

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PMT 3405 – Corrosão e Proteção dos Materiais
Prof. Dr. Hercílio G. de Melo
Primeira Lista de Exercícios

1 – Explique quais as forças motrizes envolvidas nos fenômenos observados durante cada etapa da experiência com a gota salina.

2 – Descreva brevemente a evolução dos diferentes modelos propostos para a dupla camada elétrica.

3 – Qual a influência do potencial interfacial no estabelecimento do equilíbrio eletroquímico através de uma interface na qual pode ocorrer a passagem de cargas. **Sugestão: como apresentado na aula, parta do princípio de que as energias livres químicas (ΔG) do reagente e do produto envolvidos na reação de oxirredução são diferentes no início do período de exposição.**

4 – Discuta a veracidade da seguinte afirmação: um eletrodo com determinado potencial de equilíbrio, certamente, apresentará uma maior densidade de corrente de troca que um outro eletrodo com potencial de equilíbrio inferior ao dele.

5 - Por que, para a medição do potencial de um eletrodo, é necessário utilizar um voltímetro de elevada impedância interna?

Isto é necessário por que devemos evitar a polarização do eletrodo do qual queremos conhecer o potencial. Se a impedância do voltímetro não for elevada, haverá passagem de corrente e o eletrodo será polarizado, tendo seu potencial modificado.

6 - Podemos afirmar que o potencial desenvolvido em um eletrodo será sempre o potencial de equilíbrio em qualquer situação? Por quê?

Não, para que esta condição seja atendida é necessário que na interface ocorra somente uma reação redox. Esta condição dificilmente é atingida na prática, principalmente quando a água é o solvente, pois sua dissociação gera íons H^+ que irão interferir nas reações interfaciais. Deste modo o potencial desenvolvido na maioria das condições corresponder a um potencial misto, determinado pela condição onde a velocidade da reação de redução de uma espécie do meio se iguala a velocidade de oxidação de outra espécie (geralmente o metal).

7 – Por que o potencial de um eletrodo é uma grandeza relativa? Cite dois eletrodos de referência.

Por que é impossível determinar o potencial de uma interface isolada. Deste modo, sempre se mede a diferença de potencial entre duas interfaces. No procedimento de medida, uma destas interfaces será o eletrodo de referência que possui propriedades reprodutíveis e potencial constante.

8 – Pesquise o valor do potencial de equilíbrio dos principais eletrodos de referência em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Como o potencial de equilíbrio destes eletrodos podem ser alterados? Qual a reação de equilíbrio para cada um deles.

O potencial de equilíbrio do eletrodo de referência pode ser alterado modificando a atividade da espécie iônica envolvida na reação redox.

9 – O que é a densidade de corrente de troca? Como ela depende da energia de ativação de uma reação eletroquímica? É possível medir diretamente a densidade de corrente de troca de uma reação eletroquímica? Por quê?

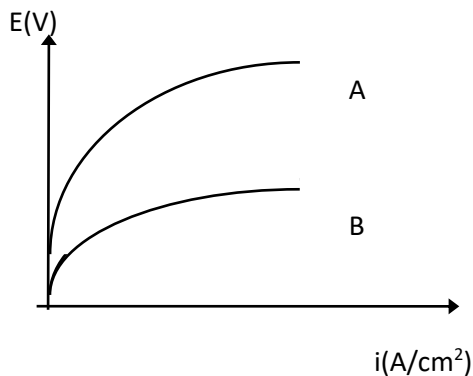
Corresponde ao valor da corrente gerada pela reação redox na condição de equilíbrio, sua dependência com a energia de ativação é que quanto maior o valor desta última grandeza mais lenta a cinética da reação interfacial e, conseqüentemente, menor o valor da densidade de corrente de troca. Não é possível medir diretamente o valor da densidade de corrente de troca, pois na condição em que ela é determinada a velocidade das reações de oxidação e de redução são iguais, deste modo, a corrente líquida através da interface (resultante que poderia ser medida) é sempre igual a zero. É possível fazer a determinação experimentalmente.

10 – Descreva sucintamente o processo de polarização anódica de um eletrodo. Destaque as modificações que ocorrem no potencial interfacial e suas conseqüências sobre a reação eletroquímica interfacial.

11 – O que representa a densidade de corrente de troca (i_0)? Explique, utilizando a equação de Butler-Volmer, como o valor desta grandeza está associado à barreira de energia de ativação, e também sua influência nos processos de polarização do eletrodo.

12 – Considere dois eletrodos “A” e “B” para os quais $i_0(A) > i_0(B)$. Se polarizarmos estes eletrodos 200 mV acima de seu potencial de equilíbrio, qual deles apresentará maior densidade de corrente? Explique.

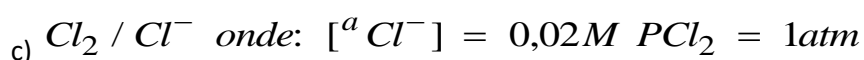
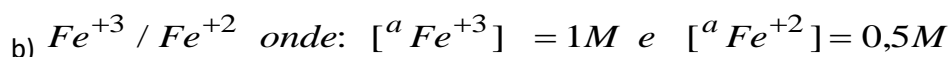
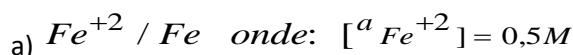
13 - A Figura a seguir apresenta duas curvas de polarização anódica para os metais A e B. Faça uma análise das curvas e responda: Qual dos metais aqui representados possui uma cinética de dissolução mais rápida? Justifique.



R: O metal B deve ter a cinética mais rápida, porque para uma dada densidade decorrente i de resposta, o eletrodo B se encontra menos polarizado em relação ao potencial de equilíbrio (desvia menos o potencial em relação à situação em que a corrente líquida é zero). A polarização do metal A é maior do que a polarização do metal B conforme pode ser visto na figura.

14 – Deduza, a partir da equação de Butler-Volmer, a equação de Tafel para um eletrodo polarizado anodicamente 50 mV acima de seu potencial de equilíbrio.

15 - Sabendo-se que o potencial do eletrodo de calomelano saturado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é de 0,242V, calcule os potenciais de equilíbrio, em relação ao eletrodo de calomelano saturado, dos seguintes eletrodos:



$$\text{Dados: } E^0_{Fe^{+2} / Fe} = -0,44V$$

$$E^0_{Fe^{+3} / Fe^{+2}} = +0,77V$$

$$E^0_{Cl_2 / Cl^-} = +1,36V$$

R: A equação de transformação dos potenciais na escala do eletrodo padrão de hidrogênio, EPH e do eletrodo de calomelano saturado, ECS é dada pela equação: $EPH = ECS + 0,242$ (Volts). Se os valores dados estão na escala EPH, a transformação será: $ECS = EPH - 0,242$ V.

16 – Determine os potenciais de equilíbrio padrão para o Mg^{2+}/Mg , Fe^{2+}/Fe , Al^{3+}/Al e Ag^+/Ag , sabendo-se que as variações das energias livres padrão das correspondentes reações de oxidação são $-456,9$ kJ/mol, $-84,9$ kJ/mol, $-479,9$ kJ/mol e $+76,9$ kJ/mol, respectivamente.

17 – Calcule o potencial de equilíbrio para as seguintes situações (considere que a temperatura do sistema como sendo de $25^\circ C$, $R = 8,3147$ J/mol.K).

- A) Eletrodo de ferro imerso em solução contendo $0,01$ M de sulfato de ferro ($FeSO_4$) ($E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V);
- B) Eletrodo de cobre imerso em solução contendo $1,5$ M de íons cúpricos ($E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ V);
- C) Eletrodo de Pt imerso em solução contendo $0,01$ M de íons Fe^{3+} e $0,5$ M de íons Fe^{2+} ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,763$ V);
- D) Eletrodo de Fe imerso em água destilada.

18 – A partir da equação de Nernst determine a dependência do potencial de equilíbrio do eletrodo de hidrogênio (H^+/H_2) com o pH da solução e com a pressão de H_2 . **Dica:** $pH = -\log(a_{H^+})$.

19 – Calcule a pressão de hidrogênio necessária para que o potencial de equilíbrio de H^+/H_2 numa solução $0,1$ M de $FeCl_2$ de $pH = 8,5$ seja igual ao potencial de equilíbrio do eletrodo de ferro.

20 – Verifique a possibilidade de corrosão para os seguintes sistemas:

- A) Ferro imerso em solução ácida ($pH = 3$) **ou** básica ($pH = 11$). A concentração de íons ferrosos em solução é de $0,5$ M. (Considere que a solução está desaerada).
- B) Cobre imerso em solução aquosa com $pH = 6$. (Solução desaerada).
- C) Cobre imerso em solução aquosa aerada (contendo O_2) com $pH = 6$.
- D) Cobre imerso em solução aquosa desaerada, com $pH = 3$, na presença de $0,5$ M de íons Fe^{3+} .

22 – O que diferencia o potencial de corrosão do potencial de equilíbrio?

23 – Explique o que é o potencial de corrosão. É possível medir diretamente a corrente de corrosão? Por quê?

RESPOSTA DA PARTE FALTANTE – Assim como para a densidade de corrente de troca no potencial de corrosão a resultante da corrente interfacial é zero, pois a reação de redução ocorre com a mesma intensidade da reação de oxidação.

24 – Discuta como a presença de inclusões mais nobres polariza um metal imerso em uma solução eletrolítica? Este material irá corroer se imerso em uma solução hipotética completamente livre de espécies que possam se reduzir?

Em um eletrólito o potencial da inclusão é diferente do potencial da matriz do metal, podendo ser mais nobre ou menos nobre. Como a inclusão está eletricamente conectada ao metal, devido à diferença de potencial existente entre as duas fases os elétrons saem da região de menor potencial para a de maior potencial. Como a resistência ao fluxo de elétrons através do metal é

muito baixa, na prática, a inclusão e o metal estão curtos circuitados e no mesmo potencial (que é um valor intermediário entre os potenciais do metal e da inclusão). No eletrólito, normalmente, existem espécies com potencial mais nobre e que podem se reduzir, consumindo os elétrons que saem da região de maior potencial para a região de menor potencial. A reação de redução provoca um desbalanceamento de cargas no eletrólito que é suprido pela reação de oxidação do componente menos nobre (inclusão ou metal), os elétrons gerados reação de oxidação serão enviados para a região mais nobre (inclusão ou metal) onde serão novamente consumidos gerando um processo que se auto-alimenta.

Se não existirem espécies que se reduzam no meio em que o metal com a inclusão estão imersos, o metal não irá corroer. O potencial assumido pelo sistema (metal + inclusão) dependerá da condutividade do eletrólito.

25 – Use curvas de polarização para demonstrar como a polarização (aumento da dificuldade) e a despolarização (cinética mais fácil) da curva anódica afetam o potencial e a corrente de corrosão. Qual das duas situações é mais conveniente para um material que deve ser utilizado em meio corrosivo.

26 – Em um ensaio de corrosão realizado com corpos de prova de Zn verificaram-se os seguintes resultados de perda de massa: 1,035 g; 1,060 g; 1,010 g e 1,085 g. O tempo de imersão utilizado no ensaio foi de 1 dia, e a área exposta à solução foi de 4 cm². Determine a velocidade de corrosão do Zn em mdd, em termos de perda de espessura (mmpy e mpy) e sob a forma de densidade de corrente. **Dados:** $\rho_{Zn} = 7140 \text{ kg/m}^3$; massa atômica do Zn = 63 g/mol; n^o de oxidação mais comum +2, 1 F = 96500 C. **Dica:** para o cálculo da perda de massa utilize a média dos quatro valores.

27 – Considere que um eletrodo de Zn se encontra imerso em solução aquosa desaeurada (pH = 5) contendo 10⁻³ M de íons Zn²⁺. Para este sistema esboce as curvas de polarização anódica e catódica, em um mesmo gráfico. Determine a velocidade de potencial de corrosão graficamente e utilizando as curvas de Tafel. Transforme a velocidade de corrosão calculada em perda de espessura (mmpy). **Sugestão:** Para facilitar a obtenção das curvas de polarização utilize um papel milimetrado.

Dados:

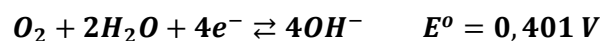
$$i_{o(\frac{Zn^{2+}}{Zn})} = 10^{-6} \text{ A/cm}^2; \quad i_{o(\frac{H^+}{H_2})} = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

Coefficientes de Tafel: para a reação anódica 0,3 V/década e para a reação catódica 0,4 V/década.

Dica: Lembrar que o coeficiente de Tafel catódico é SEMPRE negativo.

28 – Considere que um eletrodo de Ferro está imerso em uma solução básica (pH = 11) contendo íons Oxigênio. Sabendo que a concentração de íons Fe²⁺ em solução é de 0,3 M e que a densidade de corrente limite para a reação de redução do oxigênio é de 10⁻⁴ A/cm², determine a densidade de corrente de corrosão e o potencial de corrosão para o ferro neste sistema. Esquematize graficamente as curvas de polarização catódica e anódica para este sistema.

Dados:



$$i_{o(\frac{Fe^{2+}}{Fe})} = 10^{-7} \text{ A/cm}^2; \quad i_{o(\frac{H^+}{H_2})} = 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \quad i_{o(\frac{O_2}{OH^-})} = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

Coefficientes de Tafel: para a reação anódica 0,25 V/década e para a reação catódica de redução do hidrogênio 0,3 V/década e para a reação catódica de redução do oxigênio 0,25 V/década.

29 – Uma amostra de Cádmiu é imersa em soluções desaeuradas de diferentes pHs a 25^o C.

A) Determine o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão para uma solução de pH = 0;

B) Idem para uma solução de pH = 4;

C) Qual deverá ser o pH da solução para que não ocorra a corrosão do cádmio?

Para a resolução do item (B) considere a seguinte relação entre as densidades de corrente de troca e as atividades:

$$\frac{i_o}{i'_o} = \left(\frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} \right)^\beta$$

Dados:

Cd^{2+}/Cd : $i_o = 10^{-6}$ A/cm² para $[Cd^{2+}] = 10^{-6}$ M, $b_a = 59$ mV/década;

H^+/H_2 : $i_o = 10^{-7}$ A/cm² sobre Cd para pH = 0; $b_c = -118$ mV/década.

30 – Esquematize uma curva de polarização anódica para um metal passivo indicando todas as suas regiões características.

31 – Defina potencial de pites. Considerando que as condições do eletrólito influenciam no valor do potencial, o que você esperaria que ocorresse com o valor do potencial de pites à medida que a agressividade do meio aumenta.

32 – Em um diagrama de Pourbaix que tipo de equilíbrio correspondem as linhas verticais, as horizontais e as inclinadas, exemplifique pesquisando um diagrama disponível na literatura (**é possível encontrar tais diagramas em páginas da internet**). É possível prever velocidade de reação utilizando tais diagramas como base?