

Corrosão de peças metálicas à atmosfera



Condições para que ocorra:

- existência de zonas catódicas e anódicas;
- possibilidade de circulação de electrões entre elas;
- presença do electrólito para transporte de iões

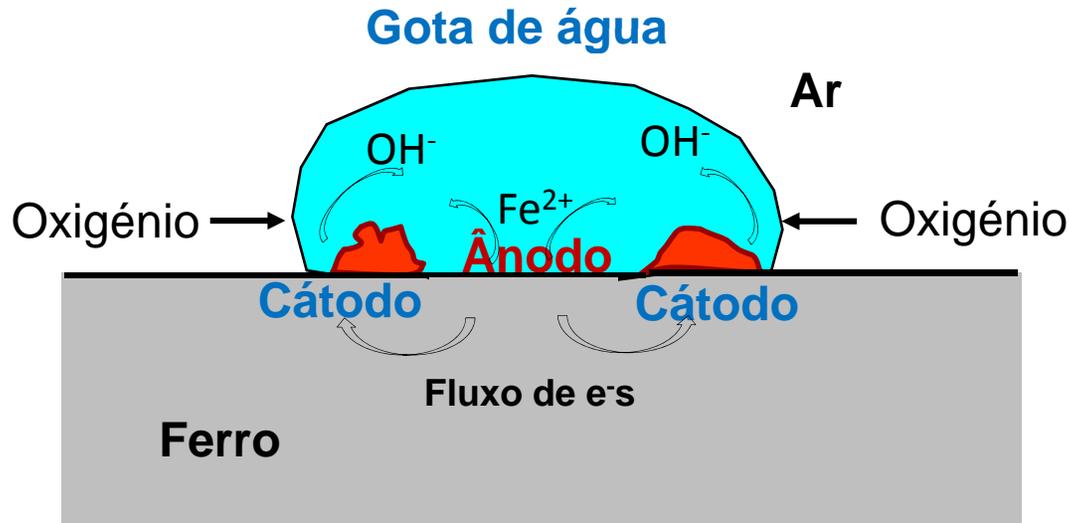
Série Electroquímica dos Pares Redox mais comuns a 25 °C

| Reacção de Redução | E^0 (V) | | |
|--|-----------|---|--|
| $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$ | -3.045 |  | |
| $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$ | -2.925 | | |
| $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$ | -2.870 | | Ocorre <u>normalmente</u> |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ | -0.763 | | corrosão por |
| $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$ | -0.740 | | exposição à |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ | -0.440 | | atmosfera húmida |
| $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ | -0.163 | | |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0.340 | | |
| $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ | +0.402 | | |
| $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0.521 | |  |
| $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ | +0.7996 | Ocorre <u>raramente</u> | |
| $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$ | +1.20 | corrosão por | |
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.229 | exposição à | |
| $\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$ | +1.68 | atmosfera húmida | |

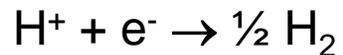
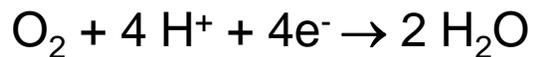
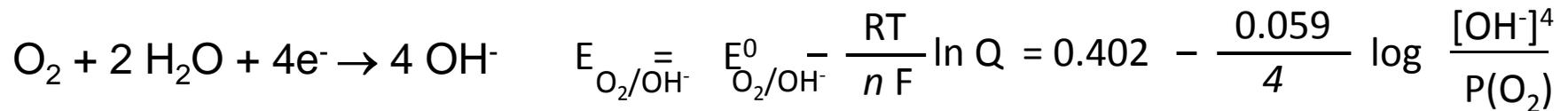
Tendência para se reduzirem (poder oxidante)



Processo de corrosão de uma peça de ferro ao ar



Reacções Catódicas possíveis:



Reacção Anódica:



Influência do pH nos potenciais de redução



$$Q = \frac{(\text{PH}_2)^{1/2}}{[\text{H}^+]} \quad n=1 \quad \rightarrow \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{(\text{PH}_2)^{1/2}}{[\text{H}^+]}$$
$$= -0.059 \text{ pH} - 0.059 \log [(\text{PH}_2)^{1/2}]$$



$$Q = \frac{1}{\text{PO}_2 \times [\text{H}^+]^4} \quad n=4 \quad \rightarrow \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{\text{PO}_2 \times [\text{H}^+]^4}$$
$$= 1.229 - 0.059 \text{ pH} + 0.0147 \log (\text{PO}_2)$$

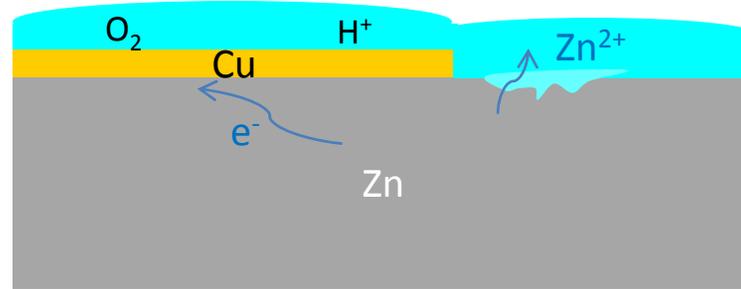
[Variação linear com o pH, declive -0.059]

Força electromotriz da célula (circuito aberto)

e

Potencial de corrosão (circuito fechado)

Corrosão por pilha de composição



$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0.763 \text{ V}$$

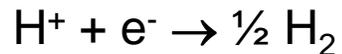
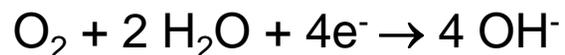
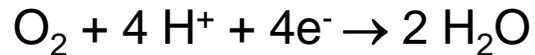
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0.340 \text{ V}$$

Se: $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$, pela equação de Nernst tem-se:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0.940 \text{ V} \quad \longrightarrow \quad \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0.160 \text{ V} \quad \text{Oxidação do Zn (ânodo)}$$

Possíveis Reacções Catódicas: **Se:** pH 7 e $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$:



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +0.815 \text{ V}$$

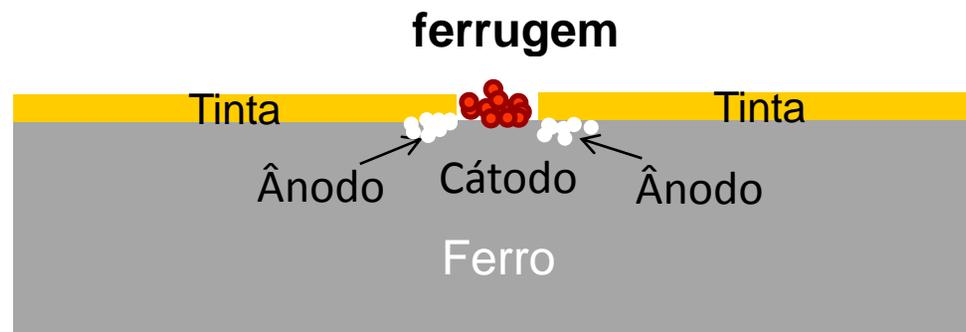
$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0.502 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.414 \text{ V}$$

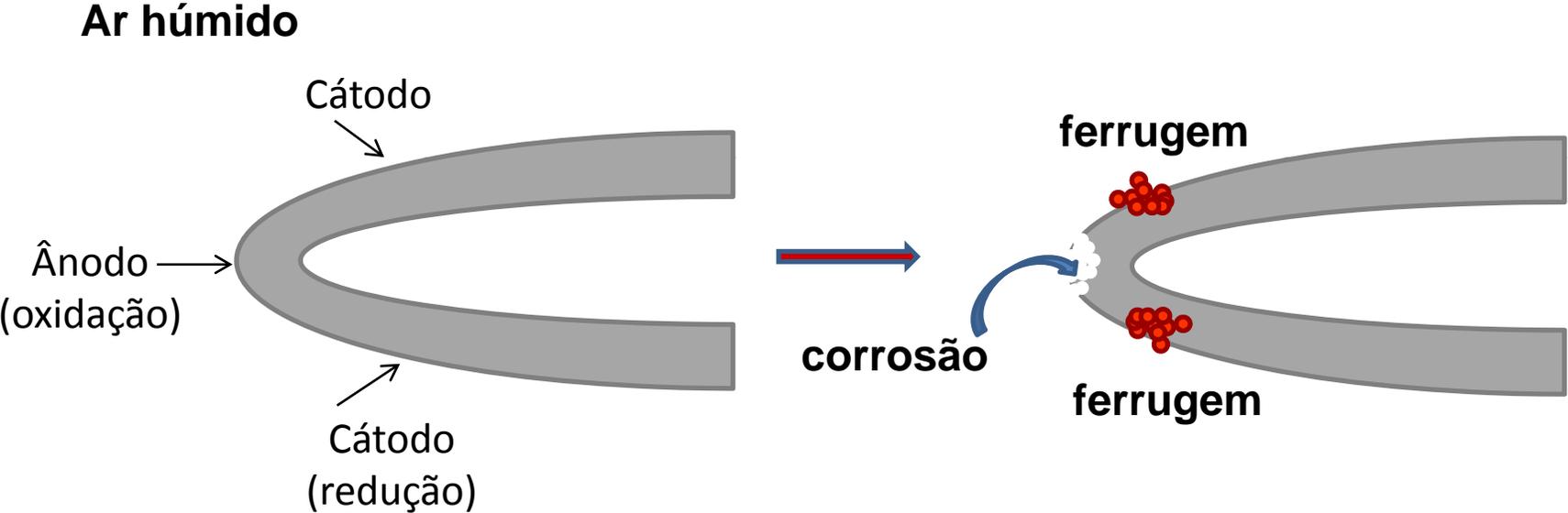
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0.160 \text{ V}$$

Redução do O₂ dissolvido
(cátodo)

Corrosão por arejamento diferencial: pilha de concentração



Corrosão por pilha de deformação



Densidade de corrente e profundidade da corrosão

Velocidade de corrosão:

é medida pela intensidade de corrente de corrosão (i_a) - número de electrões que passam do ânodo para o cátodo por unidade de tempo

Densidade de corrente do processo anódico (i_a) – número de de electrões que passam do ânodo para o cátodo por unidade de tempo e de área: i_a / A_a

$$\text{Como } i_c = i_a \longrightarrow i_a \times A_a = i_c \times A_c \longrightarrow i_a = i_c \times \frac{A_c}{A_a}$$

Se $A_{\text{ânodo}} \ll A_{\text{cátodo}} \longrightarrow i_a \gg i_c \longrightarrow$ **Corrosão em profundidade**



Protecção Anticorrosão

1. Selecção dos materiais
2. Modo de conjugação dos diferentes materiais
3. Acessibilidade a pontos de estrutura considerados de risco
4. Utilização de métodos de protecção

Métodos de Protecção contra a Corrosão

Protecção Catódica (a peça a proteger funciona como cátodo)

1. Protecção por Ânodo de Sacrifício



Ânodo sacrificial



2. Por Potencial Imposto

Métodos de Protecção contra a Corrosão

Protecção Anódica (a peça a proteger funciona como ânodo)

Passivação pelo produto de oxidação aderente e impermeável

Alumínio anodizado



Aço inoxidável (~13% Cr)



Métodos de Protecção contra a Corrosão

Protecção Por Revestimento

- Revestimentos electroquimicamente inactivos

Orgânicos: polímeros (teflon, resinas), vernizes, tintas...

Inorgânicos: esmaltes (óxidos de Si, de Ti...), tintas...

- Revestimentos electroquimicamente activos

Revestimentos catódicos: folha de Flandres (Sn/Fe)

Revestimentos anódicos: galvanização (Zn/Fe)

Vantagens e desvantagens

Células Comerciais: Pilhas e Baterias

Pilha - célula galvânica

Bateria - conjunto de pilhas ou células galvânicas ligadas em série

Características:

- **Diferença de potencial constante** (V), gerada durante um certo tempo, a que corresponde uma corrente eléctrica contínua, também constante.

$$V < f.e.m. \text{ (circuito aberto).}$$

- **Energia total armazenada** (E), expressa em W h.
- **Densidade de Energia** (energia total que a pilha fornece dividida pela sua massa, expressa em W h/kg).

Células Comerciais: Pilhas e Baterias

Células Primárias:

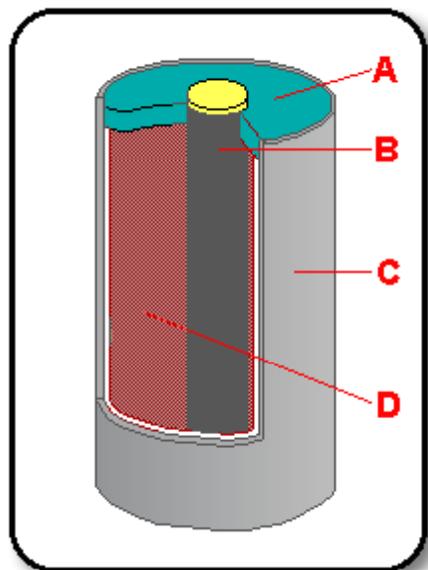
As reacções electroquímicas **não são reversíveis**: durante a descarga a energia eléctrica é libertada, até à exaustão dos compostos químicos. Só podem ser usadas uma vez até à descarga.

Células Secundárias ou Acumuladores:

As reacções electroquímicas **são reversíveis** e os compostos originais podem ser recuperados por aplicação de um potencial entre os eléctrodos. Podem ser **recarregadas**, até um *número máximo de ciclos de recarga*.

PILHAS/BATERIAS PRIMÁRIAS

1. Pilhas de Leclanché (pilhas secas)



A – Vedante, em material isolante

B – Cátodo (grafite com a ponta metálica - contacto)

C – Ânodo (zinco)

D – Mistura de MnO_2 (oxidante), e eletrólito, constituído por: NH_4Cl (fonte de H^+), e ZnCl_2 em água

Reacção Anódica: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = - 0.763 \text{ V}$$

Reacção Catódica: $\text{Mn}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$

(reacção verdadeira: $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$)

$$E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}} = + 0.95 \text{ V}$$

$$f.e.m. = 1.5 \text{ V}$$

Aplicações: lanternas, brinquedos, rádios.

Vantagens: São as mais baratas no mercado.

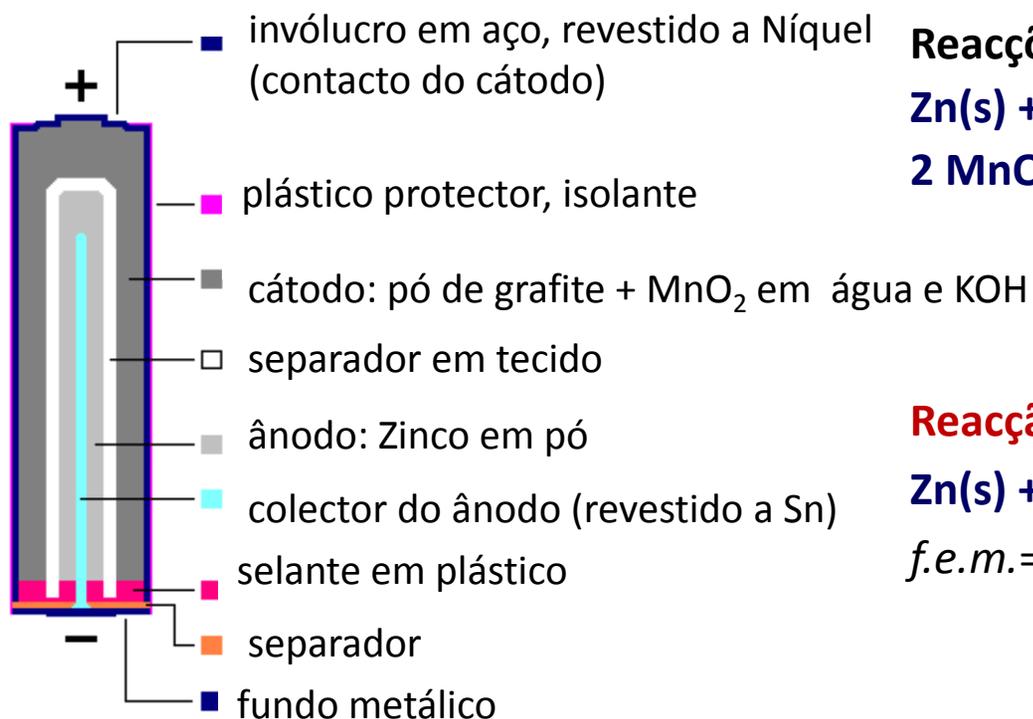
Desvantagens: Possuem a menor densidade de energia e funcionam mal em aplicações que exijam corrente.

2. Pilhas Alcalinas

Ânodo: Aço em contacto com pó de Zinco

Cátodo: Aço em contacto com pó de MnO_2 e grafite

Electrólito: solução aquosa de KOH



Reacções parciais de eléctrodo:



Reacção global da pilha:



f.e.m. = 1.5 V

Aplicações: Rádios, brinquedos, flash de máquinas fotográficas, relógios.

Vantagens: *Mais do dobro da densidade de energia e 4 a 9 vezes maior duração que as equivalentes de Leclanché*

3. Pilhas de Lítio

Ânodo: Li metálico

Para usos industriais:

Cátodo: cloreto de tionilo (SOCl_2)

Electrólito: tetracloreto de lítio

Para consumo:

Cátodo: MnO_2

Electrólito: *um sal de lítio inorgânico composto numa mistura de alta permissividade.*



Reacção Anódica: $\text{Li(s)} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ $E_{\text{Li}^+/\text{Li}^0}^0 = -3.040 \text{ V}$

Reacção Catódica: $2 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{OH}^-$ $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}}^0 = +0.95 \text{ V}$

f.e.m. = 3 V

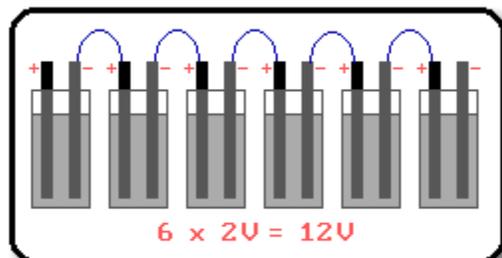
Aplicações: “pace-makers”, todas as das pilhas alcalinas

Vantagens: elevada *f.e.m.*

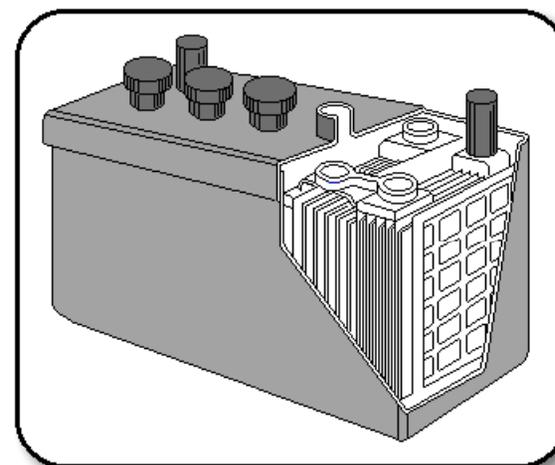
Desvantagens: demasiada reactividade do Li, que se pode inflamar.

PILHAS/BATERIAS SECUNDÁRIAS

1. Pilhas Ácidas de Chumbo



· 6 células ligadas em série, cada uma tendo uma *f.e.m.* de ~ 2 V, dando um total de 12 V



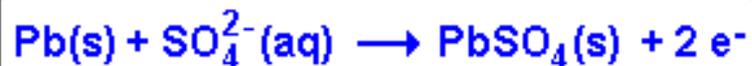
Ânodo: Chumbo metálico esponjoso

Cátodo: Dióxido de chumbo (PbO_2)

Electrólito: Solução aquosa (~ 6 M) de H_2SO_4

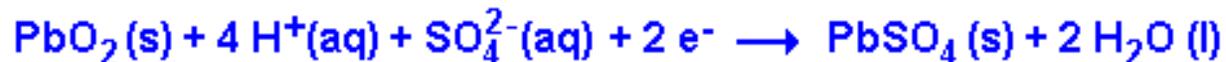
Durante a descarga:

Reacção Anódica:



$$E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}^0}^0 = -0.36 \text{ V}$$

Reacção Catódica:



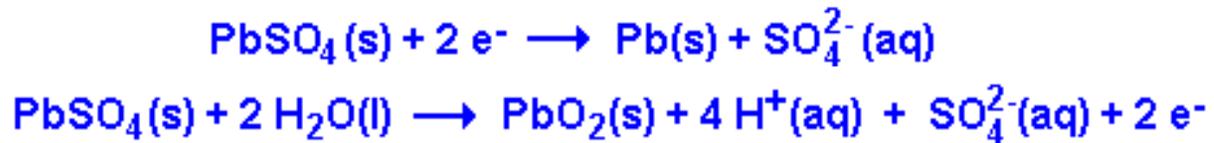
$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 = +1.46 \text{ V}$$

Reacção Global:



1. Pilhas Ácidas de Chumbo – Cont.

Durante a carga:



Aplicações: motores de automóveis, equipamento de construção, barcos de recreio, sistemas de backup. Representam mais de metade das baterias comerciais.

Vantagens: *30-50 W h/kg. 200-300 ciclos. Baixo custo, ciclo de vida longo, capacidade para aguentar maus tratos. Suportam altas e baixas temperaturas.*

Desvantagens: *O Pb é pesado e tóxico. Reciclar. Para altas voltagens, a água decompõe-se em H₂ e O₂, o que requer a reposição do nível. Possibilidade de explosão para concentrações elevadas desta mistura. Fumos do ácido podem ter efeitos corrosivos na área circundante.*

Resolução parcial: *baterias “seladas” ou com válvula reguladora (sem manutenção).*

2. Pilhas de Níquel-Cádmio (NiCd)

Ânodo: Cádmio (Cd)

Cátodo: NiO(OH)

Electrólito: KOH aquoso



Reacções parciais de Electrodo:



Reacção global:



f.e.m. = 1.25 V

Aplicações: Calculadoras, câmaras digitais, portáteis, desfibriladores, veículos eléctricos

Vantagens: 45-80 W h/kg. 1500 ciclos. V constante ao longo do tempo de vida. Resistência significativamente mais baixa do que outras pilhas com a mesma V, podem fornecer correntes mais elevadas.

Desvantagens: o Cd é tóxico. Reciclar.

Sumário 19

- **Corrosão**
 - **Definição de Corrosão. Corrosão Electroquímica**
 - Condições para a sua ocorrência
 - Potencial e Corrente de Corrosão
 - **Tipos de Corrosão**
 - Pilhas de composição
 - Pilhas de concentração : Arejamento Diferencial
 - Pilhas de Deformação
 - Exemplos
 - **Métodos de Protecção Anticorrosão**
 - Protecção Catódica
 - Protecção Anódica
 - Revestimentos
 - Exemplos

Sumário 19 – Cont.

- **Pilhas e Baterias Comerciais**
 - **Pilhas Primárias: reacções de eléctrodo, força electromotriz**
 - Pilhas Secas
 - Pilhas Alcalinas
 - Pilhas de Lítio
 - **Pilhas/Baterias Secundárias ou Acumuladores**
 - Pilhas Ácidas de Chumbo: ciclos de descarga e carga
 - Pilhas de Níquel-Cádmio (NiCd)