

## L'ossidazione dei metalli

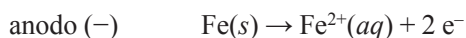
Un fenomeno molto comune che riguarda i metalli e che riveste grande importanza anche economica è quello della **corrosione**. Essa è il risultato di un insieme di reazioni di ossidoriduzione in cui i metalli si ossidano perché i loro atomi cedono elettroni ad altre specie chimiche, principalmente all'ossigeno.

I fenomeni corrosivi più importanti in assoluto sono quelli che riguardano il ferro, sia per la grandissima diffusione di questo metallo, sia perché l'arrugginimento è un processo progressivo che porta allo sfaldamento dell'intero manufatto (figura ► 1).

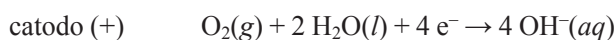


Il ferro arrugginisce a causa della presenza contemporanea di ossigeno e di acqua (figura ► 2).

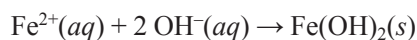
La corrosione ha inizio perché nel metallo si crea un sistema che si comporta come una cella elettrochimica (figura ► 3). Sulla superficie del manufatto si crea una zona anodica in cui il ferro si ossida:



Gli elettroni si trasferiscono attraverso il metallo verso un'altra zona che si comporta da catodo ed è qui che avviene la riduzione dell'ossigeno in presenza di acqua:



Gli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  vengono a contatto con gli ioni  $\text{OH}^{-}$  e formano un composto solido, scarsamente solubile in acqua:



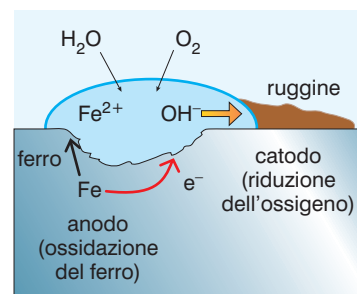
L'idrossido ferroso in presenza di ossigeno e acqua si trasforma successivamente in ruggine ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), un miscuglio di composti solidi contenenti ioni ferrici  $\text{Fe}^{3+}$  derivanti dalla ossidazione degli ioni ferrosi  $\text{Fe}^{2+}$ . La corrosione del ferro avviene tanto più rapidamente quanto maggiore è la conducibilità elettrica della soluzione acquosa; per questo nei litorali marini, ricchi di salsedine, la corrosione del ferro è più veloce.

La ruggine è un materiale poroso e friabile che di solito tende a staccarsi dalla superficie lasciando zone sottostanti esposte a ulteriore ossidazione e questo spiega l'irreversibile procedere della corrosione del manufatto.

► **Figura 1** Circa il 20% del ferro e dell'acciaio prodotti ogni anno serve a sostituire i materiali arrugginiti.



▲ **Figura 2** A differenza di quanto si osserva nella provetta di destra, nell'altra provetta il chiodo non è corroso perché è stato immerso in acqua da cui è stato eliminato l'ossigeno disciolto. Questa prova conferma che la corrosione elettrochimica del ferro avviene solo se sono presenti sia l'acqua sia l'ossigeno.



▲ **Figura 3** Nella figura è schematizzato il processo elettrochimico che porta alla formazione della ruggine.

## La protezione dalla corrosione

C'è grande impegno nel ricercare metodi che impediscano o rallentino il fenomeno della corrosione. Per proteggere i materiali ferrosi si è soliti ricoprirli di uno strato protettivo: esso può essere costituito da vernice contenente sostanze antiossidanti oppure da particolari metalli come il cromo, lo stagno o lo zinco. In questo modo il ferro (o anche l'acciaio, una lega costituita principalmente da ferro) viene isolato dall'aria e dall'umidità, quindi non può ossidarsi.

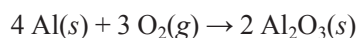
Una protezione particolarmente efficace si ottiene ricoprendo con uno strato di zinco i manufatti di ferro; questa operazione, chiamata *zincatura*, può essere ottenuta attraverso un processo elettrolitico oppure per semplice immersione nello zinco liquido. Lo zinco si ossida e il sottile strato di ossido che lo riveste lo protegge da ulteriore corrosione. La protezione con zincatura ha effetto anche quando il ferro viene messo allo scoperto a causa, per esempio, di una scalfittura. Dato che lo zinco ( $E^\circ = -0,76 \text{ V}$ ) ha maggior tendenza a ossidarsi rispetto al ferro ( $E^\circ = -0,45 \text{ V}$ ), ogni attacco ossidativo avverrà a spese dello zinco (anodo), che continuerà quindi a proteggere il ferro anche se non lo ricopre più del tutto (figura ►4).

I metalli come il magnesio e lo zinco, che hanno una tendenza a ossidarsi maggiore di quella del ferro, vengono utilizzati in diverse situazioni per proteggere quest'ultimo; in particolare il magnesio viene impiegato come *anodo di sacrificio* (figura ►5).

Per impedire o rallentare la corrosione si può «legare» il ferro con altri elementi. L'acciaio inossidabile, per esempio, è una lega che contiene cromo e nichel; questi metalli formano rivestimenti di ossidi che impediscono l'ossidazione del ferro. Gli oggetti in acciaio inossidabile marcati 18/10 contengono 18% di cromo e 10% di nichel.

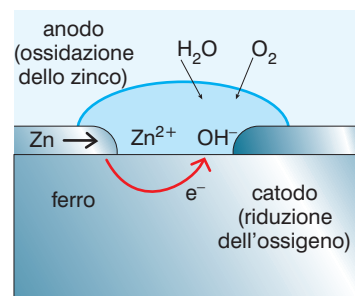
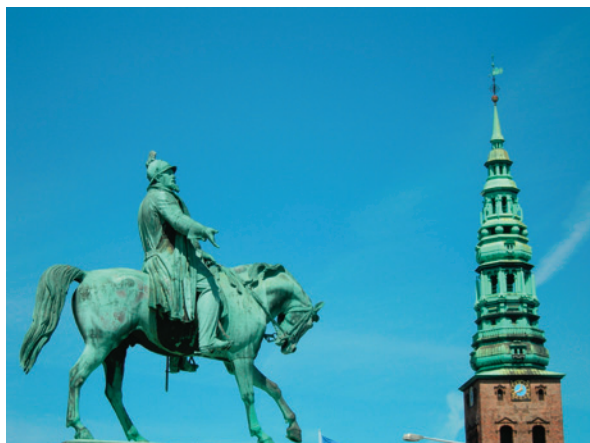
Non sempre però i processi ossidativi sono dannosi; l'alluminio, per esempio, si ossida e dà origine a un prodotto, l'ossido di alluminio, che ricopre il metallo con uno strato sottile e aderente preservandolo da ulteriori corrosioni.

La reazione redox in cui l'alluminio si ossida a spese dell'ossigeno che si riduce può essere rappresentata nel modo seguente:



La formazione dello strato protettivo di ossido viene realizzata preventivamente in modo omogeneo a livello industriale con un processo elettrolitico chiamato *ossidazione anodica*. Il metallo così trattato è detto *alluminio anodizzato* e trova largo impiego come materiale per esterni perché particolarmente resistente agli attacchi degli agenti atmosferici.

Anche altri metalli meno facilmente ossidabili, come l'argento e il rame, si «difendono» da ulteriori corrosioni formando prodotti che li ricoprono e li proteggono. La superficie degli oggetti di argento imbrunisce per la formazione di sottili strati di solfuro ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Sulla superficie del rame si forma generalmente una patina verdastria di carbonati basici di rame, il cosiddetto *verderame* (figura ►6).



▲ **Figura 4** Lo zinco funziona da anodo e si ossida, mentre il ferro agisce da supporto catodico per la riduzione dell'ossigeno.



▲ **Figura 5** L'anodo di sacrificio serve a proteggere dalla corrosione manufatti ferrosi come per esempio serbatoi, tubature interrate, gli scaldabagni domestici e anche gli scafi delle navi.

◀ **Figura 6** Con il tempo e a causa degli inquinanti presenti nell'aria e negli agenti atmosferici, anche i manufatti di rame, che pur è un metallo «nobile», vengono ossidati e corrosi.