

**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 de modo sucinto a formação da dupla camada elétrica e a influência do potencial interfacial no estabelecimento do potencial de equilíbrio 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 ( $\Delta G$ ) do reagente e do produto envolvidos na reação de oxirredução são diferentes.**

3 – 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.

4 - 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.**

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

**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 se iguala a velocidade de oxidação de outra espécie.**

6 – 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 características constantes.**

7 – Pesquise o potencial dos principais eletrodos de referência em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Como o potencial de equilíbrio destes eletrodos podem ser alterados?

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

8 – O que é a densidade de corrente de troca e 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?

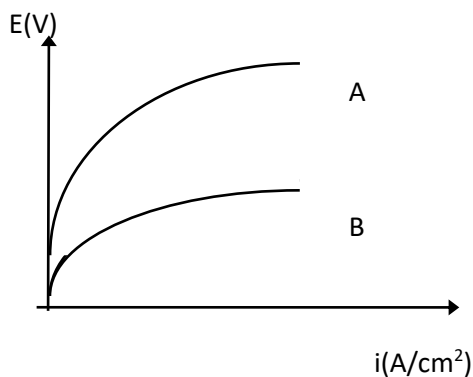
**Corresponde ao valor da corrente gerada pela reação redox na condição de equilíbrio, sua dependência com a energia de ativação é que quanto maior o valor desta última grandeza mais lenta a cinética da reação interfacial e, conseqüentemente, menor o valor da densidade de**

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.

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

10 – 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.

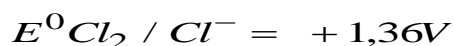
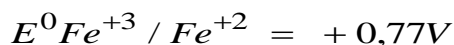
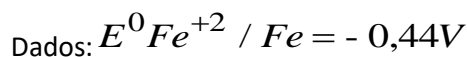
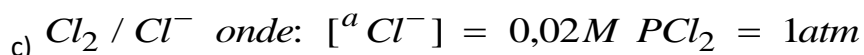
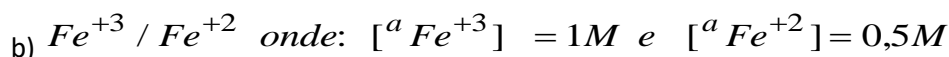
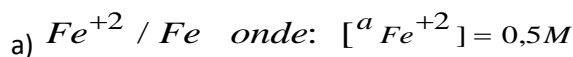
11 - A Figura dada a seguir apresenta duas curvas de polarização anódica para os metais A e B. Faça uma análise das curvas e responda: Qual dos metais aqui representados possui uma cinética de dissolução mais rápida? Justifique



**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.**

12 – 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.

13 - 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:



**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.**

14 – 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.

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

16 – 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:**  $pH = -\log(a_{H^+})$ .

17 – 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.

18 – 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  $Fe^{3+}$ .

19 – 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.**

20 – Discuta como a presença de inclusões 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 curto-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.

21 – 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 cm<sup>2</sup>. Determine a velocidade de corrosão do Zn em mdd, em termos de perda de espessura (mppy 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<sup>o</sup> de oxidação mais comum +2, 1 F = 96500 C. **Dica:** para o cálculo da perda de massa utilize a média dos quatro valores.

22 – Considere que um eletrodo de Zn se encontra imerso em solução aquosa desaeurada (pH = 5) contendo 10<sup>-3</sup> M de íons Zn<sup>2+</sup>. 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 (mppy). **Sugestão:** Para facilitar a obtenção das curvas de polarização utilize um papel milimetrado.

**Dados:**

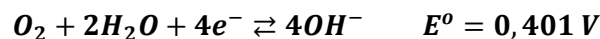
$$i_{o(\frac{Zn^{2+}}{Zn})} = 10^{-6} \text{ A/cm}^2; \quad i_{o(\frac{H^+}{H_2})} = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

**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.

23 – Considere que um eletrodo de Ferro está imerso em uma solução básica (pH = 11) contendo íons Oxigênio. Sabendo que a concentração de íons Fe<sup>2+</sup> em solução é de 0,3 M e que a densidade de corrente limite para a reação de redução do oxigênio é de 10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup>, 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.

24 – Uma amostra de Cádmiio é imersa em soluções desaeuradas de diferentes pHs a 25<sup>o</sup> C.

- Determine o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão para uma solução de pH = 0;
- Idem para uma solução de pH = 4;
- 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<sup>2+</sup>/Cd:  $i_o = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  para  $[Cd^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ ,  $b_a = 59 \text{ mV/década}$ ;

H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>:  $i_o = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  sobre Cd para pH = 0;  $b_c = -118 \text{ mV/década}$ .

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

25 – 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.

26 – 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?