

# ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO

Objectivo:

- Definir o âmbito da disciplina
- Abordar os marcos históricos importantes.

*Electroquímica* – Ramo da Química que trata das relações entre energia eléctrica e energia química.

*Processos Electroquímicos* - Reacções espontâneas em que a energia libertada por uma reacção é convertida em electricidade (exemplo: pilhas) e processos em que a electricidade é utilizada para forçar a ocorrência de uma reacção química não espontânea (exemplo: electrólise)

*Corrosão* - Termo geralmente utilizado para designar a deterioração de metais através de um processo electroquímico, associado ou não a um processo mecânico, com consequente alteração das propriedades destes materiais.

## Áreas da Electroquímica

- Electroanálise
- Electrocatalise
- Electrosíntese de Compostos Orgânicos
- Fotoelectroquímica
- Bioelectroquímica
- Produção de energia
- Electrólise, etc...

## Processos Industriais com base na Electroquímica:

- Produção de metais: alumínio (Al), sódio (Na), lítio (Li), magnésio (Mg), zinco (Zn) e cobre (Cu)
- Produção de gases: hidrogénio (H<sub>2</sub>) e cloro (Cl<sub>2</sub>)
- Produção de Compostos Inorgânicos: Hidróxido de Sódio (NaOH), Hipoclorito de sódio (NaOCl)
- Produção de Compostos Orgânicos: Compostos organofosforados
- Electrodeposição de metais: utilizada para modificar a aparência, dureza, resistência à corrosão, de um largo número de materiais, incluindo os modernos microcircuitos electrónicos.
- Produção electroquímica de energia eléctrica: pilhas, baterias, acumuladores.
- etc.

## Breve Contexto Histórico

Entre 1780 e 1790, **Luigi Galvani**, na Universidade de Bologna investiga a passagem de corrente eléctrica em tecidos do músculo, colocando dois fios de metais diferentes em contacto com o músculo de uma perna de rã – nascimento da Electroquímica.

1792 – **Alexandro Volta**, na Universidade de Pavia, coloca metais diferentes em contacto através de panos embebidos numa solução salina: bateria de Volta – passo decisivo no crescimento da Electroquímica. Volta estabelece também a série electromotiva (ou série electroquímica) de metais.

**Johann Wilhelm Ritter**, da Academia de Munique, mostra que a série de Volta está de acordo com o facto de alguns metais precipitarem outros a partir das respectivas soluções.

Em 1800, **Carlisle** do Westminster Hospital de Londres e **Nicholson** engenheiro da East India Company, provocam a electrólise da água por passagem de corrente eléctrica

Em 1806 , **Humphry Davy**, Professor de Química da Royal Institution, produz potássio, um elemento desconhecido na altura, por electrólise da potassa (KOH).

Em 1833, estabelece-se mais uma das grandes marcas da Electroquímica: a Lei de Faraday, devida a **Michael Faraday**. Do ponto de vista prático, permite medir a quantidade de electricidade fornecida a um sistema electroquímico. O conceito essencial da constituição da matéria é que as partículas responsáveis pelo transporte de electricidade em soluções são iões.

Na década de 1840 dão-se vários avanços nesta Ciência. O químico inglês **Daniell** (King,s College de Londres) constroi uma bateria de dois líquidos (que tem o seu nome). **Poggendorf** (Universidade de Berlim) publica um diagrama de circuito eléctrico que permite medir forças electromotivas e **Wheatstone** (King,s College) publica outro para medir condutividade eléctrica.

Em 1853, **Hittorf** (High School em Munster) mostra que a concentração de iões na proximidade de eléctrodos depende da mobilidade dos iões, introduzindo o conceito de números de transporte.

Entre 1876 e 1879 **Frederic Kohlrausch** (Professor de Física das Universidade de Zurique, Wurzburg, Strasbourg e Berlim) investiga a condutividade eléctrica de soluções introduzindo novas técnicas experimentais.

Em 1887, **Ostwald** (Universidade de Leipzig) funda o Jornal *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, que se tornou no principal divulgador das novas ideias em Química - Física e Electroquímica.

No primeiro volume daquele Jornal, **Svante Arrhenius** (Universidade Técnica de Estocolmo) expõe a sua teoria da dissociação electrolítica. Esta teoria dava uma explicação para várias reacções em solução, aos resultados obtidos por Kohlrausch e outros e foi confirmada pela lei da diluição de Ostwald, formulada um ano depois.

Os primeiros estudos sobre a teoria de potenciais de eléctrodo foram realizados por **Walter Nernst**, em 1889 na Universidade de Leipzig, tendo então derivado a bem conhecida equação para o potencial de eléctrodo, e que tem o seu nome.

No resultado de estudos sobre interfaces de soluções aquosas/mercúrio, **Gouy** e **Chapman** propuseram entre 1910 e 1913, independentemente, uma teoria para a distribuição de iões numa interface

Um tratamento teórico semelhante foi efectuado por **Peter Debye** (Max Planck Institute de Berlim) e **Erich Huckel** (Universidade de Marburg) uma década depois para soluções electrolíticas.

A cinética electroquímica é uma área desenvolvida mais recentemente. O envolvimento da estrutura de duplas camadas eléctricas nos processos de eléctrodo foi desenvolvida nos anos 30 por **Erdey-Gruz** e **Volmer**.

Trabalhos contemporâneos nesta área foram desenvolvidos pela chamada Escola Russa, dirigida por **Frumkin**.

Os tratamentos modernos dos processos de eléctrodo, com base na mecânica quântica foram desenvolvidos a partir dos anos 60, com base nos trabalhos pioneiros de **Gurney**, em 1932.

Sugestão final - O tema da evolução histórica da Electroquímica está tratado de forma mais rigorosa no artigo: J. Simões Redinha, *An Outline of the Historical Development of Electrochemistry*, Portugaliae Electrochimica Acta, **7**, 195-220 (1989)

