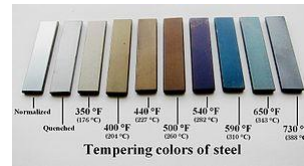
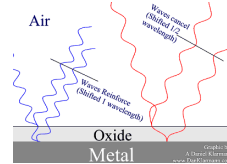


- Corrosão

No ar seco, o ferro só se oxida em altas temperaturas:

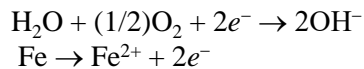


Mas a camada fina de óxido é transparente, o que ocasiona efeitos de difração quando raios luminosos refletem-se na camada de óxido e no metal abaixo. Combinado com a difração devida à rugosidade do metal, o efeito é dar uma cor homogênea à superfície.

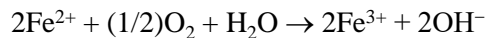


O óxido assim formado adere à superfície e passiva o metal, mas não tanto quanto no alumínio ou titânio.

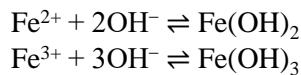
Ferrugem: produto da oxidação em presença de água ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Em termos de meias-reações:



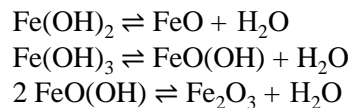
O Fe^{2+} pode sofrer oxidação posterior:



Os cátions formam então hidróxidos:



Os hidróxidos podem desidratar-se:



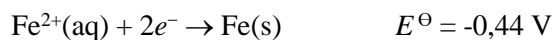
Os óxidos e hidróxidos assim formados não aderem à superfície do metal, descascando e expondo o metal a corrosão.

A água atua como uma espécie de catalisador do processo.



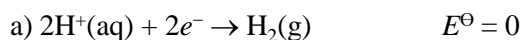
• Eletroquímica da corrosão

Oxidação do Fe em termos de meias-reações:

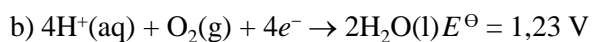


Possíveis processos de redução complementares:

Em meio ácido:

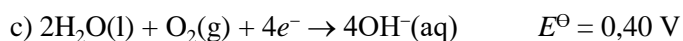


→ Em pH zero ($a(\text{H}^{+}) = 1$), $\Delta E^{\ominus} = 0 - (-0,44) = 0,44 \text{ V}$



→ Em pH zero ($a(\text{H}^{+}) = 1$), $\Delta E^{\ominus} = 1,23 - (-0,44) = 1,67 \text{ V} \rightarrow$
Maior tendência termodinâmica a acontecer.

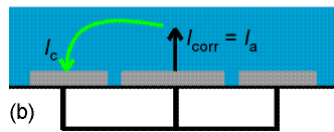
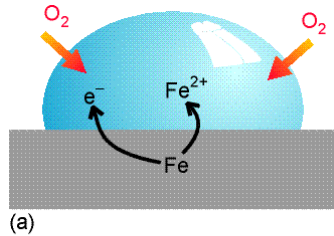
Em meio básico:



→ $\Delta E^{\ominus} = 0,40 - (-0,44) = 0,88 \text{ V}$

➤ Circulação de elétrons na corrosão

Modelo cinético:



Área de superfície que está liberando Fe^{2+} : A

Área de superfície que está liberando elétrons: A'

Fluxos de carga anódica e catódica devem ser iguais.
Definindo a **corrente de corrosão**:

$$I_{\text{corr}} = I_a = |I_c|$$

Se j é a densidade de corrente anódica e j' a densidade de corrente catódica,

$$I_{\text{corr}} = jA = |j'|A'$$

Multiplicando por $|j'|A'$ à esquerda e à direita, $j|j'|AA' = (|j'|A')^2 \rightarrow |j'|A' = (j|j'|AA')^{1/2}$

$$\rightarrow I_{\text{corr}} = \bar{j}\bar{A} \quad \text{onde} \quad \bar{j} = (j|j'|)^{1/2} \text{ e } \bar{A} = (AA')^{1/2}$$

Usar eq. de Butler-Volmer (no limite de sobretensão alta) para exprimir densidades j , com coeficientes de transferência 0,5, desprezando sobretensão de polarização:

$$j = j_0 e^{(1-0,5)f\eta} = j_0 e^{\eta f/2} \quad j' = -j'_0 e^{-0,5f\eta'} = -j'_0 e^{-\eta' f/2}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow I_{\text{corr}} &= (j_0 j'_0 e^{\eta f/2} e^{-\eta' f/2})^{1/2} \bar{A} = (j_0 j'_0)^{1/2} (e^{(\eta-\eta')f/2})^{1/2} \bar{A} \\ &= \bar{j}_0 \bar{A} e^{(\eta-\eta')f/4} \end{aligned}$$

Nos dois “eletrodos”, se estabelece um potencial de operação de corrosão $E_{\text{corr}} = \Delta\phi_{\text{corr}} + C = (\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}})_{\text{corr}} + C$.

Os “eletrodos” são feitos do mesmo metal e estão em curto-circuito \rightarrow constante C e ϕ_{M} na corrosão é igual para os dois. Assumindo ϕ_{S} homogêneo na solução, $\Delta\phi_{\text{corr}}$ também é igual nos dois “eletrodos” $\rightarrow E_{\text{corr}}$ igual. Mas as sobretensões não são iguais porque os E_{cn} são diferentes:

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}} &= E'_{\text{corr}} \\ \rightarrow E_{\text{cn}} + \eta &= E'_{\text{cn}} + \eta' \\ \rightarrow \eta - \eta' &= E'_{\text{cn}} - E_{\text{cn}} = E \end{aligned}$$

E é o potencial da célula completa em corrente nula.

$$\rightarrow I_{\text{corr}} = \bar{j}_0 \bar{A} e^{fE/4}$$

\rightarrow Para reações concorrentes com valor semelhante de j'_0 , diferença de potencial E determina a velocidade.

Exemplo: Oxidação do Fe por O_2 em meio ácido ($E = 1,67 \text{ V}$) seria mais rápida do que em meio básico ($E = 0,88 \text{ V}$), em condições padrão.

\rightarrow Para reações concorrentes com E semelhante, valor de j'_0 determina a velocidade ($I_{\text{corr}} \propto j'_0{}^{1/2}$).

Exemplo: Para a redução do H^+ sobre Fe, $j'_0 = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ e para a redução do O_2 sobre Fe, $j'_0 = 10^{-14} \text{ A cm}^{-2} \rightarrow$ Ferro em meio ácido é corroído com despreendimento de H_2 (notar que as E não são muito semelhantes).

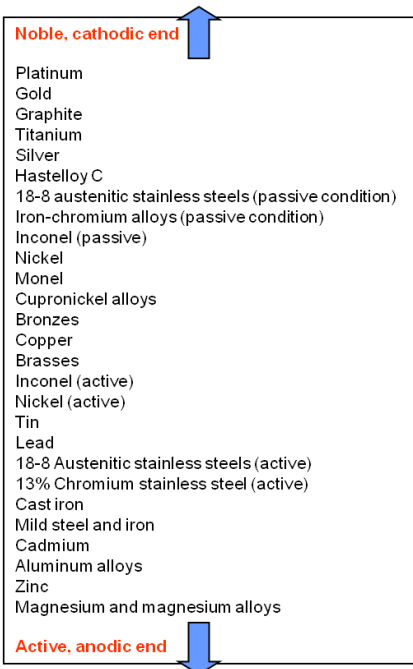
- Corrosão galvânica

Quando dois metais estão em contato e imersos em um eletrólito corrosivo, o eletrólito atacará apenas o metal de menor potencial de redução, diretamente em sua superfície e indiretamente através da superfície do metal de potencial de redução mais alto, que ficará inerte no processo.



Parafuso de aço inoxidável em chapa de alumínio: umidade que cobre o sistema atacaria os dois metais mas a corrosão que aconteceria no parafuso acontece no alumínio em torno do parafuso.

Série eletroquímica para metais em água do mar:



➤ Inibição da corrosão

- ❑ Recobrimento da superfície com tinta não-porosa.

Ex: zarcão (emulsão de Pb_3O_4 em óleo)

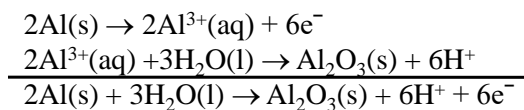
- ❑ Passivação por camada de óxido

- Galvanização: deposição eletrolítica de uma camada de Zn sobre o Fe. $E^\ominus(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V} \rightarrow$ zinco não oxida o Fe. Por cima do zinco cria-se uma camada de óxido hidratado que passiva o metal em relação a oxidação posterior.

- Anodização.

Para alguns metais, o cátion gerado quando o metal é usado como anodo em uma eletrólise imediatamente hidrolisa, formando uma camada de óxido que, se não for porosa, protege o metal da oxidação em ambientes corrosivos:

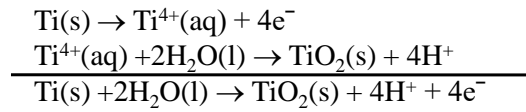
Exemplo: alumínio



A camada de óxido também fixa especialmente bem corantes.

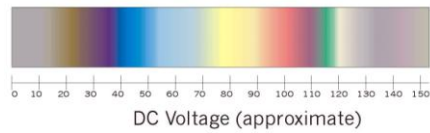


Exemplo: titânio



Conforme a espessura do óxido formado, efeitos de difração da luz dão uma coloração uniforme à superfície:

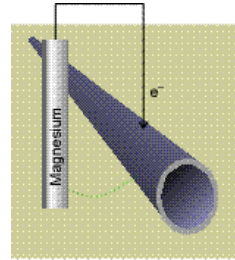
Dependência da cor com o potencial/tempo aplicado:



Museu Guggenheim em Bilbao, Espanha: as placas de titânio que cobrem a estrutura foram anodizadas até a coloração dourada.



❑ Proteção catódica: ligar peça de ferro a uma barra de metal com E^\ominus mais negativa . Exemplo: $E^\ominus(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2,36 \text{ V} \rightarrow$ elétrons para o agente oxidante na superfície do ferro são fornecidos pelo magnésio, que atua como **anodo de sacrifício**

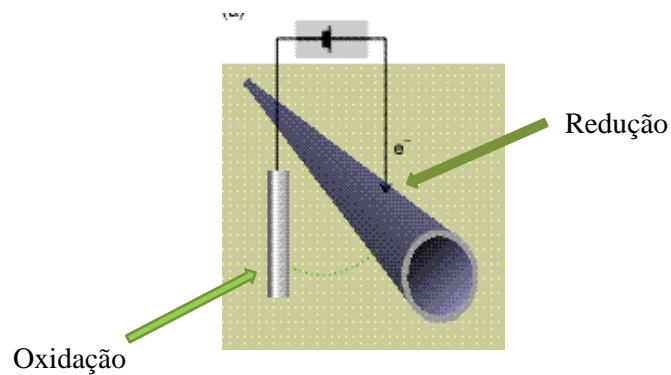


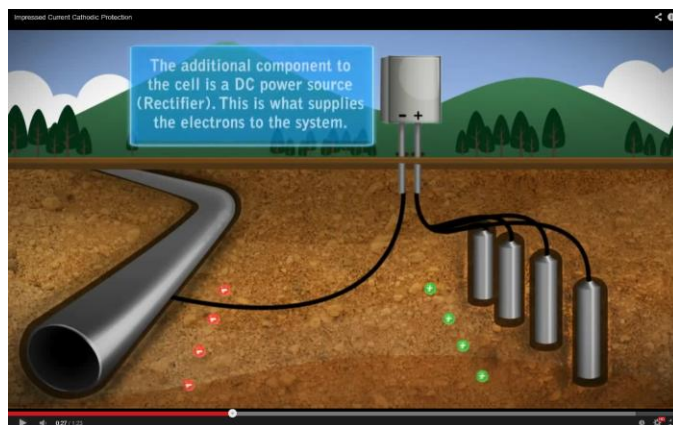
Anodos de sacrifício presos a cascos de navios . Alumínio e zinco são também frequentemente usados em metais submersos em água salgada:



❑ Proteção catódica com potencial impresso:

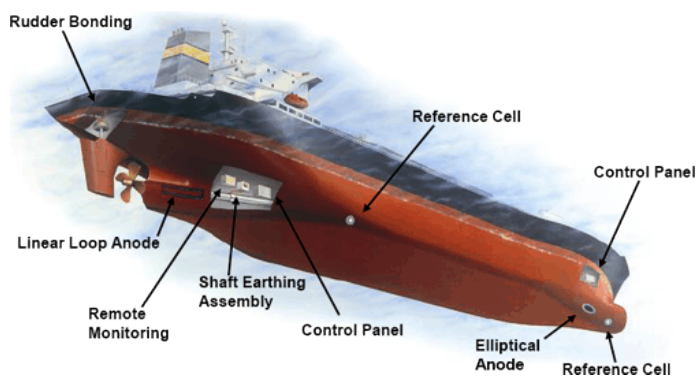
Uma fonte externa proporciona os elétrons para o agente oxidante em torno ao ferro.



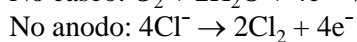
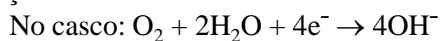


Anodo inerte: grafita, platina etc. O anodo não é consumido porque seu potencial de redução é mais alto que o do material corrosivo.

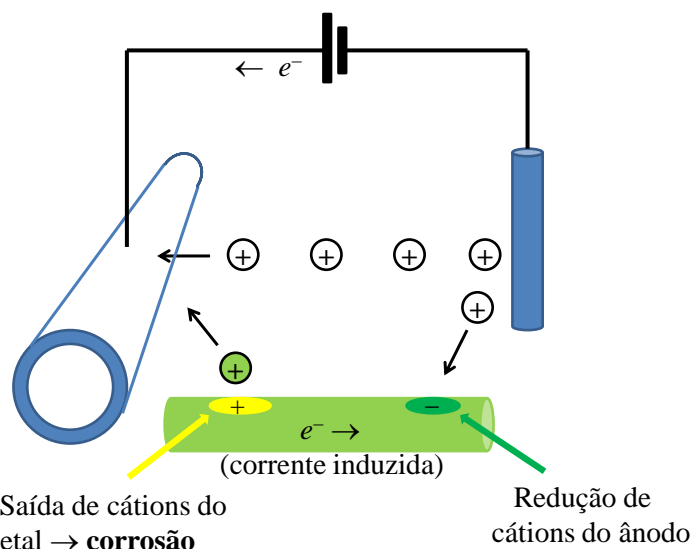
Proteção de cascos de navios com proteção catódica com potencial impresso:



Reações:



➤ Corrosão por corrente extraviada



Guadalajara, México, 1992: Uma tubulação de aço conduzindo gasolina com proteção catódica com potencial impresso ocasionou corrosão por corrente extraviada em uma tubulação próxima de aço galvanizado conduzindo água, que furou. A água acelerou a corrosão em um ponto próximo na tubulação de gasolina, que também furou. Gasolina vazou e infiltrou-se no sistema próximo de esgoto.

Vapores acumularam-se até que uma faísca natural ocasionou explosões de magnitude 7.1 na escala Richter, fazendo desmoronar 2 km de uma rua.

