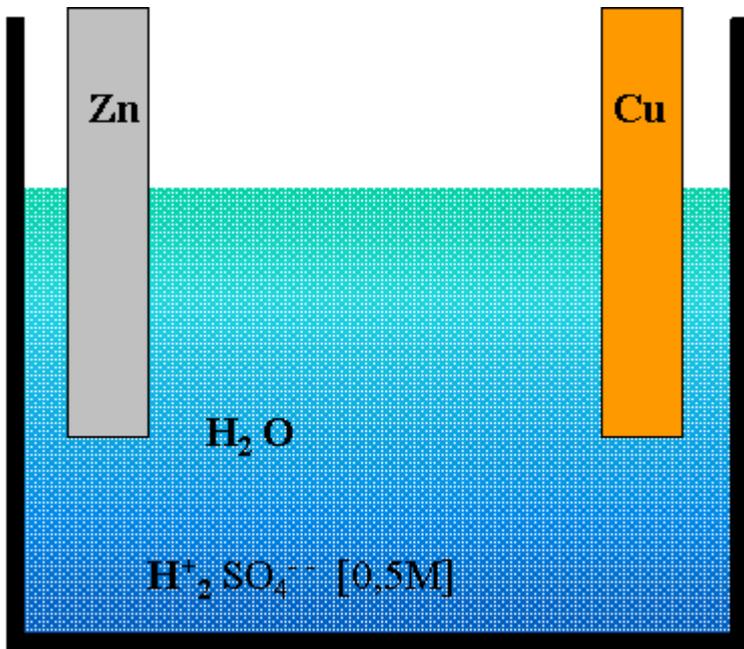


**O potencial é 0,0V porque se atribuiu à energia livre de formação do cátion  $\text{H}^+$  o valor zero!!!**

# Princípios básicos de eletroquímica – pilha e cuba eletrolítica



# Tendência à corrosão



Zinco pode corroer em água acidulada desaerada?

**Reação anódica:** oxidação do zinco

$$E_{eZn^{++}/Zn} = -0,763 + \frac{0,0257}{2} \ln \frac{10^{-6}}{1} = -0,94V$$

**Reação catódica:** redução de H<sup>+</sup>

$$E_{eH^+/H_2} = 0,0 + \frac{0,0257}{2} \ln \frac{(2 \times 0,5)^2}{1} = 0V$$

E o cobre corrói em água acidulada desaerada?

**Fem pilha corrosão:**  $E_{cat} - E_{anod} = 0 - (-0,94) = +0,94V > 0$ , logo zinco pode corroer

**Reação anódica de oxidação do cobre**

$$E_{eCu^{++}/Cu} = 0,34 + \frac{0,0257}{2} \ln \frac{10^{-6}}{1} = 0,16V$$

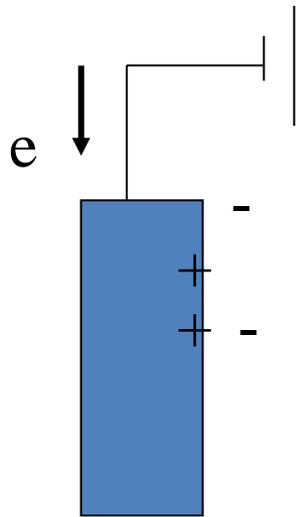
**Reação catódica de redução de H<sup>+</sup>**

$$E_{eH^+/H_2} = 0,0 + \frac{0,0257}{2} \ln \frac{(2 \times 0,5)^2}{1} = 0V$$

**fem = 0 - (0,16) = -0,16V < 0**, logo cobre não corrói.

## Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo fora do equilíbrio

Para tirar um eletrodo do equilíbrio é preciso fazer uma interferência externa, fazendo com que uma das reações ocorra com maior velocidade



Ligando-o **ao terminal negativo** de uma fonte de tensão externa, um fluxo de elétrons adentrará o eletrodo e para se livrar dos e<sup>-</sup>, o eletrodo precisa incentivar que espécies do meio busquem esses e<sup>-</sup> para se reduzirem. Isso fica mais fácil se **o eletrodo muda o seu potencial (sofre polarização) para valor mais negativo ou menos positivo** em relação ao que tinha no equilíbrio. Isso ocorre por que a cinética de transferência de carga é lenta (recebe 8e<sup>-</sup> e se livra de apenas 5e<sup>-</sup>). **O eletrodo é dito polarizado catodicamente**. Atrairá espécies oxidadas(carregadas positivamente) que podem ser reduzidas.

$$i_R = i_a - li_c l$$

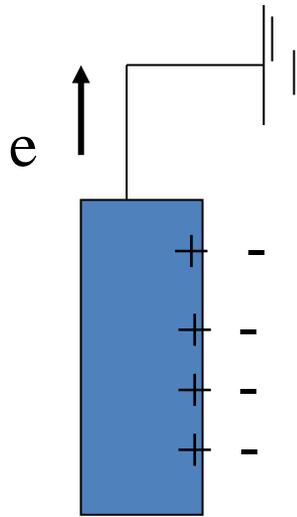
$$\eta = E_i - E_{i=0}$$

sobretensão

$$\text{e se } |i_c| > i_a, \quad i_R < \eta_c < 0$$

**Sobretensão** é o grau de polarização de um eletrodo

## Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo fora do equilíbrio



Para tirar um eletrodo do equilíbrio é preciso fazer uma interferência externa, fazendo com que uma das reações ocorra com maior velocidade

Ligando-o **ao terminal positivo da fonte**, um fluxo de elétrons sairá do eletrodo e para repor os e<sup>-</sup>, o eletrodo precisa incentivar que ele próprio ou que espécies do meio deixem elétrons para se oxidarem.

Isso fica mais fácil se **o eletrodo muda o seu potencial (sofre polarização) para valor mais positivo ou menos negativo** em relação ao que tinha no equilíbrio. (isso ocorre por lentidão na cinética de transf de carga – manda 8 e<sup>-</sup> e consegue 6 na interface)

O eletrodo é dito **polarizado anodicamente**. **Atrairá espécies reduzidas (carregadas negativamente) que podem ser oxidadas.**



$$i_R = i_a - li_c l$$

$$\text{e se } i_a > i_c, \quad i_R > 0$$

$$\eta = E_i - E_{i=0} = \text{sobretensão}$$

$$\eta_a > 0$$

Quanto maior a polarização de um eletrodo para responder uma dada corrente, mais lento é o processo de transferência de carga, e menor é seu  $i_0$  no equilíbrio

Sobretensão é o grau de polarização de um eletrodo