



**Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Curso de Licenciatura em Química**

PROJETO FINAL DE CURSO

CORROSÃO: UMA VISÃO PARA O ENSINO MÉDIO

SORAIA PAULA RIBEIRO

Sob a Orientação da Professora
Msc. Juliana Rangel do Nascimento

RIO DE JANEIRO

2008



CORROSÃO: UMA VISÃO PARA O ENSINO MÉDIO

SORAIA PAULA RIBEIRO

MONOGRAFIA SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO REQUISITO FINAL
PARA A OBTENÇÃO DE GRAU EM LICENCIATURA EM QUÍMICA

Prof. MSc. Juliana Rangel do Nascimento, Faculdade de Educação/UFRJ
(orientadora)

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Carmem Lúcia de Oliveira Mendes, Instituto de Química/UFRJ

Prof. Dr. Roberto Marchiori, Instituto de Química/UFRJ

Prof. Dr Ricardo Cunha Michel, Instituto de Macromoléculas/UFRJ

Rio de Janeiro - RJ / Brasil

Dezembro / 2008

*Você nunca está só.
A vida sempre é feita de pessoas e lugares,
E em nossos corações e mente é onde
Guardamos o que vivemos e sentimos.
Lembre-se, sempre em mostrar o seu melhor
Para que as pessoas e lugares só tenham
Lembranças e sentimentos bons para com você.
Sua felicidade está nas suas mãos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas graças que me concede todos os dias.

Ao meu grande amor, minha filha Esther que com seu carinho e amor me mostra o que é amar verdadeiro.

Aos meus pais Aníbal e Josephina, que mesmo não estando mais entre nós, são a lembrança e firmeza que me levantam e me fazem não desistir nunca, meus irmãos Loise, Claudia e Mauro, e sobrinha Patrícia que estiveram sempre presentes, fornecendo apoio, carinho e amizade.

Às minhas queridas, orientadora Juliana Rangel e orientadora acadêmica Carmen Lucia Mendes pela evolução intelectual, experiência e amizade concedida.

Às dedicadas e queridas Jaqueline e Tácia por toda a sua orientação, confiança e amizade.

A todos os professores do Instituto de Química pelo conhecimento adquirido.

À Janaína, Flávia e Adriana por seus pensamentos positivos e amizade.

Aos Gustavo, Fábio e Rodrigo pelos conselhos, atenção fornecida, pela paciência e amizade demonstrada.

A todos os amigos da REDUC/IE pelos momentos alegres, e apoio neste final de projeto.

À Sônia, Ari e Vânia pela paciência e excelente trabalho.

A todos os amigos que passaram por mim durante este período de pesquisa.

A todos aqueles que colaboraram durante esta jornada de crescimento seja com um caderno, grupo de estudo, seja com um gesto ou qualquer outra forma.

Muito obrigada. Paz e Um Beijo no Coração de todos!

RESUMO

Sabe-se hoje que cabe ao professor de Química despertar nos alunos o caráter investigativo para os mais diversos temas correlacionado ao cotidiano e o pensamento científico. Assim, com o intuito de estabelecer um vínculo entre o estudo de Eletroquímica e o cotidiano dos alunos, são apresentadas diversas formas de abordagem teórica e prática no Ensino Médio para as reações de corrosão que são comuns em nossa sociedade, podendo ser evidenciadas por um de seus produtos que é chamado de “ferrugem”. Este trabalho foi fundamentado na pesquisa em títulos de Ensino Médio e títulos específicos de Corrosão, com adequação da linguagem destes últimos para alunos do Ensino Médio. A sociedade possui uma tecnologia susceptível a fenômenos naturais, tais como os mais diversos tipos de intempéries, mas danos aos materiais podem ser evitados com o uso de revestimentos (pintura) ou revestimento metálico, incluindo também outras formas de proteção como o uso de inibidores de corrosão e biocidas, alcançando uma redução da corrosividade do meio. Após um levantamento bibliográfico em livros de ensino médio, foram relacionados 6 experimentos, ligados a Eletroquímica no Ensino Médio, que podem ser realizados com segurança e praticidade em sala de aula ou laboratório de Química. Sugere-se a aplicação de uma série de perguntas para interpretação dos fenômenos que ocorrem nos experimentos e também sua associação a vida cotidiana. Evidencia-se a possibilidade de exploração e ampliação das atividades teóricas e práticas encontradas neste trabalho, com a utilização de atributos próprios do ser humano que são: curiosidade, atenção, raciocínio e determinação que, em última análise, são respostas naturais do ser humano quando colocados frente a um problema ou desafio.

SUMÁRIO

1. Introdução	8
2. Objetivo	17
3. Revisão Bibliográfica	18
3.1. Ferro	18
3.2. Ligas Ferrosas	19
3.3. Corrosão	19
3.4. Inibidores de Corrosão e sua importância	20
4. Metodologia	22
4.1. Uma abordagem para Aulas do Ensino Médio	22
4.2. Eletroquímica para o nível médio – parte teórica	23
4.3. Eletroquímica para o nível médio – parte prática	41
5. Resultados e Discussão	55
6. Conclusão	57
7. Referências	58

LISTA DE SIGLAS

Sigla	Significado
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrada
d.d.p	Diferença de Potencial
ASTM	American Society for Testing and Materials
NACE	National Association of Corrosion Engineers
ABRACO	Associação Brasileira de Corrosão
ABQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo
AISI	American Iron and Steel Institute
API	American Petroleum Institute
E^0	Potencial Padrão de Redução
C_{DCE}	Capacitância da dupla camada elétrica
C	capacitância ($F.cm^{-2}$)
f	freqüência (Hz)

1 – INTRODUÇÃO:

Os metais têm sido dos materiais muito empregado em variados campos de bens de produção básicos da sociedade. E, nessas últimas décadas, tem havido progressos consideráveis tanto na fabricação de novas ligas metálicas quanto no desenvolvimento de novos materiais. Mas, pelo amplo uso de materiais metálicos é comum e de esperar que o campo de exposição à deterioração também evolua na mesma proporção. Essa exposição à deterioração é vista sob a forma comumente chamada de "ferrugem", e cientificamente conhecida como corrosão. A propósito, é sob a forma de "ferrugem" que a dimensão do uso dos metais na sociedade passa a ser percebida, sobretudo quando sua durabilidade e desempenho deixam de atender aos fins que se destinam. A estreita associação de "ferrugem" à deterioração, e outras formas de deterioração, são desconhecidas ou ignoradas no âmbito do senso comum, mesmo porque muitas delas não são visíveis a olho nu. O processo corrosivo pode ser iniciado de várias formas, mas deixando bem claro que a "ferrugem" é um produto do processo de corrosão e não a causa.

O processo corrosivo mais amplo pode ser desdobrado em tópicos, que foi reescritos neste trabalho. Sem que se perceba ao longo de sua formação, o processo corrosivo acaba fazendo parte direta ou indiretamente do cotidiano diversificado, seja dos profissionais de obras ou construções civis, públicas ou privadas, nos reparos de prédios, pontes e viadutos; ocorre "ferrugem" em embalagens industriais; seja dos engenheiros ou cientistas químicos nos socorros técnicos de emergência aos riscos de contaminações de produtos alimentícios, rompimentos de adutora de água, derramamento de petróleo provocado por furos em oleodutos ou tanques de armazenamento, etc. Todos estes casos com passíveis conseqüências trágicas, senão fatais, à população; seja do homem comum, nos inusitados colapsos em eletrodomésticos de uso mais difundido, como geladeiras, fogões e máquinas em geral. Enquanto isso o homem comum, no seu cotidiano, continua a se defrontar e arcar com a "ferrugem" ou a corrosão das grades do jardim, portões de suas casa, dos automóveis, dos eletrodomésticos, do bocal da lâmpada, enfim, de todos os sistemas materiais que envolvem o seu dia-a-dia.

Casos de corrosão em tubulações e torneiras para água potável em prédios residenciais são tantos e alguns tão sérios que resultaram em litígios na Justiça Civil com ações de perdas e danos. Muitos deles são atribuídos as tubulações de aço galvanizado corroídas prematuramente devido à má qualidade dos revestimentos

de zinco; ou, às argamassas e cimento aditivado com produtos químicos que uma vez aplicadas nas paredes, acabam sendo agressivos a este material ocasionando, furos e vazamentos. Buracos nas ruas também são reflexos de adutoras de água potável ou de tubulações de esgoto sanitário corroído que oneram os cofres públicos além de trazer sérios problemas a população. As adutoras e redes de esgoto, provavelmente, foram instaladas sem os conhecimentos, os princípios básicos e os mecanismos de corrosão e de proteção anticorrosiva. Esses fatos acabam significando que corrosão é um permanente desafio ao homem, pois quando mais a ciência cria e evolui e a tecnologia aplica avança, mais ela encontra espaço e maneiras de se fazer presente.

Atualmente, a pesquisa tecnológica sobre corrosão passa por um processo interdisciplinar ao utilizar conhecimentos de áreas afins, da Química, Metalurgia, Eletroquímica, Termodinâmica, Cinética Química e Física do Estado Sólido, o que reclama, por si, a integração de numerosas instituições de pesquisas, associações e técnicos especializados. A National Association of Corrosion Engineers - NACE, por exemplo, entidade mundial voltada ao estudo de corrosão, já congrega mais de 7000 técnicos de diversas áreas em todo o mundo. No Brasil, a Associação Brasileira de Corrosão - ABRACO, sediada no Rio de Janeiro já reúne considerável contingente de profissionais de campos variados do conhecimento técnico. O Instituto Brasileiro de Petróleo - IBP e a Associação Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados - ABQUIM também possuem comissões técnicas que tratam da interação do processo corrosivo com equipamentos industriais. Estas instituições por meio de vários congressos e seminários têm apresentado respeitado volume de produção científica e, por conseguinte, um excelente trabalho de divulgação. [1]

No dimensionamento dos diversos efeitos produzidos por essa "onda corrosiva", é possível que os danos provocados no presente sejam irreversíveis, mas as incidências no futuro podem ser controladas, a menos que se ignore a contribuição da educação, como via de revelação consciente destes problemas. Ela é a ponta de acesso e de permanência à apropriação do ser humano no mundo, pelos horizontes que descortina ao longo da existência.

Uma definição para a corrosão consiste na deterioração dos materiais, geralmente metálicos, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associado ou não a esforços mecânicos. [2]

Sendo um fenômeno observado cotidianamente em materiais, é um desafio natural evita-lo, visto que toda matéria, incluindo nós os seres humanos, estão em processo de envelhecimento e oxidação natural nesta atmosfera terrestre. É de grande importância que seja despertado uma visão científica do que é observado em nosso cotidiano, abordando este tema em concordância com o currículo do ensino médio. Dando uma pequena introdução do que encontramos na literatura sobre corrosão, este trabalho vem sugerir esta ligação.

A ênfase aqui descrita será sobre a corrosão dos materiais metálicos. Esta corrosão é denominada corrosão metálica.

1.1 OS PROBLEMAS DE CORROSÃO

Selecionar material com inadequada resistência à corrosão para uma determinada aplicação pode ser oneroso. Perdas diretas e indiretas que podem resultar de um ataque corrosivo podem ser:

- ✓ Quebra de equipamento e prejuízos.
- ✓ Substituição prematura de equipamentos com reflexos no custo industrial.
- ✓ Necessidade de projetos superdimensionados para suportar os efeitos da corrosão: exemplo aumento nas espessuras, diâmetros e outros.
- ✓ Paralisação inesperada do equipamento causando transtornos no planejamento de produção.
- ✓ Perda de um produto (exemplo, se uma tubulação de um sistema hidráulico desenvolve um vazamento devido a uma corrosão induzida, contaminando o produto).
- ✓ Perda de eficiência (exemplo: produtos gerados pela corrosão diminuem a velocidade de transferência de calor em um sistema de resfriamento).

Algumas destas perdas indiretas podem custar mais que a diferença de preço entre um material que teria uma performance satisfatória e outro não. Portanto é importante considerar o potencial de perdas indiretas devido à corrosão quando for feita a seleção do material a ser aplicado.

Corrosão também constitui um significativo risco de segurança quando a falha ocorre em partes críticas de um meio de transporte.

Além dos aspectos econômicos e segurança, corrosão é importante do ponto de vista de conservação de recursos de materiais. [3]

Para o estudo dos processos de corrosão podem ser classificados segundo o MEIO em que ocorrem e segundo sua MORFOLOGIA. A seguir são apresentadas as classificações e suas definições. [4]

1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE CORROSÃO

1.2.1 SEGUNDO O MEIO

Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão:

- ✓ **Corrosão Química:** São os casos em que o metal reage com um meio não iônico, por exemplo, ocorre no caso de oxidação ao ar a alta temperatura [4].
- ✓ **Corrosão Eletroquímica:** Em todos os casos de corrosão ocorre a participação de íons metálicos. No entanto, defini-se corrosão eletroquímica os casos em que ocorre um transporte simultâneo de eletricidade através de um eletrólito. A este importante grupo pertencem: a corrosão em soluções salinas e água do mar, a corrosão atmosférica, a corrosão em solos, etc [4].

Os processos de corrosão eletroquímica são mais freqüentes na natureza e se caracterizam basicamente por:

- ✓ Necessariamente na presença de água no estado líquido;
- ✓ Temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, sendo a grande maioria na temperatura ambiente;
- ✓ Formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica.

Nos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, O_2 , S, H_2S , CO_2 entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos [3].

Conclui-se, portanto, que nestes casos a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos, conforme representado na Figura 1.

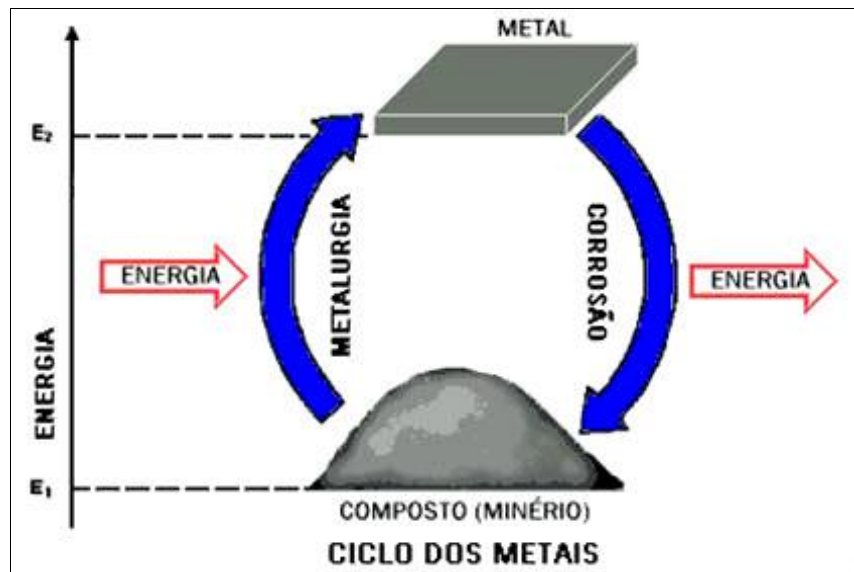


Figura 1: Processo de Corrosão e obtenção de metais em metalurgia [26].

1.2.2. SEGUNDO A MORFOLOGIA

A classificação segundo o meio é útil no estudo dos mecanismos de ataque, entretanto, querendo-se avaliar os danos causados pela corrosão torna-se mais conveniente fazer uma classificação conforme como descrito abaixo. Alguns exemplos destes tipos de corrosão podem ser observados na Figura 2.

- ✓ **Corrosão Uniforme:** É a forma menos agressiva de corrosão. O ataque, neste caso, se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica, e sua penetração média é igual em todos os pontos.
- ✓ **Corrosão Alveolar:** A corrosão alveolar se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro.
- ✓ **Corrosão Puntiforme (pite):** Este tipo de ataque, assim como a intergranular e intragranular, é uma das formas mais perigosas em que a corrosão pode-se apresentar. Neste caso a quantidade de material afetado não guarda relação com a magnitude dos inconvenientes. Durante a corrosão puntiforme, ou pite, o ataque se localiza em um ponto isolado da superfície metálica e se propaga até o interior do metal, muitas vezes transpassando. Uma variação deste tipo de corrosão é a corrosão em frestas, ou *Crevice Corrosion* [2].



Figura 2: Formas de Corrosão [2].

1.3 PRINCIPAIS FORMAS DE CORROSÃO

- ✓ **Corrosão Uniforme Geral:** Ataque corrosivo caracterizado por uma diminuição da espessura do material devido uma perda regular de metal da superfície corroída.
- ✓ **Corrosão Atmosférica:** Corrosão ou degradação do material quando exposto ao ar e seus poluentes principalmente em atmosferas úmidas. Ex. Estrutura metálica de aço abandonada, caixa d'água, pontes metálica, etc.
- ✓ **Corrosão Galvânica:** Corrosão que ocorre quando metais ou ligas com potenciais eletroquímicos diferentes são acoplados um ao outro. Ex: corrosão do parafuso de ferro na antena de TV que é fabricada de alumínio.
- ✓ **Corrosão por Corrente de Fuga:** Corrosão causada por fuga de corrente elétrica contínua devido a um aterramento elétrico mal executado.

- ✓ **Corrosão Biológica Geral:** Corrosão microbiológica refere-se a corrosão e perda de metal causada por microorganismos. É caracterizada por pequenas colônias dispersas. Ex. corrosão da hélice de barcos quando microorganismos a ela se agregam liberando ou absorvendo oxigênio. Este fenômeno é particularmente observado em indústrias de conservas alimentícias.
- ✓ **Corrosão por Sais Fundidos:** Corrosão de metais devido à ação de vapores de sais fundidos. Ex. Instalações de tratamento térmico de metais onde o aquecimento é feito através de sais fundidos.
- ✓ **Corrosão por Metais Líquidos:** Degradação corrosiva de metais em presença de certos metais líquidos como mercúrio, zinco, chumbo e cádmio. Esta ação corrosiva pode provocar: dissolução química metal/metal (amalgamação), fragilização e quebra.
- ✓ **Corrosão em Alta Temperatura:** Corrosão pela reação de metais expostos a agentes oxidantes a altas temperaturas provocando: Oxidação, Sulfetação, Carbonização e outras formas menos comuns. Ex. metais ou ligas quando aquecidos a partir de um combustível contaminado, por exemplo, com enxofre [5].

1.3.1 CORROSÃO LOCALIZADA

Toda ou a maioria da perda metálica ocorre em discretas áreas.

- ✓ **Filiforme:** Ocorre em superfícies pintadas com um delgado filme de tinta base orgânica, tipicamente 0.1mm de espessura, caracterizado pela aparência de finos filamentos em direções semi-aleatórias de uma ou mais fontes.
- ✓ **Fissura:** Corrosão que ocorre em trincas, estreitas aberturas ou espaços metal/metal ou não-metal/metal.
- ✓ **Corrosão por Pontos:** Corrosão extremamente localizada caracterizada por aparecimento de pequenas depressões sobre a superfície metálica. A corrosão por pontos é observada sobre superfícies com pouca ou nenhuma corrosão generalizada.
- ✓ **Microbiológica:** Corrosão que ocorre quando há presença de microorganismos no meio, sendo um subproduto de seu metabolismo, o principal fator de aceleração na corrosão localizada [5].

1.3.2 CORROSÃO DEVIDO A FATORES METALÚRGICOS

Formas de ataque onde a metalurgia exerce uma significativa influência.

- ✓ **Intergranular:** Corrosão que ocorre quando a velocidade de corrosão das áreas de contorno de grãos (metalúrgicos) de uma liga excede àquela do interior do grão. Este fenômeno ocasiona a migração de elementos em direção aos contornos de grãos e o conseqüente empobrecimento da matriz metalúrgica.
- ✓ **Deslocamento:** Uma forma de corrosão caracterizada pela remoção preferencial de um dos componentes da liga deixando para trás uma estrutura residual alterada [5].

1.4 FATORES QUE POTENCIALIZAM A AÇÃO DEGRADANTE DA CORROSÃO

- ✓ **Erosão:** Remoção do material superficial pela ação de vários impactos de partículas sólidas ou líquidas.
- ✓ **Fricção:** Atrito entre duas superfícies metálicas ou não.
- ✓ **Cavitação:** O fenômeno de cavitação ocorre em áreas com altas velocidades de fluxos e rápidas mudanças de pressões. Isto causa colapso de bolhas de gás ou vapor projetando forças poderosas na superfície metálica removendo a camada de passivação e desta forma potencializando a corrosão.
- ✓ **Fadiga:** É o resultado de ações combinadas de tensões cíclicas.
- ✓ **Ruptura Induzida pelo Meio Ambiente:** Formas de falhas que são produzidas em materiais com tensões residuais.
- ✓ **Trincas sob tensão:** Propagação de trinca devido a uma tensão aplicada [5].

1.5 MÉTODOS QUE MELHORAM A RESISTÊNCIA A CORROSÃO:

Alguns materiais de elevado uso industrial possuem baixa resistência a corrosão na maioria dos meios. Esta resistência pode ser melhorada, até mesmo podendo ser obtida no seu mais elevado grau, utilizando técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva.

1.5.1 REVESTIMENTOS

Os revestimentos constituem-se em películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, ampliando a resistência à corrosão do material metálico.

Esta película pode dar ao material um comportamento mais nobre, como é o caso das películas metálicas mais catódicas que o metal de base, ou protegê-lo por ação galvânica, ou ainda, se constituem numa barreira entre o metal e o meio.

Os revestimentos podem ser: metálicos, não metálicos, inorgânicos ou orgânicos. A sua utilização pode ser no aumento da resistência à corrosão atmosférica, na imersão e na corrosão pelo solo. [5]

1.5.2 INIBIDORES DE CORROSÃO

O aumento da resistência à corrosão pelo uso dos inibidores de corrosão constitui-se em uma técnica muito utilizada, especialmente quando o meio corrosivo é líquido.

Os inibidores são compostos químicos que quando adicionados ao meio que promovem polarização anódica ou catódica, são formadores de película que aumentam a resistência de contato nestas áreas [2].

2 - OBJETIVOS

- ✓ Apresentação de formas de abordagem para sala de aula e laboratórios de Química dos temas Eletroquímica e Corrosão, visando melhor aprendizado e visualização de reações eletroquímicas, no estudo de corrosão de metais e ligas.
- ✓ Apresentação de experimentos a serem realizados em aulas do ensino médio, que visam ilustrar ou desenvolver conceitos básicos de Eletroquímica e Corrosão, para que os alunos estudando tais conceitos possam ter o entendimento da necessidade e aplicações do estudo de eletroquímica.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FERRO

O ferro é um metal abundante na natureza e se apresenta, em geral, sob a forma de sulfatos e óxidos. Na forma metálica o ferro apresenta diferentes arranjos cristalinos designados como ferro alfa (α), gama (γ) e delta (δ). A temperatura de ponto de fusão do ferro é de 1538 °C. Abaixo desta temperatura o ferro se cristaliza sob a forma de um retículo cúbico de corpo centrado (CCC) – Figura 3 – sendo esta forma chamada de ferro δ . Esta forma tem sua estabilidade mantida a temperatura de 1394 °C, onde ocorre rearranjo dos átomos dando origem a um retículo cúbico de face centrada (CFC), designado ferro γ . E aproximadamente a 912 °C não ocorre nenhuma modificação de magnitude estrutural [6,7].

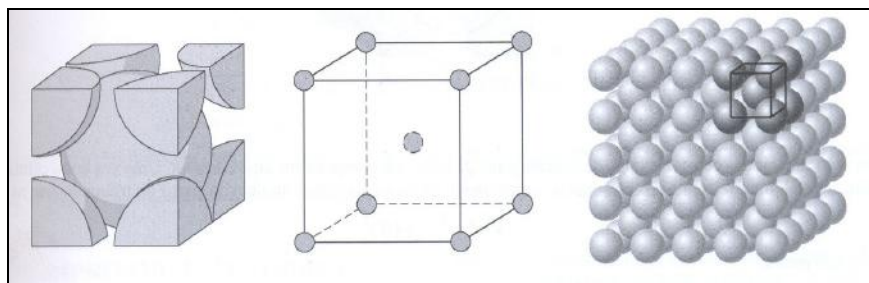


Figura 3: Retículo Cúbico de Corpo Centrado (CCC) [6]

O ferro puro, em temperatura ambiente, apresenta forma de ferro α , que é designado ferrita. O fator de empacotamento para a estrutura CCC do ferro α é de 0,68, ou seja, aproximadamente 68% do volume de sua estrutura é ocupada por átomos de ferro, e para a estrutura CFC, ferro γ , tem-se um fator de empacotamento de 0,74. Essas estruturas apresentam cela unitária cúbica de empacotamento compacto com um ponto no centro de cada face. Aço é uma liga de cerca de 2% ou menos de carbono em ferro, sendo os átomos de carbono muito menores que os de ferro, podem se ajustar nos interstícios, ou vacâncias, no retículo do ferro e este material resultante é chamado de liga intersticial [6,7], tendo o carbono um diâmetro atômico aproximadamente 1,5 Å. Com átomos que apresentam diâmetro atômico semelhante ao ferro ($d \approx 2,5 \text{ \AA}$), por exemplo o cromo, que apresenta diâmetro 2,5 Å, podem-se agregar na célula unitária e substituir um átomo de ferro. Desta forma, com adição de outros elementos pode-se obter diferentes ligas ferrosas [6].

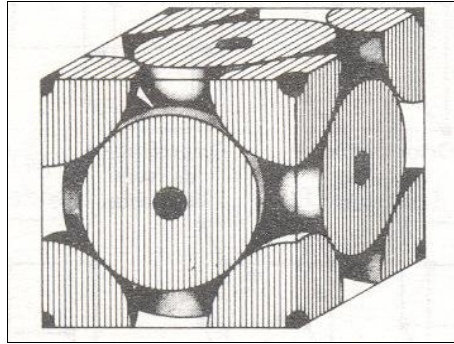


Figura 4: Célula Cúbico de Faces Centradas (CFC). [6]

3.2 LIGAS FERROSAS

As ligas ferrosas são classificadas de acordo com o percentual de seus elementos de liga. Particularmente o carbono exerce grande influência nas propriedades químicas e mecânicas de ligas ferrosas, sendo que a partir do percentual deste elemento uma distinção entre algumas ligas:

- ✓ Ferro fundido: ligas de ferro-carbono, com teor de carbono superior a 2,1%;
- ✓ Aços: ligas de ferro-carbono, com teor de carbono inferior a 2,1%;

A variação do percentual de carbono origina diferentes tipos de aço carbono.

- ✓ Aço doce: $0,008 < \%C < 0,15$
- ✓ Aço baixo carbono: $0,15 < \%C < 0,30$
- ✓ Aço médio carbono: $0,30 < \%C < 0,50$
- ✓ Aço alto carbono: $0,50 < \%C < 2,1$

O limite inferior de carbono (0,008%) corresponde à máxima solubilidade do carbono no ferro α , à temperatura ambiente; o limite superior (2,1%), corresponde à máxima quantidade de carbono que se dissolve no ferro γ à temperatura de 1147 °C [7].

3.3 CORROSÃO

A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas de cobre, por exemplo, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicos e concreto [2].

São grandes as perdas econômicas causadas pela corrosão, como os custos com substituição de peças ou equipamentos e com manutenção dos processos de

proteção. A corrosão também diminui a vida útil dos produtos de aço, tais como pontes e automóveis, e a substituição do metal corroído custa bilhões de dólares por ano [2,4]. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso [4,8].

Outra conceituação simples diz que a corrosão é o processo inverso do processo metalúrgico extrativo (Figura 1). Parte-se do metal e tem-se como resultado da interação deste com o meio onde está inserido, o produto de corrosão, uma forma combinada de metal. Esse processo é espontâneo, podendo haver liberação de energia, pois o conteúdo energético do produto de corrosão é menor que o de metal de partida [8].

Sendo a corrosão um processo destrutivo, presente nas mais variadas atividades já citadas neste trabalho. Pode-se agora concluir sua importância social e econômica para todos os cidadãos. Desde um médico quando tem que escolher o material para ser utilizado como de implantes ortopédicos e de material de uso cirúrgico, até uma senhora dona de casa, que tem que conviver com eletrodomésticos que podem apresentar falhas de funcionamento, se esses produtos não atenderem a requisitos mínimos de proteção contra corrosão [4,9].

3.4 INIBIDORES DE CORROSÃO E SUA IMPORTÂNCIA

Inibidores de corrosão podem ser definidos como substâncias ou mistura de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão [10].

As moléculas orgânicas apresentam uma larga escala de utilização onde se destacam os tensoativos que agem formando um filme protetor na interface metal/solução, sob áreas anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. Na indústria petrolífera, os inibidores tensoativos aminados são injetados com fluidos de perfuração em poços de petróleo para evitar a corrosão em hastes, bombas e tubulações de aço [2].

As bases ativas orgânicas são as mais utilizadas para proteger os metais contra a corrosão em eletrólitos ácidos, pois se adsorvem na superfície atuando como filmes protetores, simultaneamente nas áreas anódicas e catódicas. A maioria das matérias

ativas orgânicas contém pelo menos um grupo polar com um átomo de nitrogênio, enxofre ou oxigênio [11].

A grande maioria dos inibidores inorgânicos (exemplo: nitratos, cromatos, molibdatos) atuam promovendo uma rápida oxidação do metal formando uma camada de óxido ocupando o local de sítios ativos de oxidação, reduzindo os processos anódicos.

Os inibidores orgânicos têm substituído com maior freqüência os inorgânicos comumente usados, pois são de mais baixo custo e não contaminam o meio ambiente.

A indústria do petróleo talvez seja o setor de atividade produtiva que mais utiliza inibidores de corrosão, pois estes são empregados desde a etapa de extração do petróleo até o seu refino [11]. Nos processos de produção de petróleo cru são usados com freqüência fluidos de acidificação que contém 15 a 28% em peso de HCl, misturas de 13,5% em peso de HCl e 1,5% em peso de HF ou ácidos orgânicos como ácido fórmico ou acético a fim de estimular e recuperar a produção através do aumento da permeabilidade da formação rochosa produtora [12].

Sendo os ácidos fortes meios corrosivos, mesmo em relação aos aços inoxidáveis empregados nos sistemas de injeção e nas colunas de perfuração, é necessário o uso de inibidores de corrosão para a proteção dos materiais. Como a integridade dos materiais é fundamental, é desejável que os inibidores sejam selecionados em função das características do ácido injetado e dos diferentes materiais enfatizando-se as diferenças micro-estruturais e de composição química.

Investigações extensivas nos últimos trinta anos revelaram que dentre os compostos contendo nitrogênio, do grupo do hidroxiacetilenos, o álcool propanílico provou ser o derivado mais eficiente como inibidor em meio ácido, devido ao complexo férrico formado por filmes protetores polimerizados. Dos compostos sulfurados, as mercaptanos, tioéteres, sulfóxidos, tiouréias são freqüentemente encontrados em inibidores comerciais para uso em ácido clorídrico. Entretanto, o uso de algumas destas substâncias pode ser perigoso devido ao processo de decomposição formando H_2S , promovendo a penetração de hidrogênio no ferro e no aço, fragilizando assim o metal. O formaldeído é muito utilizado como aditivo que previne esta fragilização [13], porque é reduzido a álcool primário, metanol, com hidrogênio, de acordo com a reação a seguir :

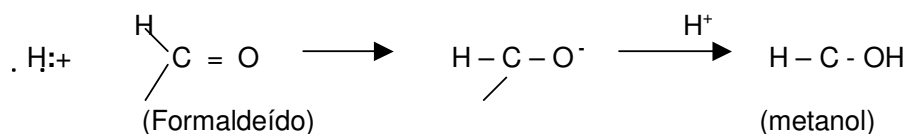


Figura 5: Reação de redução de aldeído a álcool.

Quando o inibidor se adsorve sobre ao substrato do metal ele tanto pode atuar sobre a semi-reação anódica e catódica ou ambas, sendo classificados como inibidor anódico, catódico ou misto. No caso dos inibidores anódicos estes atuam sobre as reações anódicas de dissolução do metal, deslocando o potencial a valores mais positivos. E os inibidores catódicos por sua vez suprimem as reações de redução, gerando através da formação de um produto insolúvel.

4 - METODOLOGIA

4.1 UMA ABORDAGEM PARA AULAS DO ENSINO MÉDIO

A proposta apresentada para o ensino de Química nos PCNEM se contrapõe à velha ênfase na memorização de informações, nomes, fórmulas e conhecimentos como fragmentos desligados da realidade dos alunos. Ao contrário disso, pretende-se hoje que o aluno reconheça e compreenda, de forma integrada e significativa, as transformações químicas que ocorrem nos processos naturais e tecnológicos em diferentes contextos, encontrados na atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera, e suas relações com os sistemas produtivo, industrial e agrícola.

O aprendizado de Química no ensino médio deve possibilitar ao aluno a compreensão tanto dos processos químicos em si, quanto da construção de um conhecimento científico em estreita relação com as aplicações tecnológicas e suas implicações.

Dessa forma, os estudantes podem julgar com fundamentos as informações advindas da tradição cultural, da mídia e da própria escola e tomar decisões autonomamente, enquanto indivíduos e cidadãos.

Atualmente, o conhecimento científico em geral e o da Química em particular requerem o uso constante de modelos extremamente elaborados. Assim, em consonância com a própria história do desenvolvimento desta ciência, a Química deve ser apresentada estruturada sobre o tripé: transformações químicas, materiais e suas propriedades e modelos explicativos. Um ensino baseado harmonicamente nesses três pilares poderá dar uma estrutura de sustentação ao conhecimento de química do

estudante especialmente se, ao tripé de conhecimentos químicos, se agregar uma trilogia de adequação pedagógica fundada em:

- contextualização, que dê significado aos conteúdos e que facilite o estabelecimento de ligações com outros campos de conhecimento;
- respeito ao desenvolvimento cognitivo e afetivo, que garanta ao estudante tratamento atento a sua formação e seus interesses;
- desenvolvimento de competências e habilidades em consonância com os temas e conteúdos do ensino.

A aprendizagem de química, nessa perspectiva, facilita o desenvolvimento de competências e habilidades e enfatiza situações problemáticas reais de forma crítica, permitindo ao aluno desenvolver capacidades como interpretar e analisar dados, argumentar, tirar conclusões, avaliar e tomar decisões [14].

Com base no conteúdo presente e formas de abordagem sugeridas nos PCNEM, foi feita uma análise de livros de ensino médio e propõe-se uma abordagem teórica e prática que estão relacionadas a seguir.

4.2 ELETROQUÍMICA PARA O NÍVEL MÉDIO – PARTE TEÓRICA

4.2.1 ELETROQUÍMICA

Muitas substâncias com características inibidoras têm sido usadas como o melhor método para a proteção contra a corrosão, em muitas pesquisas visando à utilização de novos compostos, servem de estímulo em diversas indústrias [2]. Neste trabalho, para fins mais didáticos, serão abordados assuntos como oxidação e redução, potencial de eletrodo, pilhas, entre outros relacionados às temáticas de eletroquímica e corrosão.

É fácil reconhecer a importância dos metais e das ligas metálicas na atividade humana. Os metais são usados na construção civil (edifícios e pontes), em meios de transporte (bicicletas, automóveis, trens, navios, aviões), nas estruturas metálicas sobre o solo ou aéreas, em equipamentos eletrônicos, em obras de arte, em utensílios domésticos, em jóias e em muitos outros objetos [2,15].

O processo de obtenção dos metais implica em reações químicas de decomposição dos minérios. Essas reações são endotérmicas, o que significa que há um elevado consumo de energia para a obtenção dos metais [2,8].

Um problema enfrentado na utilização dos metais deve-se ao fato dos mesmos reagirem com o oxigênio por meio de um tipo de reação denominada de oxidação. A oxidação dos metais é denominada de corrosão. Normalmente, a corrosão é um processo espontâneo, que transforma os materiais, de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. A oxidação do ferro é denominada de ferrugem. A reação da ferrugem é favorecida quando o ferro está em ambiente úmido. Pregos de ferro, guardados em água livre de oxigênio não enferrujam porque o poder de oxidação da água sozinha é muito fraco. Quando o oxigênio está presente (como resultado da dissolução do ar na água), a oxidação é termodinamicamente espontânea e a ferrugem logo se forma. Metais como ouro e platina são praticamente “inatacáveis” no meio comum, mas são facilmente corroídos quando submetidos a um meio corrosivo específico. Deste modo, para se afirmar a possibilidade do emprego do material, deve-se fazer um estudo do conjunto: material metálico, meio corrosivo e condições operacionais [2,9,15].

4.2.2 OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

Oxidação é a perda de elétrons por uma espécie química tendo por conseqüência um aumento algébrico do número de oxidação. O elemento oxidado é chamado de agente redutor ou substância redutora, pois induz a redução de uma espécie química.

Redução é o ganho de elétrons por uma espécie química tendo por conseqüência uma diminuição algébrica do número de oxidação. O elemento reduzido é chamado de agente oxidante ou substância oxidante, pois induz a oxidação de uma espécie química.

O processo, em que há transferência de elétrons, é chamado de Reação de oxirredução. Seja o átomo de um metal M, dizemos que ele está eletricamente neutro quando o seu número de prótons (cargas positivas) é igual ao número de elétrons (cargas negativas) da sua eletrosfera. Portanto, a sua carga total é nula (carga 0) e o representamos por M^0 .

Se ele perder um elétron ($1e^-$), passará a ter um elétron a menos que o total de prótons tornando sua carga positiva (torna-se cátion) [2,9].

A perda de um elétron pode ser representada pela equação 1.



Dizemos que o átomo M se oxidou, pois perdeu elétrons. A equação acima é denominada de semi-reação de oxidação. Se este metal M^0 perdesse 2 elétrons ($2e^-$), ele passaria a ter dois prótons a mais que o total de elétrons, e a sua carga agora seria $2+$.

Esta perda de dois elétrons pode ser representada pela equação 2.



Novamente, como o átomo perdeu elétrons, esta semi-reação é de oxidação. Por outro lado, se um cátion Z^{+1} recebe um elétron ele volta a ter um mesmo número de elétrons e de prótons, sua carga fica nula (0).

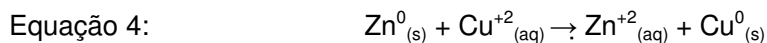
Este ganho de um elétron ($1e^-$) pode ser representado pela equação 3.



Dizemos que o átomo Z se reduziu, pois ganhou elétrons. A equação acima é chamada de semi-reação de redução.

Quando se mergulha o zinco metálico em uma solução de nitrato de cobre (II), a reação final corresponde a uma transformação química do zinco metálico em íons zinco (íons zinco em água) e dos íons cobre em cobre metálico (que é um sólido).

Esta reação pode ser representada pela equação 4.



Esta equação é chamada de equação global. Nela só aparecem os íons ou átomos que mudaram o seu número de oxidação (NOX). A perda ou ganho de elétrons nunca ocorre isoladamente. Isso significa que só haverá oxidação se houver também redução [2,16,17].

4.2.3 CIRCUITO ELÉTRICO E CORRENTE ELÉTRICA

Circuito elétrico é o caminho seguido por uma corrente elétrica.

Na Figura 6 temos um circuito fechado, ou seja, há passagem de corrente elétrica pelo circuito, e sabemos disso porque a lâmpada está acesa.

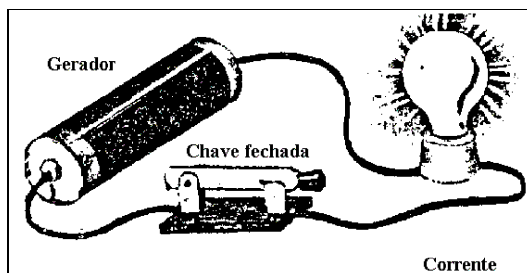


Figura 6: Passagem de corrente elétrica em um circuito fechado [16].

Podemos interromper a corrente do circuito abrindo o interruptor.

Quando o circuito está interrompido em qualquer ponto, não há passagem de corrente elétrica e dizemos que o circuito está aberto. Como não há passagem de corrente elétrica, a lâmpada fica apagada como pode ser visto na Figura 7.

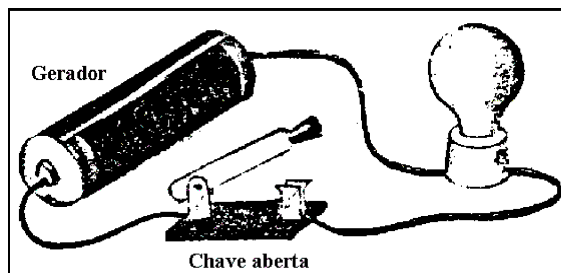


Figura 7: Não há passagem de corrente em um circuito aberto [16].

Em termos práticos, fechar o circuito significa "ligar", e abrir significa "desligar". Para isto é que servem os interruptores colocados nas paredes das casas, no corpo dos aparelhos eletrodomésticos (como o liquidificador, ventilador, a televisão, o aspirador de pó, o aparelho de som), ou ainda, em rádios e lanternas [16,17].

4.2.4 CONDUÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA

A condução da corrente elétrica pode ocorrer de duas maneiras distintas: Através dos elétrons (condução observada nos metais) ou através dos íons (condução eletrolítica).

Em ambos os casos, a corrente é provocada por uma diferença de potencial (d.d.p.). Num metal, a condução é simples. O metal constitui um retículo cristalino, composto de íons, através do quais os elétrons móveis circulam, formando uma nuvem eletrônica que se move ao acaso, de maneira desordenada. A d.d.p. que se estabelece entre dois pontos do metal orienta esse "caminhar", provocando um fluxo de elétrons por todo o metal. Esse fluxo ordenado é a chamada corrente elétrica. Além dos metais, pode haver corrente elétrica se tivermos íons que possam se movimentar. Os compostos iônicos conduzem a corrente elétrica quando fundidos, pois nessa situação os íons têm a mobilidade necessária para se dirigirem aos pólos para os quais são atraídos (Figura 8). A água pura é má condutora de corrente elétrica, mas ao dissolvermos nela certas substâncias (cloreto de sódio, ácido sulfúrico, etc), temos uma solução com eletrólitos. A presença destes íons permite que a solução conduza a corrente elétrica. Existe um fluxo de íons positivos e um fluxo de íons negativos, dirigindo-se, respectivamente para os pólos negativo e positivo [16].

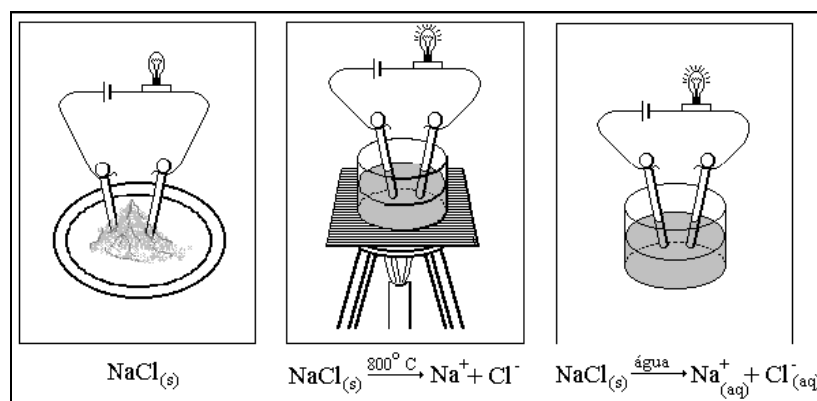


Figura 8: Condução de corrente elétrica em agregados iônicos [16].

4.2.5 POTENCIAL DE ELETRODO

Experimentalmente, os metais apresentam diferentes tendências à oxidação. Em presença de ar e umidade nota-se que o ferro tem maior tendência a se oxidar do que o níquel e que o ouro não oxida. É, portanto, de grande ajuda para o estudo ou previsão de alguns processos corrosivos dispor os metais em uma tabela que indique a ordem preferencial de cessão de elétrons. Esta tabela é conhecida por **Tabela de potenciais de eletrodo** [2,16,17].

A imersão de um metal em uma solução eletrolítica determina o estabelecimento de uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida. Esta diferença de

potencial é, simultaneamente, de natureza elétrica e de natureza química, e por isso se denomina **diferença de potencial eletroquímico** [16].

Dá-se o nome de eletrodo ao sistema formado pelo metal e pela solução eletrolítica vizinha do metal.

O eletrodo de zinco, Figura 9, é um sistema constituído por uma placa de zinco metálico, mergulhada em uma solução que contém cátions zinco (Zn^{+2}), obtidos pela dissolução de um de seus sais, por exemplo, ZnSO_4 , em água.

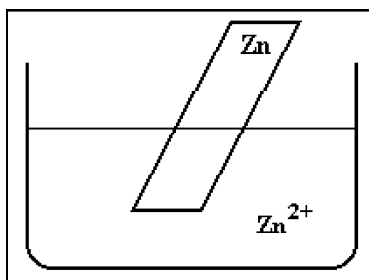


Figura 9: Eletrodo de zinco, $\text{Zn}_{(s)}|\text{Zn}^{+2}$ [16]

Nesse eletrodo ocorre o seguinte: o zinco metálico da placa doa 2 elétrons para o cátion zinco da solução e se transforma em Zn^{+2} de acordo com a equação 5.



O cátion zinco que estava em solução recebe os 2 elétrons doados pelo zinco metálico e se transforma em zinco metálico segundo a equação 6.



Eletrodo de cobre, Figura 10 análogo ao de zinco:

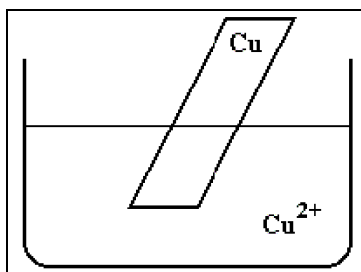


Figura 10: Eletrodo de cobre, $\text{Cu}^{+2}_{(aq)}|\text{Cu}^0_{(s)}$ [16].

O cobre metálico da placa doa 2 elétrons para o cátion cobre da solução e se transforma em Cu^{+2} segundo a equação 7.



O cátion cobre em solução, ao receber os 2 elétrons doados pelo cobre metálico, se transforma em cobre metálico conforme a equação 8.



O eletrodo constituído por um metal puro, imerso numa solução que contém os íons deste metal num estado de oxidação bem definido, é classificado como eletrodo de primeira espécie e representado por $\text{M}|\text{M}^{+n}$.

A barra vertical simboliza a interface entre o metal M e a solução contendo íons M^{+n} . Quando necessário, indica-se entre parênteses a concentração ou atividade dos íons metálicos. Ex: $\text{M}|\text{M}^{+n}$ (0,02 M) [16,18].

4.2.6 A CÉLULA DE DANIELL

A célula de Daniell (ou pilha de Daniell) é um exemplo antigo de célula eletroquímica. Ela foi construída pelo químico britânico John Daniell em 1836, quando o crescimento da telegrafia criou uma necessidade urgente por uma fonte de corrente elétrica confiável e estável [16,17].

Quando se ligam dois eletrodos através de um circuito metálico externo, obtém-se uma pilha eletroquímica.

Daniell percebeu que se fizesse uma interligação entre os eletrodos de zinco (figura 9) e de cobre (Figura10), mergulhados em solução de seus íons, através de um fio condutor, o zinco metálico iria transferir seus elétrons para o cátion cobre. Desse modo se estabelece uma passagem de corrente elétrica pelo fio condutor, conforme ilustra a Figura 11.

Ao fechar o circuito, haverá passagem de elétrons do zinco para o cobre, observando-se no voltímetro uma diferença de potencial de 1,1 volts. A placa de zinco começa a se corroer, enquanto a placa de cobre aumenta de tamanho e a solução azul de Cu^{+2} tem sua intensidade da cor diminuída.

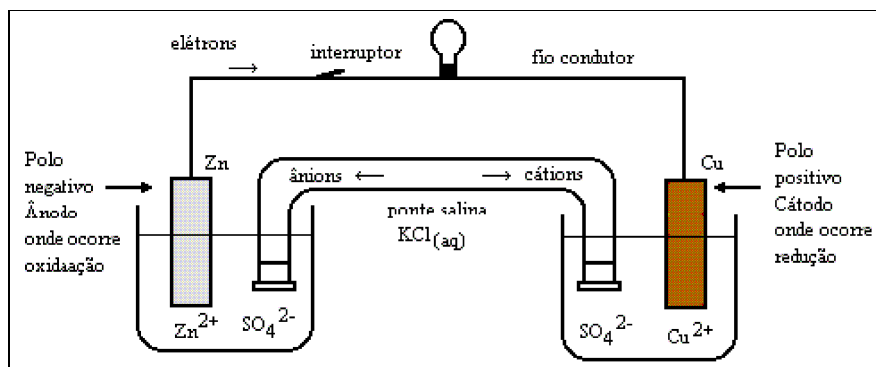


Figura 11: A célula de Daniell consiste de eletrodos de zinco e cobre, mergulhados em soluções de sulfato de zinco e sulfato de cobre (II), respectivamente [16].

Quando o circuito é fechado, começa o processo de oxidação dos átomos de zinco que constituem a placa. Cada átomo superficial de zinco perde 2 elétrons e se transforma em Zn^{+2} (Figura12). Os elétrons sobem pela lâmina e passam para lâmina de cobre através do fio condutor. Os cátions zinco (Zn^{+2}) formados se dissolvem aumentando a concentração desses íons na solução [9,16].

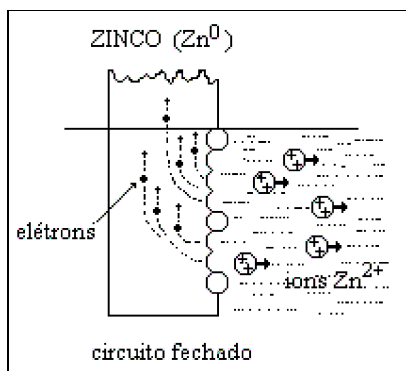


Figura 12: Semi-reação de oxidação: $Zn^0 \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ [16].

No eletrodo de cobre ocorre o processo de redução. Na placa de cobre, imersa numa solução de Cu^{+2} , estão chegando os elétrons liberados na oxidação do zinco. Quando estes elétrons chegam até a superfície da lâmina de cobre, cada cátion Cu^{+2} que se aproxima dessa lâmina recebe dois elétrons se transformando em cobre metálico, conforme a Figura 13.

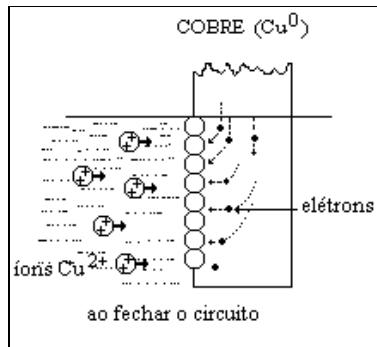


Figura 13: Semi-reação de redução: $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ [16].

Para prevenir a mistura das soluções usa-se uma ponte salina unindo desta forma os dois compartimentos de eletrodo e completando assim o circuito elétrico. Uma ponte salina típica consiste de um gel contendo uma solução salina aquosa concentrada em um tubo em forma de ponte (figura 14), tendo a função de permitir a migração de íons de uma solução para outra, de modo que o número de íons positivos e negativos na solução de cada eletrodo permaneça em equilíbrio. Na pilha de zinco e cobre, onde se utiliza KCl na ponte salina, os íons Zn^{+2} e K^+ tendem a migrar em direção ao eletrodo de cobre para neutralizar o excesso de cargas negativas (íons SO_4^{-2}). Da mesma forma, os íons SO_4^{-2} e Cl^- , tendem a migrar em direção ao eletrodo de zinco para neutralizar o excesso de cargas positivas [9,16].

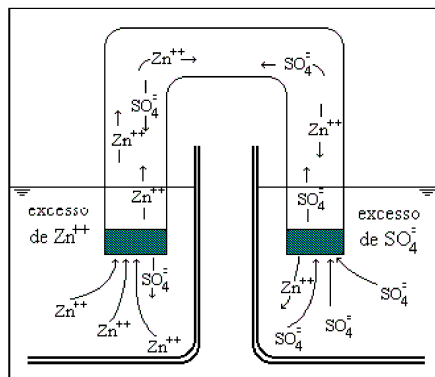


Figura 14: Ponte salina [16].

Fechando o circuito, após algum tempo, o eletrodo de zinco irá se dissolver provocando aumento da concentração de Zn^{+2} na solução (concentração de SO_4^{-2} constante); por outro lado, no eletrodo de cobre haverá deposição de cobre metálico diminuindo consideravelmente a concentração de Cu^{+2} na solução (concentração de SO_4^{-2} constante), como mostra a Figura 15.

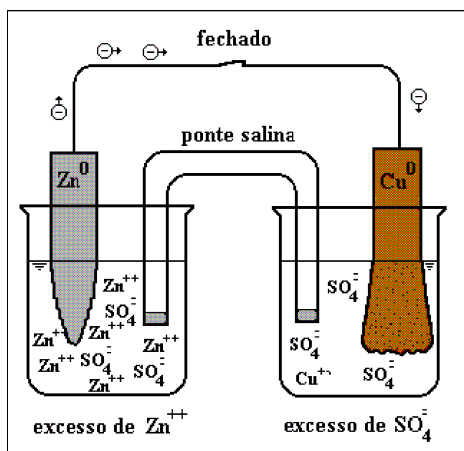
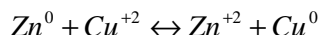


Figura 15: Eletrodo de zinco e cobre [16].

Em princípio, esta reação deveria ir se processando, isto é, a pilha iria funcionando, até acabar um dos reagentes ou a chapa de zinco, ou o CuSO_4 , o que é mais provável.

Entretanto, com o passar do tempo, notamos que a voltagem da pilha vai diminuindo o que indica que há uma reversibilidade na reação, a equação 9 mostra isto.

Equação 9:



Reação global

O sistema constituído pelo metal e a solução tende a evoluir espontaneamente de modo a atingir um estado de equilíbrio [16].

O tópico “pilhas” faz parte do conteúdo programático das disciplinas de química ministrado nas escolas de ensino médio. Nos livros geralmente o conceito de pilhas eletroquímicas se inicia com uma breve apresentação do conceito de Potencial Padrão de Redução (E^0). É importante esse conhecimento, pois a partir daí pode-se prever o sentido das semi-reações em uma reação de oxirredução. Comparam-se os valores de E^0 dos dois eletrodos, e sofrerá redução aquele que apresentar maior potencial de redução, enquanto que o outro sofrerá oxidação. Cabe ressaltar que, nos livros didáticos não se questiona a origem deste potencial, tampouco como este é medido [18,19].

Devido à relativa facilidade para montar essa pilha, alguns professores chegam a demonstrar, com o auxílio de um voltímetro, a transformação espontânea de energia química em energia elétrica.

Alguns livros adotados no ciclo básico sugerem a possibilidade de o sistema permitir acender lâmpadas pequenas — de voltagem ao redor de 1,5 V. Ao se conectar os dois eletrodos metálicos com um fio externo contendo uma lâmpada, tem-se uma pilha funcionando como fonte de corrente, isto é, realizando um trabalho, acendendo a lâmpada. O fio externo e a ponte salina permitem que o circuito elétrico entre os dois eletrodos seja fechado. Conforme já foi visto acima, o zinco metálico sofre oxidação enquanto o cobre sofre redução, permitindo vislumbrar que o fluxo de elétrons no fio externo vai do eletrodo de zinco para o de cobre. Conseqüentemente, íons negativos migram para o compartimento de zinco (neutralizando o excesso de íons Zn^{+2} formados) e, ao mesmo tempo, íons positivos migram para o de cobre (suprindo o consumo de íons Cu^{+2}). Neste caso, mantém-se a eletroneutralidade do sistema e o fechamento do circuito. Tanto o fio e a ponte salina são condutores que permitem a passagem de corrente elétrica entre os eletrodos metálicos; dos dois condutores, o que tiver maior resistência elétrica, usualmente a ponte salina, praticamente determinará o valor da corrente que poderá circular pela pilha. Daí a importância de que a resistência elétrica da ponte salina, conhecida como resistência ôhmica, seja a menor possível.

Porém a questão é que geralmente a lâmpada não acende. Isso ocorre porque a ponte salina, em geral montada inadequadamente (com alta resistência ôhmica), pode apresentar dificuldades para que flua a corrente necessária, limitando a corrente resultante. Somente pontes salinas com altas concentrações de eletrólitos e com altas áreas de contato com as soluções dos dois eletrodos, por exemplo, tubo em U com diâmetro maior que 2 cm, têm resistências ôhmicas suficientemente baixas para reduzir esta limitação. Alguns autores [20,21] citam, corretamente, o uso de vela de filtro d'água de parede porosa na semi-célula de cobre, pois esse material permite a rápida passagem de íons, levando a correntes maiores, suficientes para acender a lâmpada. Esse sistema, de acendimento um pouco mais difícil, desestimula o professor a efetuar a demonstração prática do fenômeno. Outro exemplo de pilha é a que usa duas lâminas de zinco, duas de cobre e quatro tiras de papel-filtro, sendo duas embebidas em solução de sulfato de cobre e duas em solução de sulfato de zinco. A montagem da pilha é feita por empilhamento, seguindo a seqüência: placa de cobre, papel com sulfato de cobre, papel com sulfato de zinco, placa de zinco; a seguir, repete-se a mesma seqüência. Conectando-se uma lâmpada às placas de zinco e cobre, a mesma acende, porém mantém-se acesa por pouco tempo. Quando em funcionamento, o fechamento do circuito ocorre de maneira similar à da outra

pilha, isto é, íons Zn^{+2} e íons Cu^{+2} migram na direção dos eletrodos de cobre, enquanto íons sulfato migram na direção dos eletrodos de zinco [8,15].

4.2.7 POTENCIAL DE ELETRODO PADRÃO

Um conceito importante quando se trata de processos de corrosão é o de potencial de eletrodo, que mostra a tendência de uma reação se passar no eletrodo, isto é, dá a medida da facilidade com que os átomos do eletrodo metálico perdem elétrons ou da facilidade com que os íons recebem elétrons. Evidentemente, a medida de um potencial não pode ser realizada sem um valor de referência ou de um potencial padrão. Pode-se medir o potencial de um eletrodo ligando-o a um voltímetro e tomando um segundo eletrodo como referência. Devido à diferença de potenciais desses eletrodos, haverá um fluxo de elétrons do eletrodo de maior potencial para o outro. Assim, valores relativos de potenciais podem ser determinados experimentalmente usando-se o eletrodo padrão, ou normal de hidrogênio, que foi escolhido como referência e, arbitrariamente, fixado como tendo potencial zero [2].

O eletrodo normal de hidrogênio é constituído de um fio de platina coberto com platina finamente dividida (negro de platina) que adsorve grande quantidade de hidrogênio. Esse eletrodo é imerso em uma solução 1M de íons hidrogênio (por exemplo, solução 1M de HCl), ao qual, foi atribuído potencial igual a zero.

O potencial do eletrodo padrão é a diferença de potencial, expressa em Volts, entre o eletrodo em estudo em relação ao eletrodo normal de hidrogênio.

Um eletrodo é denominado anodo quando nele ocorre uma reação de oxidação e é denominado catodo quando nele ocorre uma reação de redução.

Toda pilha se caracteriza por uma diferença positiva de potencial entre seus eletrodos em circuito aberto, que é a sua Força Eletromotriz (Fem), equação 10.

Equação 10:
$$E = E^{\circ} - \frac{0,591}{n} \log C$$

Onde: E° é o potencial de padrão do metal, C concentração de seus cátions em solução e n número de elétrons envolvidos na reação.

No caso da pilha $Zn | Zn^{+2} (1M) || H^{+} (1M) | H_2 (Pt)$, os elétrons se dirigem espontaneamente do eletrodo de zinco para o de hidrogênio. No entanto, na pilha $Cu | Cu^{+2} (1M) || H^{+} (1M) | H_2 (Pt)$ ocorre o inverso, isto é os elétrons se dirigem do

eletrodo de hidrogênio para o eletrodo de cobre. Os potenciais atribuídos a esses eletrodos devem, portanto, ter sinais opostos.

Os valores de potenciais de redução para os eletrodos de zinco e de cobre são respectivamente as equações 11 e 12 mostradas a seguir.



A esses potenciais dá-se o nome de “Potencial de eletrodo”. Os potenciais de eletrodo de vários metais foram medidos diretamente ou calculados a partir de dados termodinâmicos e relacionamos sob a forma de Tabela de Potenciais de Eletrodos, e a convenção adotada é recomendada pela IUPAC [2,8,21].

Tabela 1: Valores de potenciais de eletrodo padrão.

Potencial de oxidação $E^0(\text{V})$	Reação do eletrodo	Potencial de redução $E^0(\text{V})$
Solução Aquosa Ácida		
+2,925	$\text{K}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{K}$	-2,925
+2,870	$\text{Ca}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,870
+2,714	$\text{Na}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Na}$	-2,714
+2,370	$\text{Mg}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,370
+1,660	$\text{Al}^{+3} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Al}$	-1,660
+1,630	$\text{Ti}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ti}$	-1,630
+1,180	$\text{Mn}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,180
+ 0,763	$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	-0, 763
+0,740	$\text{Cr}^{+3} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,740
+0,440	$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440
+0,410	$\text{Cr}^{+3} + \text{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{+2}$	-0,410
+0,403	$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,403
+0,227	$\text{Co}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Co}$	-0,227
+0,250	$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,250
+0,126	$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126
0,000	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,000
-0,337	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,337
-0,521	$\text{Cu}^{+1} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,521
-0,799	$\text{Ag}^{+1} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799
-1,980	$\text{Ag}^{+2} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+1,980

Anodo



Catodo

O potencial de redução torna-se positivo de cima para baixo na tabela, ou seja, há uma tendência crescente na facilidade de ganhar elétrons neste sentido [16].

4.2.8. ELETRODOS: REFERÊNCIA, TRABALHO E AUXILIAR

Além do eletrodo de hidrogênio podem ser usados outros eletrodos de referência, como o eletrodo de calomelano, que tem, evidentemente, um potencial medido em função do eletrodo de hidrogênio [2,20]. O eletrodo de calomelano é considerado de segunda espécie, isto é, constituídos por um metal em contato com um sal pouco solúvel desse metal, estando o conjunto imerso numa solução contendo os ânions do sal.

O eletrodo de calomelano (Figura 13) consiste em mercúrio em contato com cloreto mercurioso, Hg_2Cl_2 , e uma solução de cloreto de potássio, KCl. Esse eletrodo, que é representado por $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} | \text{KCl}_{(aq)}$, apresenta a reação de equilíbrio conforme a equação 13.



O potencial padrão (E°) para esta reação é $+0,268 \text{ V}_{\text{EPH}}$. Se a pilha é saturada com KCl a 25°C , o potencial é $+0,241 \text{ V}_{\text{EPH}}$. Um eletrodo de calomelano saturado com KCl é conhecido como eletrodo de calomelano saturado. Esse eletrodo é muito usado, de modo que ele é abreviado como E.C.S. ou simplesmente de ECS. A vantagem do uso de uma solução saturada de KCl é que a concentração de cloreto não muda se parte do líquido evapora [2,9,17].

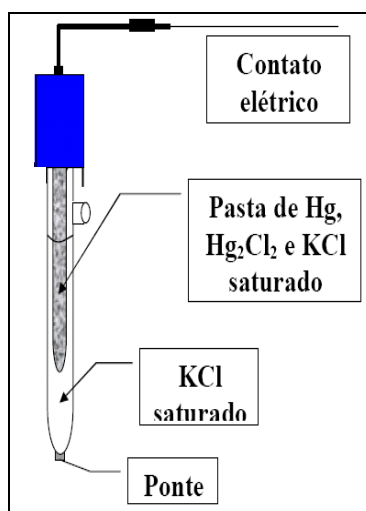


Figura 16: Eletrodo de Calomelano [19].

O **eletrodo de trabalho** é aquele em que ocorre a reação de interesse. Eletrodos metálicos são geralmente polarizáveis, o que significa que seus potenciais variam facilmente quando uma pequena corrente flui. O **eletrodo de referência**, como por exemplo, o calomelano, é usado para medir o potencial do eletrodo de trabalho. Eletrodos de referência são considerados não-polarizáveis, pois seu potencial não varia, a menos que uma corrente significativa esteja fluindo. O **eletrodo auxiliar**, (ou **contra-eletrodo**), é o parceiro do eletrodo de trabalho que suporta a passagem da corrente. Estes eletrodos normalmente são feitos de materiais inertes, tal como o metal nobre platina, desta forma evita a sua dissolução. A corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A corrente que flui através do eletrodo de referência é desprezível, de modo que o seu potencial não é afetado pelo potencial de queda ôhmica, pela polarização de concentração e pela sobre-tensão. Ele realmente mantém um potencial de referência constante. Numa eletrólise com potencial controlado, a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência numa célula de três eletrodos é controlada por um instrumento eletrônico chamado **potenciostato**. [9]

4.2.9 PILHAS E A CORROSÃO ELETROQUÍMICA

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, surgindo uma pilha de corrosão. Onde os mesmos componentes encontrados em uma pilha eletroquímica devem estar presente na corrosão eletroquímica:

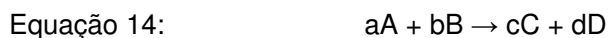
1. Processo anódico → Passagem de íons para a solução.
2. Deslocamento dos elétrons e íons → Observa-se a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo próprio metal e uma difusão de ânions e cátions na solução.
3. Processo catódico → Recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução.

Os processos anódicos e catódicos são rigorosamente equivalentes: o número de elétrons cedidos na área anódica é exatamente igual ao número de elétrons recebidos na área catódica, não se produzindo acúmulo de eletricidade.

Quando se elimina um dos componentes de uma pilha eletroquímica, anodo, eletrólito, catodo ou circuito metálico, elimina-se a possibilidade de corrosão. Evidentemente, sendo o anodo a própria estrutura metálica que se deve proteger, não pode ser retirado, então se aplica um revestimento protetor e/ou uma proteção [2].

4.2.9.1 TIPOS DE PILHAS

Para a reação química que ocorre em uma pilha,



A força eletromotriz, fem, é dada pela equação 15 que é a equação de Nernst.

Equação 15:
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{a^c C \cdot a^d D}{a^a A \cdot a^b B}$$

Onde a_A , a_B , a_C e a_D são atividades das substâncias, respectivamente. Pela equação de Nernst, observa-se que aparece uma diferença de potencial entre dois eletrodos quando:

1. Os eletrodos são constituídos de diferentes substâncias e possuem, portanto, diferentes potenciais;
2. Os eletrodos são da mesma substância, mas as soluções contêm atividades diferentes;
3. Os eletrodos são da mesma substância e as soluções contêm atividades iguais, mas os eletrodos estão submetidos a diferentes pressões parciais de substâncias gasosas.
4. Os eletrodos estão com temperaturas diferentes: a diferença de temperatura altera o fator 0,0591, que só é válido para a temperatura de 298 K.

A partir daí, pode-se observar que nos processos de corrosão, os principais tipos de pilhas eletroquímicas que ocorrem são: pilhas de temperaturas diferentes, pilhas de concentração diferentes e pilhas de eletrodos metálicos diferentes que será abordada a seguir.[22]

4.2.9.2 PILHAS DE ELETRODOS METÁLICOS DIFERENTES

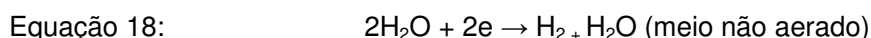
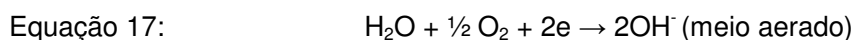
Pode ser chamada também de Pilha Galvânica e ocorre quando dois metais ou ligas diferentes estão em contato e imersos num mesmo eletrólito. O metal mais ativo (aquele que tem o menor potencial de eletrodo) na tabela de potencial do eletrodo é que funciona como anodo da pilha, isto é, cedem elétrons, sendo, portanto corroído.

Por exemplo: Se em uma tubulação de aço-carbono tem-se uma válvula de latão (liga de cobre e zinco) na presença de um eletrólito, tem-se uma corrosão mais acentuada

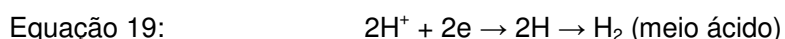
próxima ao contato aço-carbono-latão, preferencialmente o tubo de aço, equação 16, pois este funciona como anodo da pilha formada.



Conseqüentemente, o eletrodo de latão funciona como catodo, ocorrendo na região catódica as possíveis reações de redução conforme as equações 17, 18 e 19.



ou



No estudo da corrosão é de fundamental importância caracterizar a região anódica e a região catódica, porém esses termos são muito relativos. Como exemplo o ferro funciona como anodo (se oxida) quando acoplado ao eletrodo de cobre, mas permanece protegido quando acoplado ao eletrodo de zinco, porque esse último é que funciona como anodo. Isto pode ser explicado de acordo com os Potenciais Padrão de Redução desses eletrodos.

O ferro tem E_{red}^0 maior que o zinco, logo será o catodo da pilha. Porém, em relação ao cobre, tem E_{red}^0 menor, então se comportará como o anodo da pilha, isto é, irá se oxidar.

Com isso, podemos concluir que:

1. O metal que funciona como catodo fica protegido, isto é, não sofre corrosão. Isto explica o mecanismo de proteção catódica por anodo de sacrifício ou galvânica, bem como a razão de serem usados magnésio, alumínio e zinco como anodos de proteção do ferro em cascos de navios, tanques de armazenamento de petróleo, estacas de plataformas marinhas, etc.
2. A ligação entre materiais metálicos diferentes deve ser precedida de consulta à tabela de potenciais de eletrodos padrão ou às tabelas práticas, a fim de prever a possibilidade de caracterização do anodo e do catodo da possível pilha resultante.

Dois exemplos de pilhas de eletrodos metálicos diferentes são as chamadas pilhas ativa-passiva e as pilhas de ação local.

4.2.9.3 PILHA ATIVA-PASSIVA

Alguns metais, como o alumínio e o zinco, interagem com o oxigênio do ar, formando uma película fina e aderente de óxido, que recobre a superfície desses metais, impedindo que a corrosão se estenda. Essa película passivadora faz com que os materiais possam atuar como áreas catódicas.

Alguns íons, porém, como os cloretos, brometos e iodetos tendem a destruir esta película passivadora ou impedir a sua formação. Esses íons penetram na rede cristalina da película através de poros ou falhas, aumentando assim a sua permeabilidade. Essa destruição da passividade ocorre em alguns pontos da película e não em toda a extensão. Com isso, formam-se pequenos pontos de metal ativo (anodos) circundados por grandes áreas de metal passivado (catodos), gerando uma diferença de potencial entre essas áreas na ordem de 0,5 V. A essa pilha resultante dá-se o nome de Pilha ativa-passiva [2,18,22].

4.2.9.4 PILHA DE AÇÃO LOCAL

A pilha de ação local ocorre quando os anodos e catodos estão em contato direto em presença de um eletrólito.

Um exemplo dessa pilha pode ser observado quando se tem uma placa de zinco de alta pureza e uma de zinco comercial imersos em um eletrólito, como o ácido sulfúrico diluído. É possível observar que o zinco de alta pureza resiste mais à corrosão do que o zinco comercial. Aparentemente, o ataque é feito uniformemente sobre toda a superfície do zinco comercial, mas se observado sob um microscópio, verifica-se que o desprendimento de hidrogênio gasoso ocorre somente em determinados pontos da superfície do zinco. Isso ocorre porque o zinco comercial possui impurezas como ferro carbono e cobre, e estes funcionam como microcatodos enquanto que o zinco age como anodo. Então a corrosão do zinco nesses pontos de impureza será mais acentuada do que nos locais de zinco puro [2,18,22].

4.3 ELETROQUÍMICA PARA O NÍVEL MÉDIO – PARTE PRÁTICA

Todos os experimentos sugeridos foram selecionados após intensa pesquisa bibliográfica em livros e materiais didáticos de ensino médio [21,22,23,24,25]. Para viabilizar sua realização em sala de aula, foram introduzidas algumas modificações, com complementações de comentários e questionamento com o que observamos em nosso cotidiano.

Atualmente, em nossa sociedade aplicações de métodos eletroquímicos ocorrem em áreas que conhecemos e temos contato o tempo todo, em geral onde a tecnologia fortemente dependente da utilização de materiais metálicos, aproveitando as excelentes propriedades físicas e químicas dos metais.

Por outro lado, quase todas as ligas metálicas se deterioram pelo ataque que sofrem do meio ambiente onde são utilizadas. Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades (indústria química, automotiva, naval, de construção civil, etc) gerando grandes preocupações ao mundo, na medida em que geram gastos de bilhões de dólares ao ano para repor as perdas por eles causados.

Analisando alguns elementos químicos presentes em nosso dia-a-dia, podem surgir algumas perguntas: Por que utilizamos fios de cobre e não de chumbo, por exemplo? Por que o ferro enferruja e o aço não? E o alumínio, não enferruja? Por que fazemos painéis de alumínio e não de zinco? Poderemos responder a estas e muitas outras questões sabendo algumas características de cada uma das substâncias mencionadas.

Observando as perguntas anteriores, quais características destes metais devem ser importantes para analisarmos?

Certamente entre estas características poderemos encontrar a facilidade ou não de reagir com outras substâncias. Para verificarmos melhor estas características, propomos o seguinte experimento:

4.3.1 REAÇÃO DE OXI-REDUÇÃO

As reações que ocorrem com transferências de elétrons são chamadas de reações de oxirredução (REDOX). OXIDAÇÃO (perda de elétrons) e REDUÇÃO (ganho de elétrons). Podemos verificar experimentalmente a tendência que apresentam as

substâncias químicas à oxidação e à redução, bem como os produtos de uma reação REDOX.

Objetivo: Realizar uma reação de oxidação e estudo da mesma.

Material:

- 2 rolhas com furos
- micropipetas
- 2 tubos de ensaio
- Mangueira de polietileno de pequeno diâmetro
- pinça de madeira
- HNO₃ concentrado
- Pedaco de cobre (5 mm)
- Azul de bromotimol

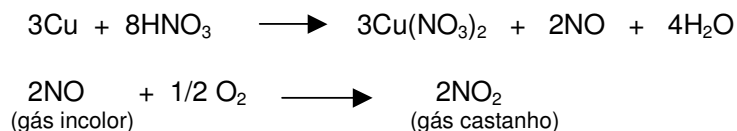
Procedimento:

Marcar os tubos A e B. No tubo B, colocar 3,0 ml de H₂O, 3 gotas de azul de bromotimol. Agitar o tubo para completa homogeneização do indicador e feche-o com a rolha. No tubo A, segurando com uma pinça de madeira, adicionar 3 gotas de HNO₃ e em seguida coloque o pedaco de cobre, feche-o com rolha e o Mangueira de polietileno e colocar a outra extremidade no tubo B e em contato com a solução com indicador para que o gás produzido no tubo A possa borbulhar diretamente na solução.

Comentários:

A solução do indicador está ácida ou básica?

Os HNO₃ e H₂SO₄ na presença de metais não sofrem reações de deslocamento, se comportam como mostram as reações:



O gás incolor (NO) inicialmente liberado, quando entra em contato com o ar sofre oxidação formando NO₂ que é castanho, e um óxido ácido, que se transforma em ácido em contato com a água, segundo a reação:



4.3.2 REATIVIDADE DOS METAIS

O "caráter metálico" na verdade é um conjunto de propriedades baseado na seguinte idéia: um elemento será tanto mais metálico quanto maior for a sua capacidade de perder elétrons. Esta reatividade está relacionada com as propriedades periódicas, tais como: eletronegatividade e energia de ionização.

Objetivo: O estudo da reatividade dos metais e uma forma para classificá-los.

Materiais:

- Placa para reação
- Colher de medida
- Bastão de vidro
- proveta

Reagentes: CuSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$,

Pedaços de metais: Cu, Zn e Mg

Procedimento: Preparar 9 células de acordo com a tabela:

Célula	Meio
A1 - A2 - A3	2 ml de H_2O + 1 medida de CuSO_4
B1 - B2 - B3	2 ml de H_2O + 1 medida de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
B4 - B5 - B6	2 ml de H_2O + 1 medida de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

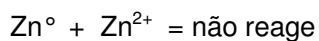
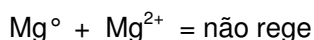
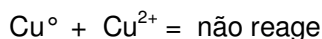
Agite as soluções até a completa dissolução do sal usando a bastão de vidro, lembrando de limpá-la ao trocar de solução.

Coloque um pedaço de Cu em cada solução contendo os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} e observar em qual delas houve reação e anotar.

Repita o processo para o Mg e o Zn.

Com dados anotados classificar os metais de acordo com suas reatividades.

Respostas:



Com estes dados pode-se afirmar que:

Reatividade $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Cu}$. A ordem em que aparecem dos metais nesta fila de reatividade depende de seu car\u00e1ter met\u00e1lico. Quanto mais reativo for o metal, maior ser\u00e1 o seu car\u00e1ter met\u00e1lico. O cientista Linus Pauling, por meio de experi\u00eancias semelhantes \u00e0s que realizamos, ordenou os elementos de acordo com sua reatividade qu\u00edmica.

Cs - Li - Rb - K - Ba - Sr - Ca - Na - Mg - Be - Al - Mn - Zn - Cr - Fe - Cd - Co - Ni - Sn - Pb - H - Sb - Bi - Cu - Hg - Ag - Pd - Pt - Au [8].

4.3.3. CORROS\u00c3O DE FERRO

Objetivo: Estudar os fatores de corros\u00e3o do ferro.

Materiais:

- Becker
- Colher de medida
- Microtubos
- Proveta

- Micropipeta
- Pregos

Reagentes: NaCl, vinagre

Metais: Cu e Mg

Procedimento:

Colocar no Becker 5,0 ml de H₂O destilada, 1 medida de NaCl e 4 gotas de vinagre (ácido acético).

Agitar a solução até completa dissolução do sal.

Preparar os microtubos de acordo com a tabela abaixo:

Microtubos	Solução
1	H ₂ O destilada + 1 prego
2	Solução do Becker + 1 prego
3	Solução do Becker + 1 prego + pedaço de Mg
4	Solução do Becker + 1 prego + pedaço de Cu

Com estas soluções pode-se representar diferentes ambientes em que o Fe pode ser encontrado (umidade, salinidade devido à presença de água do mar, acidez da chuva e presença de outros metais).

Deve-se deixar o sistema em repouso durante dois dias.

Após, observar:

Em qual microtubo o Fe sofre corrosão mais rápida? E em qual é mais lenta?

Comparar a corrosão no microtubo contendo Cu com o que contém o Mg. Explique.

Comentários:

A presença de sal ou vinagre na água torna a solução eletrolítica, facilitando o movimento dos elétrons e, portanto a corrosão. Como já observado o meio contendo Cu a corrosão foi maior, pois o Fe é mais reativo que o Cu. Quando estão em contato, o Cu atrai os elétrons do Fe. Na célula com Mg, a corrosão foi diminuída porque o Mg é menos reativo que o Fe, e sofre oxidação mais facilmente, protegendo o Fe. Os

metais que como Mg protegem o ferro, podendo ser usado como proteção catódica, e são chamados de metais de sacrifício ou anódo de sacrifício, como exemplo Zn.

4.3.4 MONTANDO UMA PILHA

Objetivos: Montar e estudar uma pilha, analisando sua polaridade e sua ddp.

Materiais:

- Placa para reação
- Colher de medida
- Bastão de vidro
- Multímetro
- Lâmpada
- Cordão de algodão
- Lixa ou palha de aço
- proveta

Reagentes: CuSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaCl

Pedaços de metais: Cu e Zn

Procedimento:

Parte 1:

Prepare as soluções de acordo com a tabela:

Célula	Meio
A1 e A3	2 ml de H_2O + 1 medida de CuSO_4
A2 – A4	2 ml de H_2O + 1 medida de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
B1	2 ml de H_2O + 1 medida de NaCl

Agite as soluções até a dissolução completa de seus sais.

Coloque o pedaço de cordão (4 cm) na solução de NaCl (B1), deixando-o umedecer na solução.

Lixar os metais de Cu e Zn a serem usados (eletrodos)

Coloque os metais nas soluções A1 e A2 dos cátions correspondentes.

E fechando o circuito, coloque o pedaço de cordão em contato com as duas soluções e determinar a tensão e a corrente gerada com o multímetro.

Comparar essa tensão com a prevista teoricamente (1,10 V) e explique qualquer diferença.

Observar:

Essa energia é suficiente para acender uma pequena lâmpada?

Os eletrodos: qual deles sofreu oxidação (perda de elétrons) e, portanto diminui de tamanho?

Pode-se sugerir escrever as equações envolvidas em cada eletrodo.

Parte 2:

Lixe os 2 eletrodos de Cu e os 2 de Zn.

Usando um outro pedaço de cordão, ligue as soluções A3 e A4.

Coloque os metais nas soluções dos cátions correspondentes.

Ligando os metais das células A2 e A3, temos duas pilhas em série. Determinar seu potencial e corrente.

Ligando os metais das células A1 e A3 com os metais das células A2 e A4, têm-se duas pilhas em paralelo. Determinar seu potencial e corrente.

Compare a ddp e a corrente da pilha nas duas situações.

4.3.5. ACENDENDO UMA LÂMPADA

Objetivo: Montar uma pilha que gere energia suficiente para acender uma lâmpada.

Material:

- Colher de medida
- Frasco plástico

- Micropipeta
- Lâmpada
- Fios elétricos
- Lixa ou palha de aço
- proveta

Reagentes: CuSO_4

Pedaços de metais: Cu e Zn

Procedimento:

Parte 1

Lixar as placas até ficarem brilhantes.

Em um frasco plástico coloque 2 medidas de CuSO_4 e 6,0 ml de água destilada.

Tampar o frasco e agitá-lo até a completa dissolução do sal.

Corte um pedaço de papel-toalha, dobre-o e coloque-o entre as placas de Cu e Zn.

Prender os terminais da lâmpada nas placas e, com auxílio da micropipeta, umedecer o papel-toalha com a solução.

Pressione as placas, aproximando-as, e observe a intensidade da luz gerada.

Parte 2

Lixar 2 placas de Cu e 2 de Zn.

Fazer uma montagem, na seguinte ordem: 1placa de Cu, papel-toalha, 1 placa de Zn, 1 de Cu, papel-toalha e 1 placa de Zn.

Com micropipeta umedecer os papéis-toalha.

Ligar os terminais da lâmpada nas placas das extremidades e observar a intensidade da luz.

Observar o estado das lâmpadas e explicar.

Qual é o papel da solução eletrolítica presente entre as placas?

Por que na segunda montagem a intensidade luminosa foi maior?

Quais são as reações envolvidas?

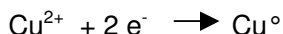
Por que a lâmpada não acendeu quando usamos as soluções líquidas?

Comentários:

A lâmpada de Cu apresenta menor potencial que a de Z. Quando colocadas em contato, há um fluxo de elétrons da lâmpada de Zn, que diminui de tamanho, para o Cu, que aumenta. A lâmpada de Zn fica envolvida por uma camada escura de Zn^{2+} , pela reação:



A lâmpada de Cu fica envolvida por uma camada de Cu° , pela reação:



A solução eletrolítica de $CuSO_4$ atua no transporte de corrente elétrica através dos íons presentes no papel umedecido. Ao usar a solução a lâmpada não se acende porque a corrente não é suficiente para isso. Na segunda montagem, observa-se um aumento da intensidade luminosa da pilha, pois as pilhas ligadas em série geram uma tensão maior. Neste caso, a superfície de contato, a quantidade de partículas e o fluxo de elétrons gerados são maiores [3,31].

4.3.6 CONCEITOS BÁSICOS DE CORROSÃO

- 1) Efeito do sal na velocidade de corrosão;
- 2) Uso de metais de sacrifício;
- 3) Influência de um pequeno ânodo frente a uma grande superfície de cátodo nas edificações e equipamentos.

4.3.6.1 EXPERIMENTO:

Material:

- 4 latas (leite em pó, creme de leite, etc.);
- zinco metálico (5g por conjunto de latas);
- solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) a 3,5% (p/v).

Procedimento:

Use 4 latas semelhantes e limpas. Enumere-as de 1 a 4. Faça um risco no fundo das latas 2,3 e 4 (utilize um objeto pontiagudo, como um prego, saca-rolhas, etc). Arranhe duas ou três vezes para garantir que a camada de estanho seja removida.

Prepare a solução aquosa de cloreto de sódio. Um volume de 800ml são suficientes para um conjunto de latas de nescau (latas pequenas de 200g).

As latas deverão ser usadas como indicado a seguir:

- 1) lata sem arranhão, com água até 2 ou 3 cm da boca.
- 2) lata com arranhão, com água até 2 ou 3 cm da boca.
- 3) lata com arranhão, com água salgada (solução aquosa de NaCl a 3,5%).
- 4) lata com arranhão, com água salgada e zinco.

O zinco deve ser colocado no fundo da lata nº4, próximo ao arranhão, formando um pequeno monte.

Faça as observações de 24 em 24 horas e anote-as numa tabela.

Observações:

- 1) Quais latas sofreram corrosão? (colocar em ordem crescente de corrosão)
- 2) Quais fatores que provocaram maior corrosão numa lata do que em outra?

3) As latas utilizadas pela indústria de alimentos são revestidas por uma fina camada de estanho. Consulte uma tabela de potenciais de redução ou de reatividade de metais, e justifique este procedimento.

4) Por que o arranhão favoreceu o desenvolvimento da corrosão na lata nº2?

5) Por que a presença de cloreto de sódio (NaCl) aumentou a corrosão na lata nº3?

6) Procure justificar o que ocorreu na lata nº4.

Desenvolvimento de Conteúdo:

As latas do experimento são feitas em ferro revestido de estanho. Sabendo disto, os alunos são questionados: Por que se utiliza estanho no revestimento de latas?

Baseando-se na escala de reatividade de metais ou em uma tabela de potenciais de redução, vê-se que o estanho é mais nobre do que o ferro, protegendo-o da corrosão.

A diferença entre a lata nº1 e 2 é a presença de um arranhão. Comparando uma lata com a outra, pergunta-se porque favoreceu o desenvolvimento da corrosão.

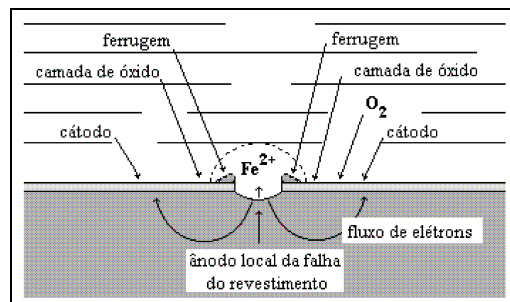


Figura 17: Mecanismo da corrosão por absorção de oxigênio. [23]

Trabalhando com a Figura 17 mostra-se a formação do par galvânico (uma pilha) e as reações desenvolvidas. Esta etapa é muito importante na compreensão do experimento da corrosão.

A lata nº3 é aquela que sofre maior corrosão. Por quê?

Além da presença do arranhão (formação de par galvânico), há solução de cloreto de sódio (compare com a lata nº2). A solução deste sal constitui um meio bem mais

corrosivo do que a água (lata nº1 e 2). É necessário explicar por que é mais corrosivo (ver fundamentação teórica).

Por que na lata nº4 não há corrosão do ferro?

Se as explicações colocadas até aqui foram compreendidas, esta etapa é uma consequência das anteriores.

Nesta lata temos o zinco, que é um metal menos nobre do que o ferro e o estanho. Novamente, trabalha-se com a fila de reatividade dos metais ou com a tabela de potenciais de redução para justificar que o zinco tem maior tendência a ser oxidado em lugar dos outros dois metais. Então quem se corrói nesta lata é o zinco, formando $Zn(OH)_2$, um composto de cor branca.

4.3.6.2. OUTROS COMENTÁRIOS SOBRE CORROSÃO

Âodos de sacrifício são muito utilizados no dia-a-dia; por exemplo, para proteger cascos de navios, tubulações subterrâneas, tanques de água ou combustíveis, utiliza-se placas de zinco ou magnésio [2]. Diante desta afirmativa propõem-se as seguintes questões:

1) No calçadão de uma praia no Rio de Janeiro, resolveu-se homenagear um famoso poeta com uma estátua. Ao pé deste monumento, colocou-se uma placa de cobre que foi fixada com 4 parafusos feitos de ferro. Alguns meses depois, a placa havia caído com os parafusos corroídos. Explique porque isto aconteceu e como poderia ter sido evitado.

Comentários: Com análise da tabela de potenciais e fila de reatividade dos metais verifica-se que o Cu é menos reativo que o ferro, e estando abaixo na tabela de potenciais é protegido, tornado o catodo e o ferro sendo oxidado o anodo.

2) Uma empresa instalou uma tubulação subterrânea feita de ferro. Ligou-se à tubulação uma placa de um metal conforme a Figura 18. Qual dos seguintes metais você utilizaria para evitar a formação de ferrugem?

- a. cobre b. zinco c. prata d. estanho e. níquel

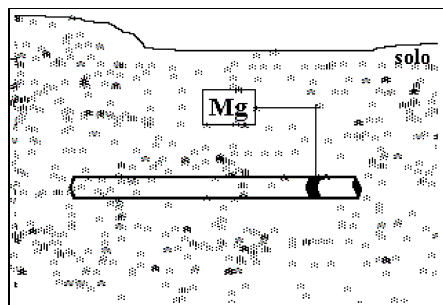
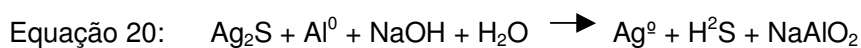


Figura 18: Ânodo de sacrifício de Magnésio [2].

3) Numa casa a instalação hidráulica foi feita com tubos de cobre e torneiras de ferro. Um instalador mais experiente, ao examinar o trabalho do colega, disse que haveria problemas de corrosão. Qual foi o erro cometido na instalação e como deveria ter sido feita?

Com uma simples análise e utilizando uma Tabela de Potenciais de Redução ou a Série de Reatividade dos Metais, responde-se a estas questões acima.

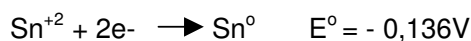
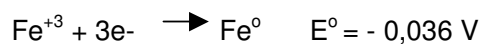
5) As manchas escuras que aparecem na superfície de objetos de prata resultam, em geral, da formação de sulfeto de prata. Colocando-se estes objetos numa panela de alumínio contendo solução diluída de NaOH, de modo que os objetos fiquem totalmente imersos e em contato com o fundo da panela forma-se uma célula eletroquímica em que o íon Ag^+ se reduz para Ag^0 . A superfície do objeto fica então limpa sem que nenhuma quantidade de prata seja removida. Este processo pode ser representado pela equação 20:



a) Identifique o Nox dos elementos antes e depois e os agentes oxidantes e redutor.

b) Acerte os coeficientes desta equação pelo método redox.

6) Evite comprar conserva cuja lata esteja amassada, porque a lata de folha de flandres (uma liga Fe-C) tem uma proteção de estanho que se pode romper quando a lata sofre um impacto. Neste caso formar-se-á uma pilha e haverá contaminação da conserva. São dados os valores dos potenciais padrão:



a) Escreva a reação de funcionamento da pilha, inclusive as semi-reações em cada eletrodo.

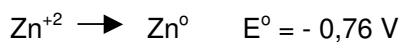
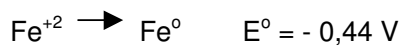
b) Diga, apresentando justificativa, se a afirmativa abaixo estiver certa ou errada:

“São os íons Sn^{+2} que contaminam a conserva na situação descrita no texto“.

7) Ferro zincado é ferro que contém pequena quantidade de zinco metálico. A partir dos potenciais-padrão, explique os fatos abaixo, verificados no cotidiano:

a) Rebites de ferro em esquadrias de alumínio causam corrosão do alumínio.

b) Pregos de ferro zincado são resistentes à ferrugem.



5 – RESULTADOS ESPERADOS E DISCUSSÃO

5.1 TEORIA DE ELETROQUÍMICA

Ao final do levantamento, foi possível classificar as teorias apresentadas nos livros didáticos nas seguintes categorias: observação, demonstração, simulação, analogia. Além da classificação quanto à metodologia expressa nos textos em todos os casos é possível afirmar que o objetivo principal é o de desenvolver a capacidade de observar, sendo que para poucos casos os autores manifestam também a preocupação com o desenvolvimento de outras habilidades, tais como a manipulação de variáveis, teste de hipóteses, proposição de procedimentos experimentais, entre outras.

5.2 EXPERIMENTOS DE SALA DE AULA:

Basicamente, pode-se verificar que estes são experimentos de fácil compreensão e praticidade em sua realização, podendo ser realizados para diferentes metais, além dos que foram sugeridos, atentando apenas uma consulta na tabela de potenciais de oxirredução para saber a viabilidade do experimento.

Acredita-se que a realização seja apenas o pontapé inicial para a ilustração ou desenvolvimento dos conceitos básicos de Eletroquímica e Corrosão. Tais conceitos devem permitir o entendimento da necessidade e aplicações do estudo de eletroquímica, através da visualização de reações (eletro) químicas, no estudo de corrosão de metais e ligas.

São ilimitados os questionamentos diante de tais experimentos, a interdisciplinaridade pode ser explorada, além de questionamento de fatos do cotidiano onde a “ferrugem” é observada, e sugestão de soluções que são comumente utilizadas, tomando o cuidado de relacionar o comentário aos conceitos de corrosão. Por exemplo:

Como é evitada a ferrugem em portões metálicos, com “revestimento”, de que tipo, com tintas.

Percebe-se que poucos experimentos propostos nos livros analisados permitem que os alunos observem a influência de variáveis, como a temperatura, pressão, no fenômeno em estudo. Nota-se que os experimentos encontrados nos livros didáticos se apresentam de maneira descritiva. Essa categoria caracteriza-se pela descrição de um experimento, seja através de imagens ou relatos, sem que se proponha explicitamente a sua realização. Outros tipos de experimentos, categorizados como

simulação, analogia, demonstração, experimentos, que envolvem a construção de gráficos e tabelas, são pouco explorados pelos autores. Embora seja uma proposta mais atual, a abordagem investigativa não é freqüentemente encontrada nos livros didáticos. Dessa forma, predominam experimentos nos quais os alunos devem seguir rigorosamente um roteiro pré-determinado. Esse tipo de abordagem, a tradicional, pode ser encontrado mesmo em atividades propostas nos livros aprovados pelo Programa Nacional do Livro para o Ensino Médio: PNLEM/2008.

6 - CONCLUSÃO

Nos exemplos de experimentos pesquisados neste trabalho para o ensino médio existe uma concordância com o estudo de Química segundo PCN, sugerindo uma contextualização, que dê significado ao conteúdo abordado de corrosão de metais e que facilite o estabelecimento de ligações com outros campos de conhecimento.

Sabe-se que o ensino de Química deve ser estruturado com aulas teóricas e práticas de laboratório. Entretanto, na maioria das escolas do ensino médio têm, por vários motivos, têm seu curso restrito a aulas teóricas. Na tentativa de viabilizar atividades práticas em eletroquímica no ensino médio, foram sugeridos experimentos que podem ser realizados com segurança e praticidade em sala de aula ou laboratório de Química. Podendo ser, melhorados por observação do professor, e com uma consulta as reatividades e potencial os metais podem ser substituídos aos sugeridos neste trabalho.

Os experimentos têm por objetivo ilustrar ou desenvolver alguns conceitos básicos de corrosão no ensino de eletroquímica abordado no ensino médio, onde os alunos estudando tais reações possam ter o entendimento da necessidade e aplicações para o estudo de eletroquímica que é dado no ensino médio.

Atualmente, pode-se observar na nossa sociedade aplicações de métodos eletroquímicos em áreas que conhecemos e temos contatos o tempo todo. Onde se pode ver a tecnologia fortemente dependente da utilização de materiais metálicos, aproveitando as excelentes propriedades físicas e químicas dos metais.

Por outro lado, quase todas as ligas metálicas se deterioram pelo ataque que sofrem do meio ambiente onde são utilizadas. Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades (indústria química, automotiva, naval, de construção civil, etc).

7 – REFERÊNCIAS

- 1 - COSTA, A.B., Passivo ambiental: uma preocupação adicional, São Paulo, Gazeta Mercantil, 03/09/1998, p.C-1.
- 2 - GENTIL, V., *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC, 5 ed., 2007.
- 3 - JAMBO, H. M.; Fófano, S.; “Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle”, Ed. Ciência Moderna, 2008.
- 4 - FONTANA M.G. e GREENE N.D., *Corrosion Engineering* J.C. Scully, The Fundamentals of Corrosion.
- 5 - JONATHAN D. D., CANTWELL J. E, PRAGER M., “Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment In The Refining Industry” he preparation of this publication was made possible by the financial support of the American Petroleum Institute (API) - Recommended Practice 571 First Editlon, December 2003.
- 6 - CHIAVERINI, V. “Aços e Feros Fundidos”, 6ªed, 1988, pág.21-39.
- 7 - CHIAVERINI, V. “Aços e ferros fundidos” pg. 35, São Paulo, ABM, 1984.
- 8 - AOKI, I.V. Corrosão metálica caracterização e proteção. In: SEMANA DE QUÍMICA, 4., 2000, Paraná. UNICENTRO, 2000.
- 9 - ATKINS, P; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001. 873 p
- 10 - ROZENFELD, I.L; “Corrosion Inhibitors”; Mc Graw-Hill International Book Company ; New York ; 1981.
- 11 – BREGMAN, J.I., “Corrosion Inhibitors”; The Macmillan Company ; New York 1963
- 12 – WILLIAMS, B.B ; GIDLEY, J.L.; SCHECHTER, R. S. “Acidizing Fundamentals”; Society of Petroleum Engineers of AIME ; New York ; 1979
13. BALEZIN, S.B; PODOBAYEV, N. I. ; VOSKRESENS, A. G. ; VASILYEV, V.V; “Mechanism of the Protective Action of Acetylene Compounds Against Corrosion of Stell in Hydrochloric Acid” ; 3rd International Congress on Metalic Corrosion ; Moscou ; 1966.

- 14 – Plano Curricular Nacional do Ensino Médio (PCNEM). Ministério da Educação. Brasil, 2008.
- 15 - MÓL, G.S; SANTOS, P. L.W. Química na sociedade. Brasília: Universidade de Brasília, 1998. 108p.
- 16 – KRUGER, V. et al. Eletroquímica. Porto Alegre: UFRGS, 1997. 66 P.
- 17 – FELTRE, Ricardo. Química Vol 2. São Paulo. Moderna, 1988.
- 18 – MÔNICA, S. Corrosão. 2001. 42 p. Dissertação (monografia) _ Departamento de Química inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001. Orientadora: Eliane D' Élia.
- 19 – HIOKA, I.V. N. et al. Experimentos de pilhas. Eletroquímica: Química nova na escola, n.8, p. 1-4, nov. 1998.
- 20 - OLIVEIRA, F.J.R. Estudo da Formação de Pátina em Bronze Exposto à Atmosfera Marinha. 2004. 122 p. Dissertação (Mestrado em ciências) – Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. Orientadores: Eliane D' Élia, Luiz Roberto Martins de Miranda.
- 21 - FELTRE, R. Físico-Química. São Paulo: Moderna, 1998. 423 p.
- 22 - NOVA ELETRÔNICA. Pilhas em destaque. Vol. 6 n° 65, julho 1992.
- 23 - MELOAN, C.E. An Experiment to Illustrate the Effects of Salt and Zinc on the Rate of Corrosion. Journal of Chemical Education. Easton, 63(5): 456,1986.
- 24 -.REIS, M. Interatividade Química. Exemplar do professor, pág.440-465.
- 25 - FURTADO, P. Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas. Belo Horizonte: Imp. Univ. da UFMG, 1981. 357pág.
- 26 - FERREIRA, E – Apostilado Curso: Disciplina de Ciência e Tecnologia dos Materiais Cursos de Engenharia da Computação, Engenharia da Produção, Engenharia de Controle e Automação - UNIVATES Centro Universitário.