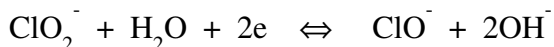


Degradação e Proteção de Materiais

Lista 1 -

Termodinâmica

1/ Determine o número de oxidação de cada elemento na semi-reação seguinte:



2/ Determine o número de oxidação de cada elemento na semi-reação seguinte:



3/ Escreva a semi-reação redox correspondente ao sistema $\text{Cl}_2/\text{ClO}_4^-$.

4/ Escreva a semi-reação redox correspondente ao sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

5/ A reação do ferro com o cromato de sódio (Na_2CrO_4) conduz à formação do óxido de ferro Fe_2O_3 e do óxido de cromo Cr_2O_3 (processo de inibição). Escreva a reação total de oxi-redução envolvida balanceada.

6/ O ataque corrosivo do nióbio pelo hidróxido de sódio conduz à formação de isopoliniobatos $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ e ao desprendimento de hidrogênio. Escreva a reação total de oxi-redução envolvida balanceada.

7/ A partir dos potenciais-padrão dados, calcule a variação de energia livre padrão da reação: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

Dados: $E^\circ \text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^- = 1,49 \text{ V/ENH}$; $E^\circ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2 = -0,49 \text{ V/ENH}$

8/ Calcule a variação de energia livre padrão ΔG° da reação seguinte a partir dos potenciais padrão e diga qual é o sentido espontâneo da reação:



Dados: $E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ \text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1,33 \text{ V}$; $F = 96487 \text{ C}$

9/ A partir dos potenciais-padrão em meio ácido dos sistemas $\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$, calcule o potencial-padrão do sistema $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$.

Dados: $E^\circ \text{MnO}_2/\text{MnO}_4^- = 1,679 \text{ V}$; $E^\circ \text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2 = 1,208 \text{ V}$

10/ Determine as equações que representam no diagrama de Pourbaix os equilíbrios seguintes:

Al/Al^{3+} , $\text{Al}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Al/AlO_2^-

Dados: $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{AlO}_2^-] = 10^{-6} \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$

$G^\circ \text{Al} = 0 \text{ cal}$; $G^\circ \text{Al}^{3+} = -115000 \text{ cal}$; $G^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 = -376770 \text{ cal}$; $G^\circ \text{AlO}_2^- = -200710 \text{ cal}$

$G^\circ \text{H}_2\text{O} = -56560 \text{ cal}$; $G^\circ \text{H}^+ = 0 \text{ cal}$; $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$; $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $F = 96487 \text{ C}$

11/ Determine as equações que representam no diagrama de Pourbaix os equilíbrios seguintes: Cu/Cu^{2+} , $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}$

Dados: $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $F = 96487 \text{ C}$; $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$;

$G^\circ \text{Cu} = 0 \text{ cal}$; $G^\circ \text{Cu}^{2+} = 15530 \text{ cal}$; $G^\circ \text{Cu}_2\text{O} = -34980 \text{ cal}$; $G^\circ \text{CuO} = -30400 \text{ cal}$

$G^\circ \text{H}_2\text{O} = -56560 \text{ cal}$; $G^\circ \text{H}^+ = 0 \text{ cal}$.

12/ Foi medido o potencial de equilíbrio do sistema $\text{A}^{+1}/\text{A}^{n+1}$ ($\text{A}^{n+1} + ne \leftrightarrow \text{A}^{+1}$) a 25°C . Os valores dos potenciais medidos em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH) para várias concentrações dos íons são apresentados a seguir.

$[\text{A}^{+1}] \text{ (M)}$	0,244	0,488	0,732	0,854
$[\text{A}^{n+1}] \text{ (M)}$	0,756	0,512	0,268	0,146
$E \text{ (V/ENH)}$	- 0,101	- 0,116	- 0,129	- 0,139

Trace na figura 1 E versus $\text{Ln} [\text{A}^{n+1}] / [\text{A}^{+1}]$ e a partir da lei de Nernst e dos dados, determine o valor de n e o valor do potencial-padrão do sistema $\text{A}^{+1}/\text{A}^{n+1}$.

Dados: $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $F = 96487 \text{ C}$

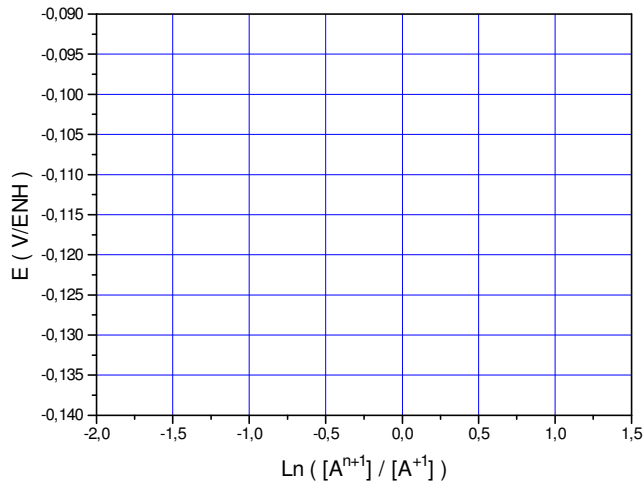


Fig.1

13/ A figura 2 representa o diagrama de Pourbaix do sistema Ti-H₂O a 25°C.

a- O que significam as linhas que aparecem neste diagrama ? Porquê tem umas verticais, outras horizontais e outras oblicas ? Para que serve este diagrama ?

b- Quando um eletrodo de titânio é imerso em soluções de HNO₃ 40% (pH ≈ 0) a 25°C, o potencial do titânio se estabiliza em torno de +0,443 V/ECS. Quais são as reações que ocorrem na superfície do titânio ? Ocorre imunidade, passivação ou corrosão ?

c- Quando um eletrodo de titânio é imerso em soluções de H₂SO₄ 40% (pH ≈ 0) a 25°C, o potencial do titânio se estabiliza em torno de -0,742 V/ECS. Quais são as reações que ocorrem na superfície do titânio ? Ocorre imunidade, passivação ou corrosão ?

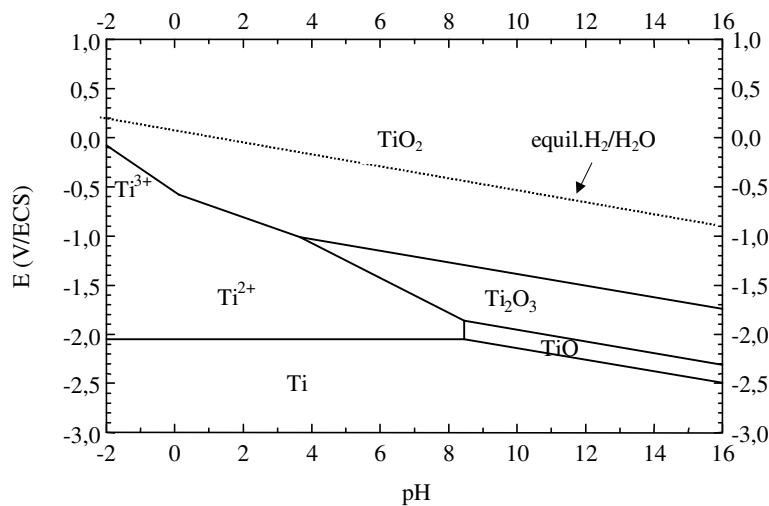
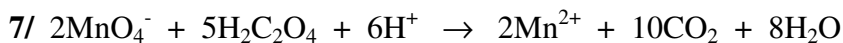
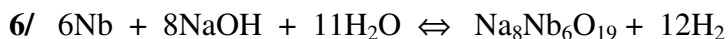
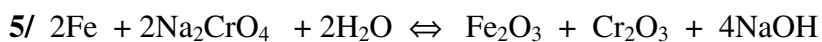
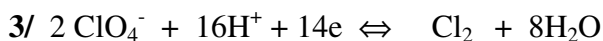
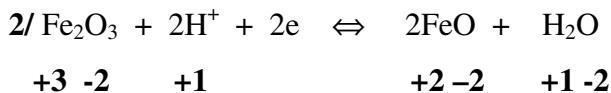
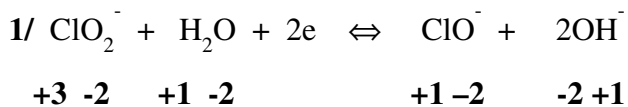


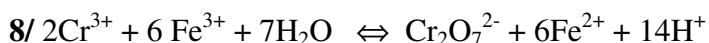
Fig.2

Respostas Lista 1 -2002



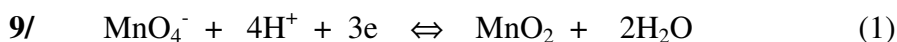
n° de e⁻ trocados: 10

$$\Delta G^\circ = 10F (E^\circ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2 - E^\circ \text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = 10 \times 96487 \times (-0,49 - 1,49) = - 1 910 \text{ kJ}$$



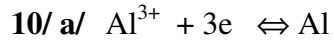
n° de e⁻ trocados: 6

$$\Delta G^\circ = 6F (E^\circ \text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 6 \times 96487 \times (1,33 - 0,77) = + 324 \text{ kJ}$$

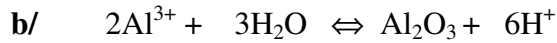


$$\Delta G^\circ_3 = - 5F E^\circ \text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^- = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 = -3F E^\circ \text{MnO}_2/\text{MnO}_4^- - 2F E^\circ \text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$$

$$E^\circ \text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^- = + 1,49 \text{ V}$$



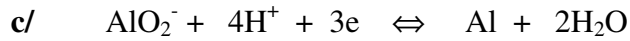
$$E = - (G^\circ \text{Al} - G^\circ \text{Al}^{3+}) / 3F + 0,059/3 \cdot \log [\text{Al}^{3+}] = - 1,778 \text{ V}$$



$$\Delta G^\circ = -RT \text{Ln } K$$

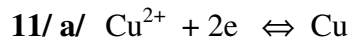
$$G^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 G^\circ \text{H}^+ - 2 G^\circ \text{Al}^{3+} - 3 G^\circ \text{H}_2\text{O} = -RT \text{Ln} ([\text{H}^+]^6 / [\text{Al}^{3+}]^2)$$

$$[\text{H}^+] = 1,6 \times 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 4,79$$

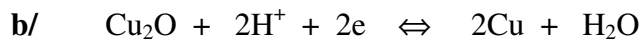


$$E = - (G^\circ \text{Al} + 2 G^\circ \text{H}_2\text{O} - G^\circ \text{AlO}_2^- - 4 G^\circ \text{H}^+) / 3F + 0,059/3 \cdot \log ([\text{AlO}_2^-] \times [\text{H}^+]^4)$$

$$E = - 1,383 - 0,078 \text{ pH (V)}$$

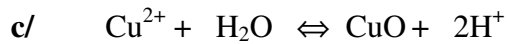


$$E = - (G^\circ \text{Cu} - G^\circ \text{Cu}^{2+}) / 2F + 0,059/2 \cdot \log [\text{Cu}^{2+}] = + 0,159 \text{ V}$$



$$E = - (2G^\circ \text{Cu} + G^\circ \text{H}_2\text{O} - G^\circ \text{Cu}_2\text{O} - 2 G^\circ \text{H}^+) / 2F + 0,059/2 \cdot \log ([\text{H}^+]^2)$$

$$E = + 0,467 - 0,059 \text{ pH (V)}$$



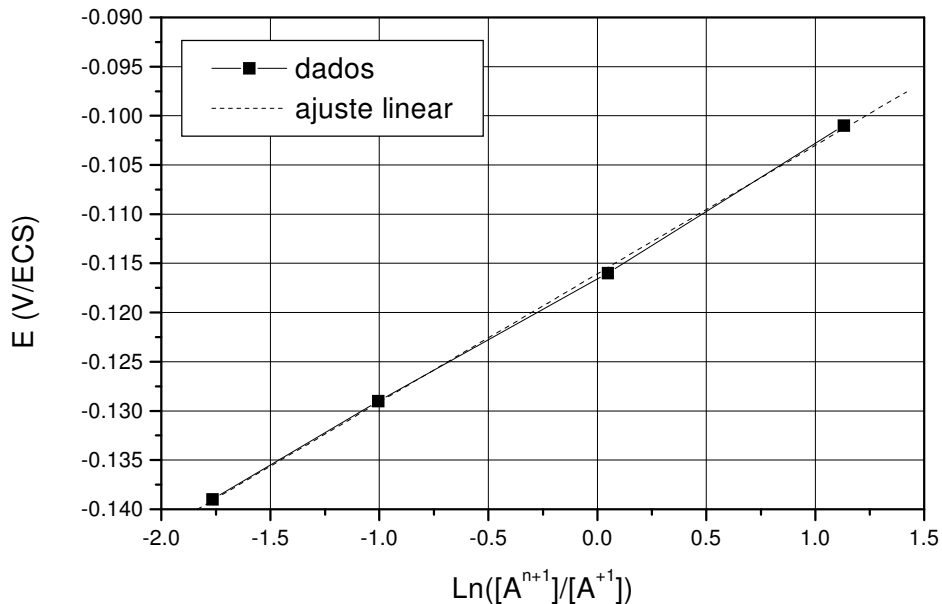
$$\Delta G^\circ = -RT \text{Ln } K$$

$$G^\circ \text{CuO} + 2 G^\circ \text{H}^+ - G^\circ \text{Cu}^{2+} - G^\circ \text{H}_2\text{O} = -RT \text{Ln} ([\text{H}^+]^2 / [\text{Cu}^{2+}])$$

$$[\text{H}^+] = 1,28 \times 10^{-7} \rightarrow \text{pH} = 6,89$$

12/

$[\text{A}^{+1}] \text{ (M)}$	0,244	0,488	0,732	0,854
$[\text{A}^{n+1}] \text{ (M)}$	0,756	0,512	0,268	0,146
$E \text{ (V/ENH)}$	- 0,101	- 0,116	- 0,129	- 0,139
$\text{Ln} [\text{A}^{n+1}] / [\text{A}^{+1}]$	1,131	0,048	-1,004	-1,766



Usando o ajuste linear: $Y = A + BX$ (E (V/ENH) = $E^{\circ} + RT/nF \cdot \ln [A^{n+1}] / [A^{+1}]$)

$A = E^{\circ} = -0.11606$ V

$B = RT/nF = +0.01304 \rightarrow n = 2$

13/ a- as linhas representam os equilíbrios entre espécies na forma E-pH

linhas verticais : equilíbrios puramente químicos

linhas horizontais : equilíbrios eletroquímicos independentes do pH

linhas oblicas: equilíbrios eletroquímicos dependentes do pH

uso deste diagrama: prever a possibilidade de ocorrência de reações em condições conhecidas de E e pH (mas unicamente do ponto de vista termodinâmico)

b- Ti em HNO₃ 40% (pH ≈ 0) a 25°C: $E = +0,443$ V/ECS (ponto A)

reação anódica: $Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e$ (passivação)

reações catódicas: $2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e \rightarrow H_2O$

$NO_3^- + 4 H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$

c- Ti em H₂SO₄ 40% (pH ≈ 0) a 25°C : $E = -0,742$ V/ECS (ponto B)

reação anódica: $Ti \rightarrow Ti^{n+} + ne$ (corrosão)

reações catódicas: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

$2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e \rightarrow H_2O$

Degradação e Proteção de Materiais Lista 2

Cinética – Teoria do potencial misto

1/ A medida dos sobrepotenciais de formação de hidrogênio sobre o mercúrio em solução contendo 50% de metanol e 0,1N HCl a 25°C forneceu os seguintes resultados:

$ i $ (A.cm-2)	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
η (V)	-0,665	-0,791	-0,893	-0,988	-1,089

Trace na figura 1 a curva η versus i e determine o coeficiente de Tafel b_c e o valor da densidade de corrente de troca i_0 .

Dados: relação de Tafel: $\eta = b \log (|i| / i_0)$

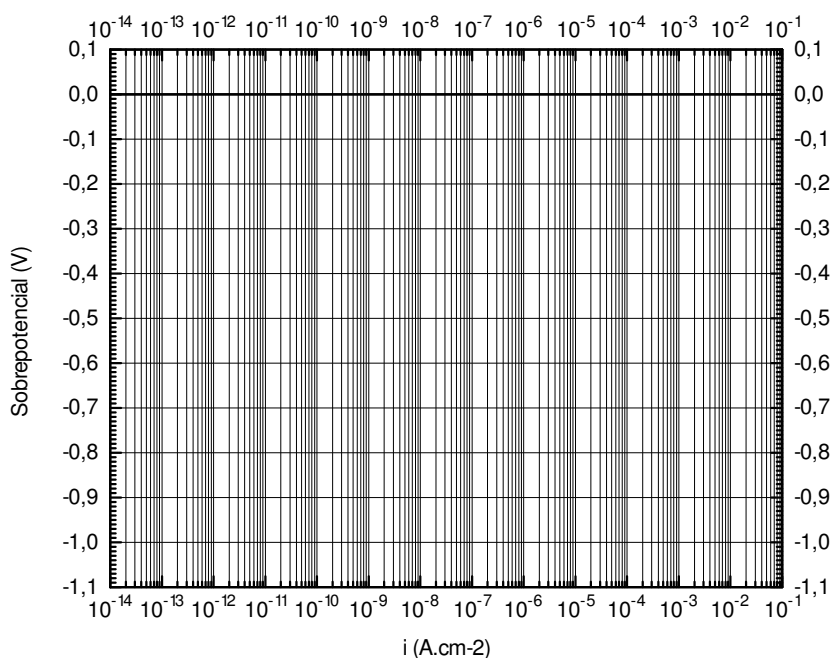


Fig.1

2/ As curvas de polarização da figura 2 correspondem a:

- dissolução do metal M de área 1 cm^2 e redução de Ox_1 sobre M de área 1 cm^2 .
- dissolução do metal N de área 1 cm^2 e redução de Ox_1 sobre N de área 1 cm^2 .
- redução de Ox_1 sobre o metal P de área 1 cm^2 .
- redução de Ox_2 sobre o metal M de área 1 cm^2 .

a/ Quais são as densidades de corrente de corrosão de M sozinho e de N sozinho em soluções contendo unicamente o oxidante Ox_1 ?

b/ Quais as densidades de corrente de corrosão de M (área 1 cm^2) e de N (área 1 cm^2) quando ligados entre si em soluções contendo unicamente o oxidante Ox_1 ?

c/ Qual é a densidade de corrente de corrosão de M (área 1 cm^2) sozinho em soluções contendo os oxidantes Ox_1 e Ox_2 ?

d/ Qual é a densidade de corrente de corrosão de N (área 1 cm²) ligado a P (área 1 cm²) em soluções contendo unicamente o oxidante Ox₁ ?

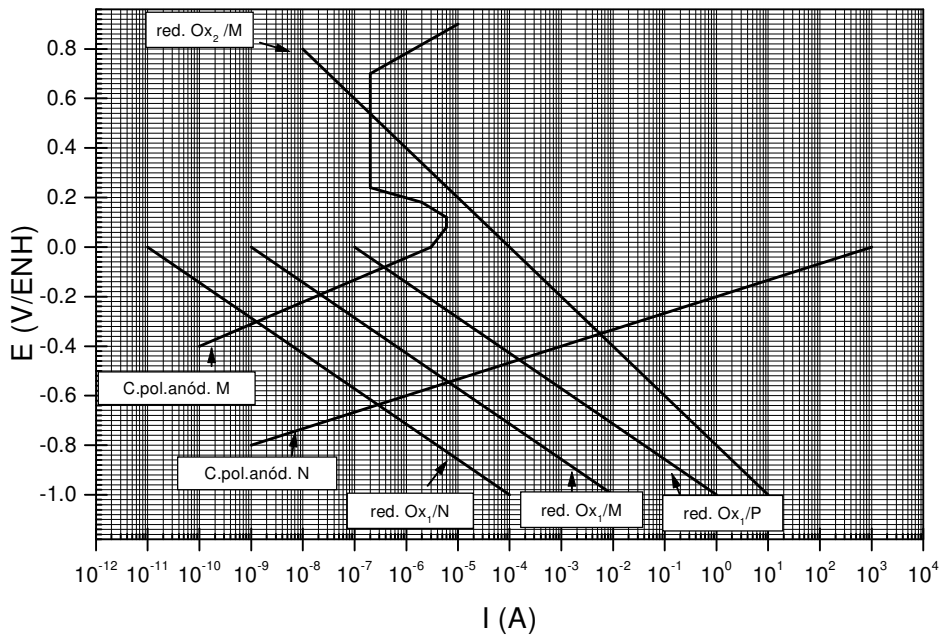


Fig.2

3/ As retas de Tafel da figura 3 correspondem a:

- dissolução do metal M de área 1 cm² e formação de H₂ sobre M de área 1 cm².
- dissolução do metal N de área 1 cm² e formação de H₂ sobre N de área 1 cm².
- formação de hidrogênio sobre a platina de área 1 cm².
- redução de Fe³⁺ sobre o metal M de área 1 cm².

a/ Quais são as densidades de corrente de corrosão de M sozinho e de N sozinho em soluções de HCl sem a presença do oxidante Fe³⁺?

b/ Quais as densidades de corrente de corrosão de M (de área 1 cm²) e de N (de área 10 cm²) quando ligados entre si em soluções de HCl sem a presença do oxidante Fe³⁺?

c/ Qual é a densidade de corrente de corrosão de M sozinho em soluções de HCl contendo o oxidante Fe³⁺?

d/ Qual é a densidade de corrente de corrosão de M (de área 1 cm²) ligada à platina (de área 10 cm²) em soluções de HCl sem a presença do oxidante Fe³⁺?

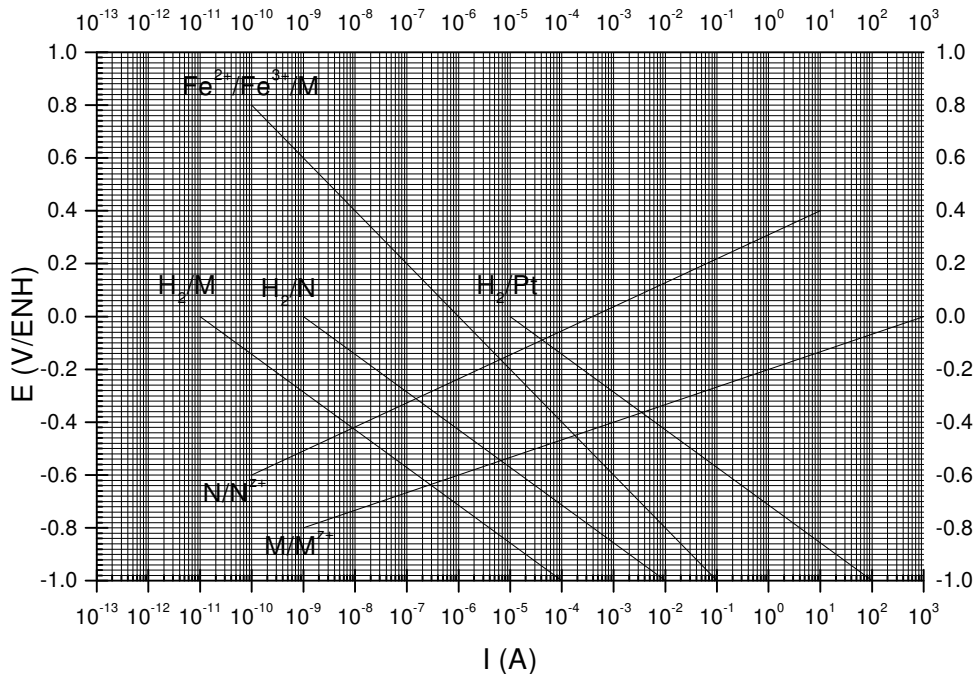


Fig.3

4/ A corrosão do alumínio em soluções ácidas conduz à formação de íons Al^{3+} . Um estudo do comportamento eletroquímico do Al em solução de NaCl 3% a pH 2 e 25°C mostrou que a densidade de corrente de corrosão do Al é de $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Calcule a taxa de corrosão do Al em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e em $\mu\text{m}/\text{ano}$.

Dados: $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g}$; $d_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $F = 96\,487 \text{ A}\cdot\text{s}$

5/ Sabendo que a taxa de corrosão do chumbo em HCl 10% a 25°C é de $0,56 \text{ mm}/\text{ano}$ e há formação de íons Pb^{2+} , calcule a taxa de corrosão do Pb em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e a densidade de corrente de corrosão em $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Dados: $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g}$; $d_{\text{Pb}} = 11,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $F = 96\,487 \text{ A}\cdot\text{s}$.

6/ A figura 4 mostra uma curva de polarização experimental obtida para o Ti em solução de H_2SO_4 20% (pH ≈ 0) a 25°C .

Indique na figura quais são as partes catódica e anódica e as regiões ativa e passiva.

Indique os pontos característicos desta curva: potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, densidade de corrente crítica e densidade de corrente passiva e dê seus valores. A partir do diagrama de Pourbaix do Ti (figura 5), diga se o Ti é espontaneamente ativo ou passivo nesta solução. Justifique.

A partir do valor da densidade de corrente de corrosão medido, calcule a taxa de corrosão do Ti (em $\mu\text{m}/\text{ano}$) nesta solução supondo que se formam íons Ti^{3+} .

Dados: $M_{\text{Ti}} = 47,9 \text{ g}$; $d_{\text{Ti}} = 4,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $F = 96\,487 \text{ A}\cdot\text{s}$

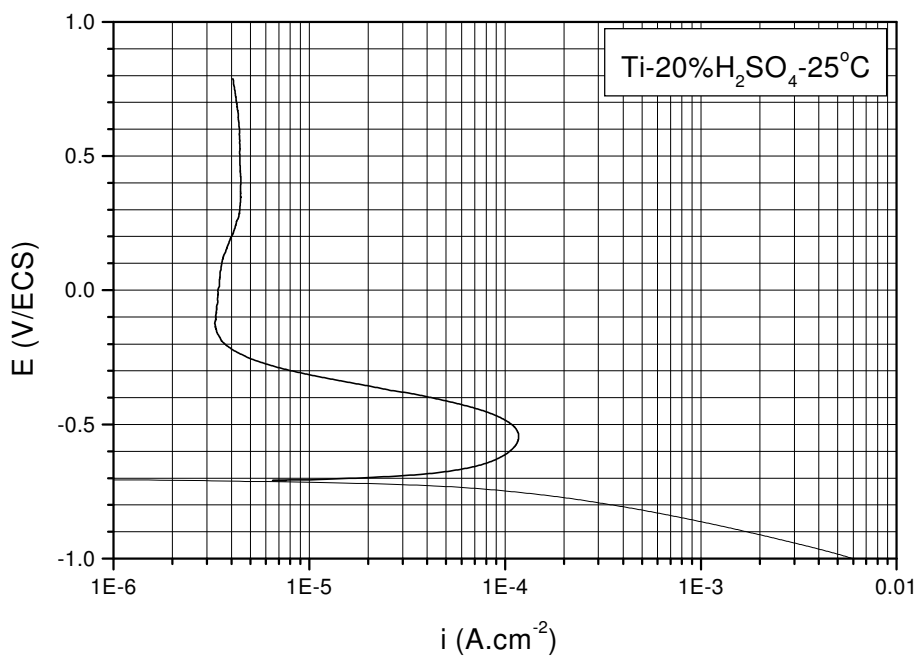


Fig.4

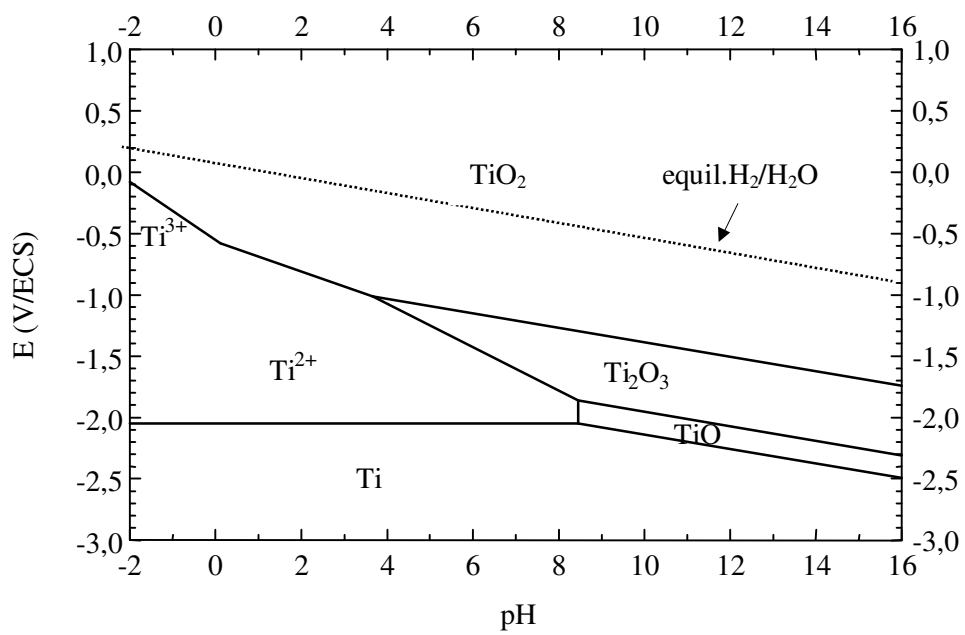


Fig.5

1/

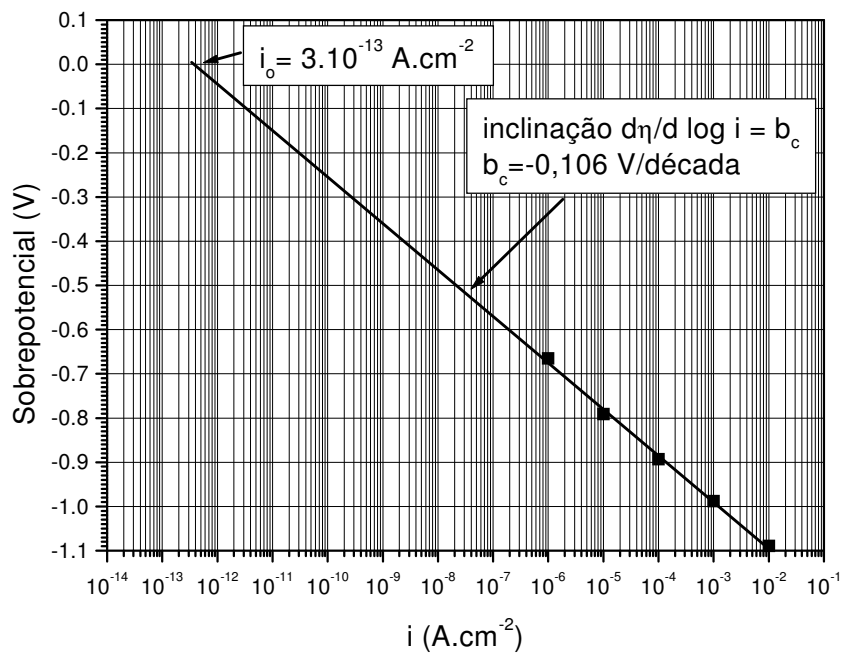


Fig.1

2/

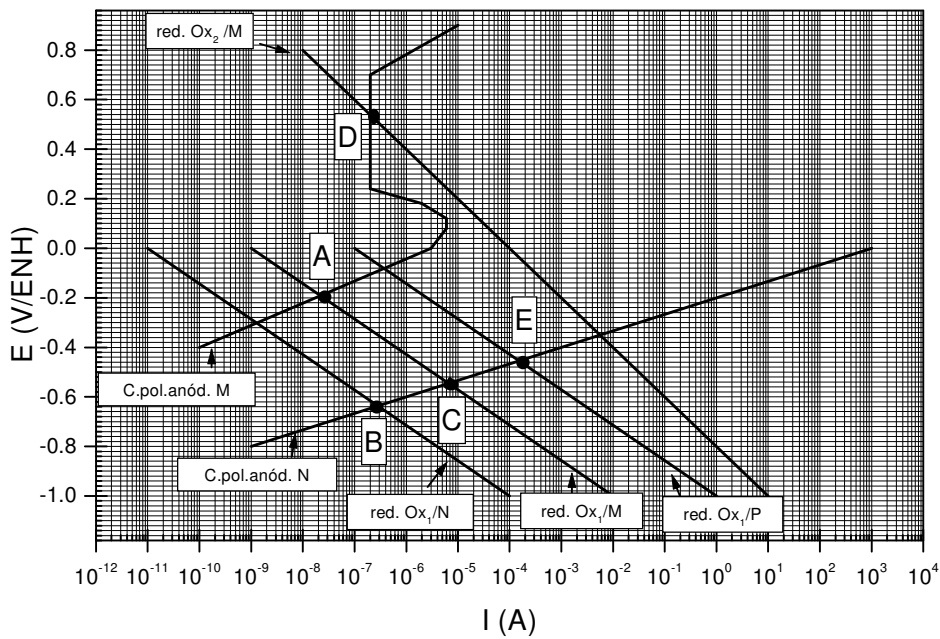


Fig.2

a/ M sozinho e N sozinho em soluções contendo unicamente o oxidante Ox₁

Corrosão de M (ponto A): $i = 3 \cdot 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$

Corrosão de N (ponto B): $i = 2 \text{ a } 3 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$

b/ M (área 1 cm²) e N (área 1 cm²) quando ligados entre si em soluções contendo unicamente o oxidante Ox₁

Corrosão de N (ponto C): $i = 6 \text{ a } 7 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$

Corrosão de M (E ponto C < E eq M): $i = 0 \text{ A.cm}^{-2}$

c/ M (área 1 cm²) sozinho em soluções contendo os oxidantes Ox₁ e Ox₂

Corrosão de M (ponto D): $i = 2 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$

d/ N (área 1 cm²) ligado a P (área 1 cm²) em soluções contendo unicamente o oxidante Ox₁

Corrosão de N (ponto E): $i = 2 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$

3/

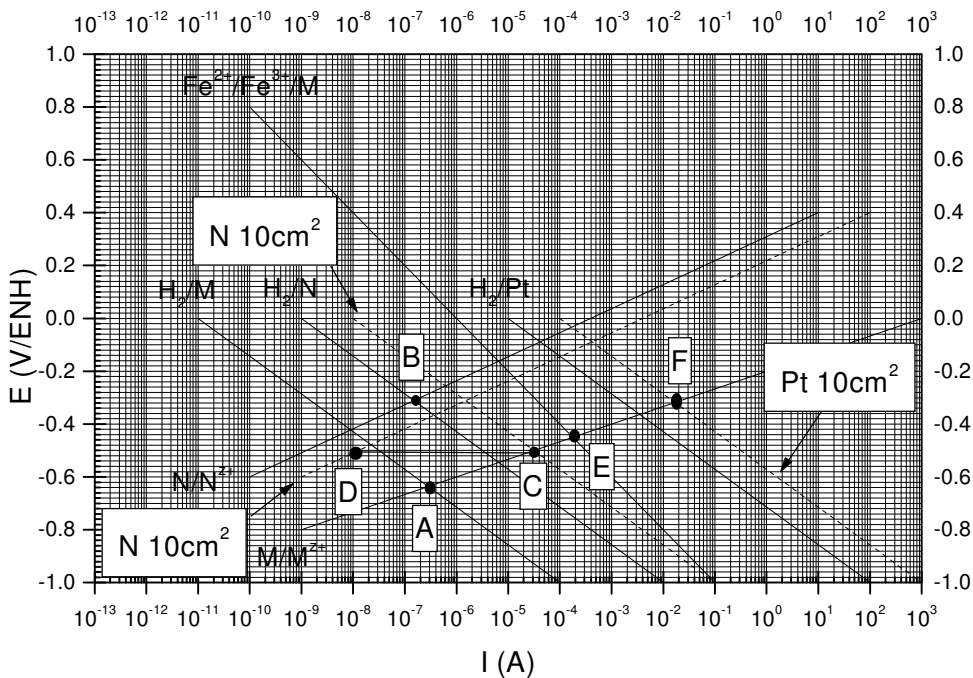


Fig.3

a/ M sozinho e N sozinho em soluções de HCl sem a presença do oxidante Fe³⁺

Corrosão de M (ponto A): $i = 2 \text{ a } 3 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$

Corrosão de N (ponto B): $i = 1 \text{ a } 2 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$

b/ M (de área 1 cm²) e N (de área 10 cm²) quando ligados entre si em soluções de HCl sem a presença do oxidante Fe³⁺

$$\text{Corrosão de M (ponto C): } i = 3 \cdot 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$$

$$\text{Corrosão de N (ponto D): } i = 10^{-8}/10 = 10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$$

c/ M sozinho em soluções de HCl contendo o oxidante Fe³⁺

$$\text{Corrosão de M (ponto E): } i = 2 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$$

d/ M (de área 1 cm²) ligada à platina (de área 10 cm²) em soluções de HCl sem a presença do oxidante Fe³⁺

$$\text{Corrosão de M (ponto F): } i = 2 \cdot 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$$

4/ Reação: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$

$$\frac{i_{\text{corr}} \cdot t}{3F} \cdot M = \frac{15 \cdot 10^{-6} \times 3600}{3 \times 96487} \times 27 = 5,03 \cdot 10^{-6} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\frac{5,03 \cdot 10^{-6}}{2,7} \cdot 24 \cdot 365 \cdot 10^4 = 163 \text{ } \mu\text{m/ano}$$

5/ Reação: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$

$$\text{Taxa} = 0,56 \text{ mm/ano} \Rightarrow \text{Taxa} = 0,056 \times 11,4 = 0,638 \text{ g.cm}^{-2}/\text{ano}$$

$$\text{Taxa} = 0,638 / (365 \times 24) = 7,28 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\frac{i_{\text{corr}} \cdot t}{2F} \cdot M = \frac{i_{\text{corr}} \cdot 3600}{2 \times 96487} \times 207,2 = 7,28 \cdot 10^{-5} \Rightarrow i_{\text{corr}} = 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2} = 18,8 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-2}$$

6/

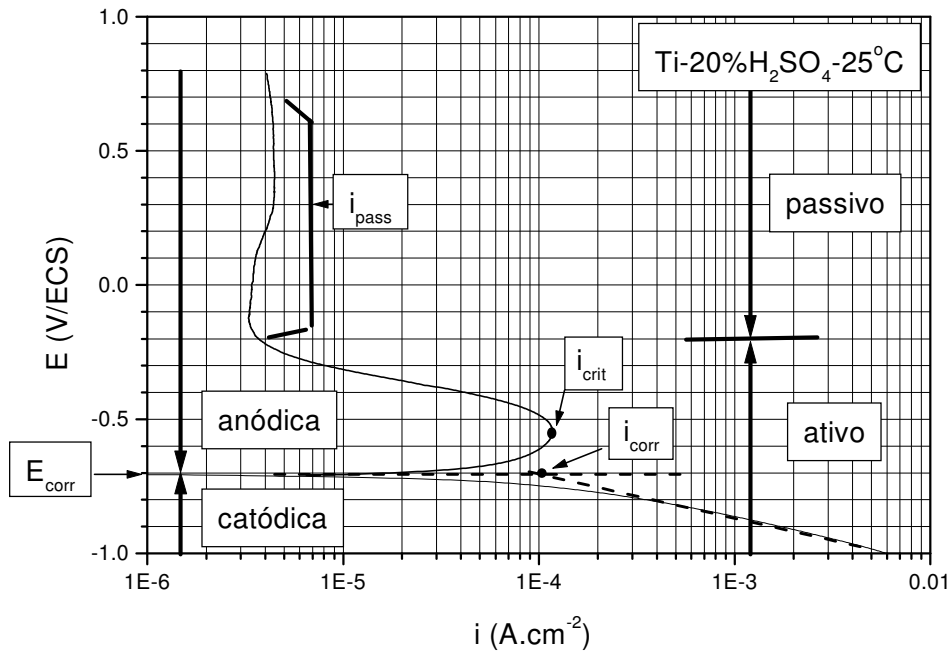


Fig.4

potencial de corrosão (E_{corr}): -0,7 V/ECS

densidade de corrente de corrosão (i_{corr}): $\approx 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$

densidade de corrente crítica (i_{crit}): $\approx 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$

densidade de corrente passiva (i_{pass}): $\approx 3,3 \text{ a } 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$

No diagrama de Pourbaix, a pH 0 e $E_{corr} = -0,7 \text{ V/ECS}$ (ponto A): região ativa \Rightarrow o Ti é espontaneamente ativo na solução.

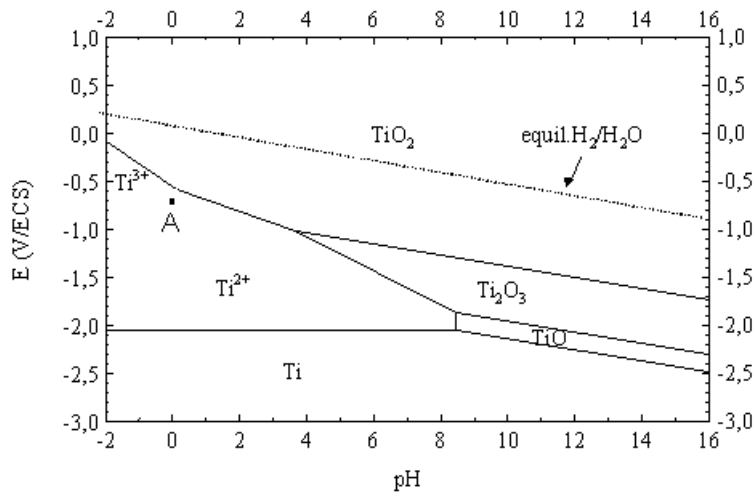
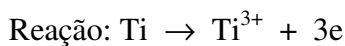


Fig.5



$$\frac{i_{corr} \cdot t}{3F} \cdot \frac{M}{d} = \frac{10^{-4} \times 3600 \times 24 \times 365}{3 \times 96487} \times \frac{47,9}{4,51} \times 10^4 = 1\,157 \text{ } \mu\text{m/ano}$$

Degradação e Proteção de Materiais

Lista 3

Proteção catódica – Proteção anódica - Inibidores

1/ A figura 1 representa as curvas de polarização anódica e catódica de uma estrutura de ferro (área: 100 m^2) em água do mar.

a/ Quais são a densidade de corrente de corrosão espontânea e o potencial de corrosão da estrutura de ferro no mar? Calcule a perda de massa total da estrutura depois de 5 anos ?

($M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g}$; $F = 96487 \text{ C}$).

b/ Um sistema de proteção catódica por corrente impressa com anodos de Fe-Si-Cr foi usado para proteger a estrutura. Após 5 anos foram consumidos 120 kg de anodos. Sabendo que o desgaste dos anodos é de $0,4 \text{ kg}/(\text{A.ano})$, determine a corrente média fornecida pelos anodos. Quais foram a densidade de corrente de corrosão e o potencial da estrutura no mar durante a proteção?

c/ Um sistema de proteção catódica por anodos de sacrifício de alumínio foi usado para proteger a estrutura. Após 5 anos foram consumidos 400 kg de anodos. Sabendo que a capacidade dos anodos é de 2200 A.h/kg , determine a corrente média fornecida pelos anodos. Quais foram a densidade de corrente de corrosão e o potencial da estrutura de ferro no mar durante a proteção?

obs.: todas as respostas devem ser indicadas na figura 1 por pontos (A, B, C)

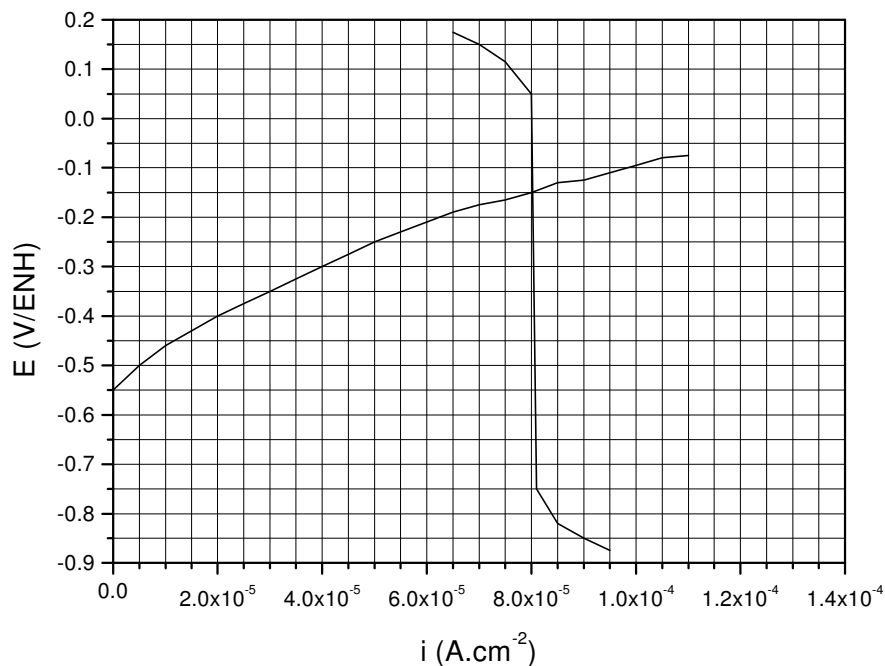


Fig. 1

2/ A figura 2 representa as curvas de polarização anódica (ox.M) e catódica (red./M) de uma estrutura do metal M de área 20 m² numa dada solução eletrolítica.

a/ Quais são o potencial de corrosão espontâneo e a densidade de corrente de corrosão da estrutura ?

b/ Um sistema de proteção catódica por anodos de sacrifício de metal N de área 0,5 m² foi usado para proteger a estrutura de M. A partir das curvas de polarização anódica e catódica para M e N da figura 2, determine o potencial e a densidade de corrente de corrosão do metal M quando protegido pelo metal N.

c/ Mesmas perguntas se a área dos anodos for aumentada para 5 m².

d/ Um sistema de proteção catódica por corrente impressa foi usado para proteger a estrutura de M. Determine o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão de M quando o gerador de corrente contínua fornece 100, 200 e 2000 mA, respectivamente.

Obs.: todas as respostas devem ser indicadas na figura 1 por pontos (A, B, C...)

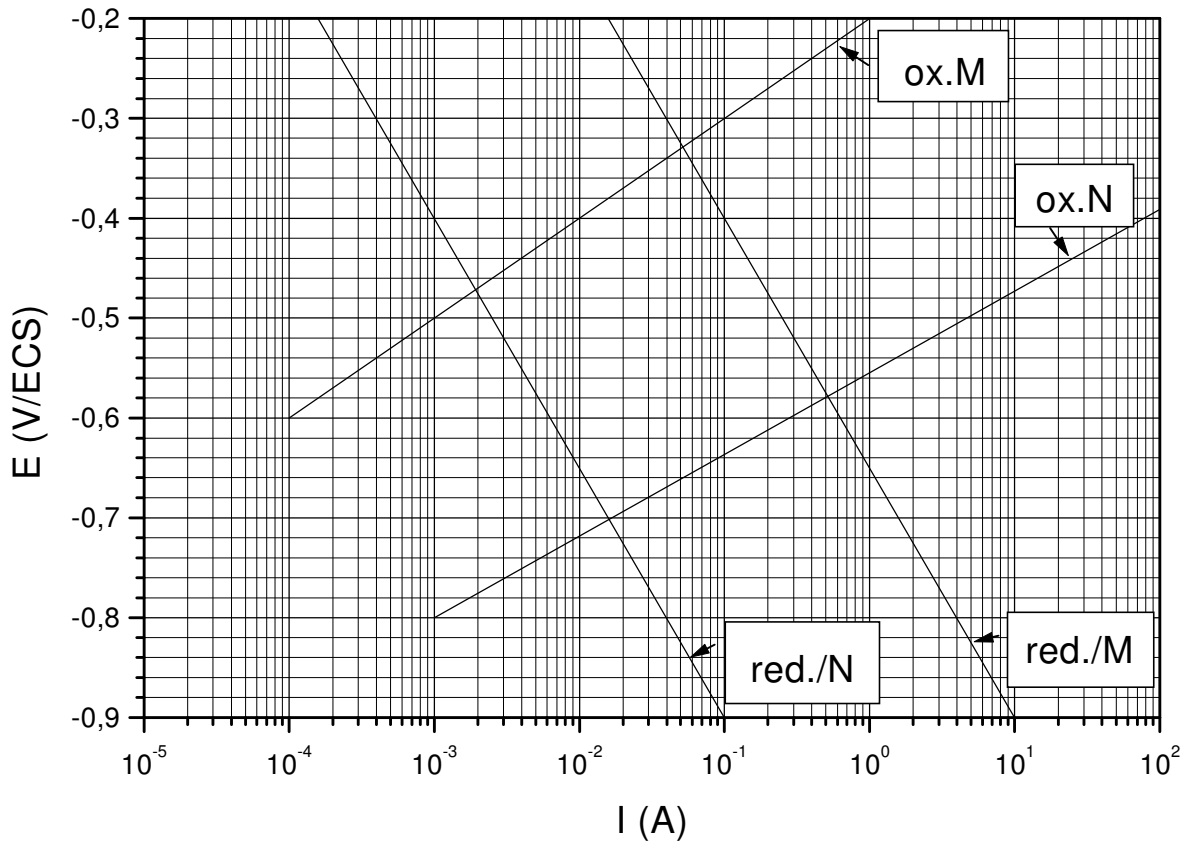


Fig. 2

3/ A figura 3 representa as curvas de polarização anódica e catódica de um metal suscetível de se passivar.

a/ Qual é a corrente espontânea do metal ?

b/ Qual é a corrente total mínima a ser aplicada para passivar o metal e a corrente necessária para manter a passivação ?

c/ Qual é a corrente a ser aplicada, em proteção catódica desta vez, para obter o mesmo nível de proteção do que em proteção anódica (item b) ?

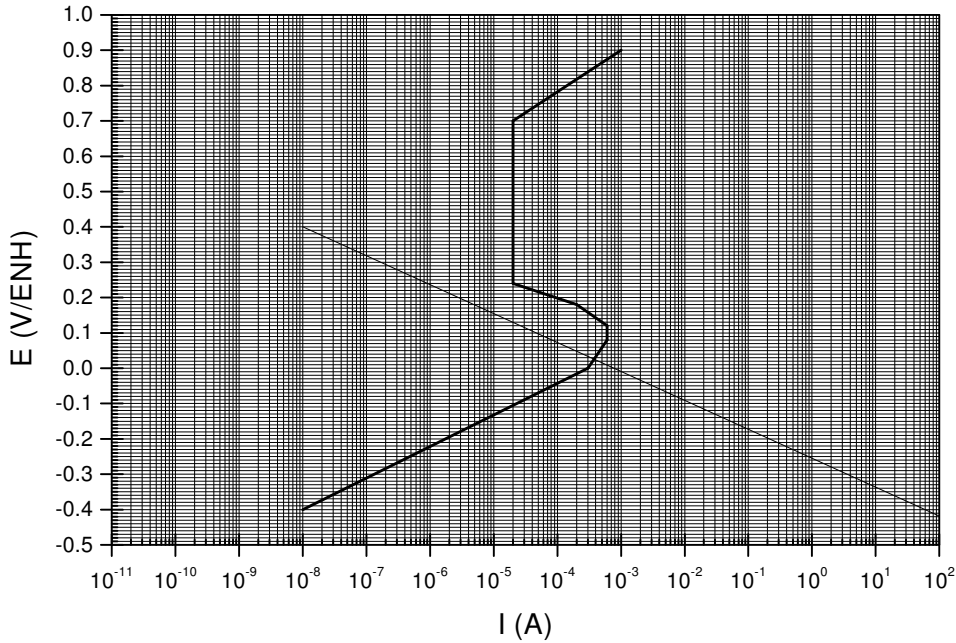


Fig.3

4/ A adição de um inibidor de adsorção diminuiu o potencial de corrosão de uma placa metálica de 15 mV. Sabendo que a porcentagem de cobertura da área anódica pelo inibidor foi de 80%, calcule qual foi a redução da taxa de corrosão do metal em porcentagem e a porcentagem de cobertura da área catódica pelo inibidor.

Considerar que os coeficientes de Tafel anódico e catódico ficam constantes e iguais respectivamente a 0,060 V/década e -0,120 V/década.

5/ Um inibidor de adsorção foi adicionado num meio corrosivo para proteger uma estrutura metálica da corrosão. Sabendo que a porcentagem de cobertura da área anódica pelo inibidor foi de 80% e da área catódica de 95%, calcule qual foi a redução da taxa de corrosão do metal em porcentagem e a variação do potencial de corrosão da estrutura metálica. Considerar que os coeficientes de Tafel anódico e catódico ficam constantes e iguais respectivamente a 0,060 V/década e -0,120 V/década

6/ A adição de um inibidor anódico aumentou o potencial de corrosão de uma placa metálica de 15 mV e reduziu a taxa de corrosão de 80%. Calcule qual foi a porcentagem de redução da quantidade de sítios anódicos. Considerar que o coeficiente de Tafel anódico fica constante e igual a +0,060 V/década.

7/ A adição de um inibidor catódico diminuiu o potencial de corrosão de uma placa metálica de 15 mV e reduziu a taxa de corrosão de 90%. Calcule qual foi a porcentagem de redução da quantidade de sítios catódicos. Considerar que o coeficiente de Tafel catódico fica constante e igual a -0,120 V/década.

8/ A figura 4 representa as curvas de polarização de uma aço carbono em solução de ácido sulfúrico 10% a temperatura ambiente, com e sem a presença de um inibidor orgânico de adsorção. Determine os potenciais de corrosão e as densidades de corrente de corrosão do metal nas duas situações. Qual foi, em porcentagem, a redução da taxa de corrosão pela adição do inibidor ? Determine, a partir dos dados das curvas, a porcentagem de cobertura das áreas anódicas e catódicas pelo inibidor.

Obs.: todas as respostas devem ser justificadas no gráfico.

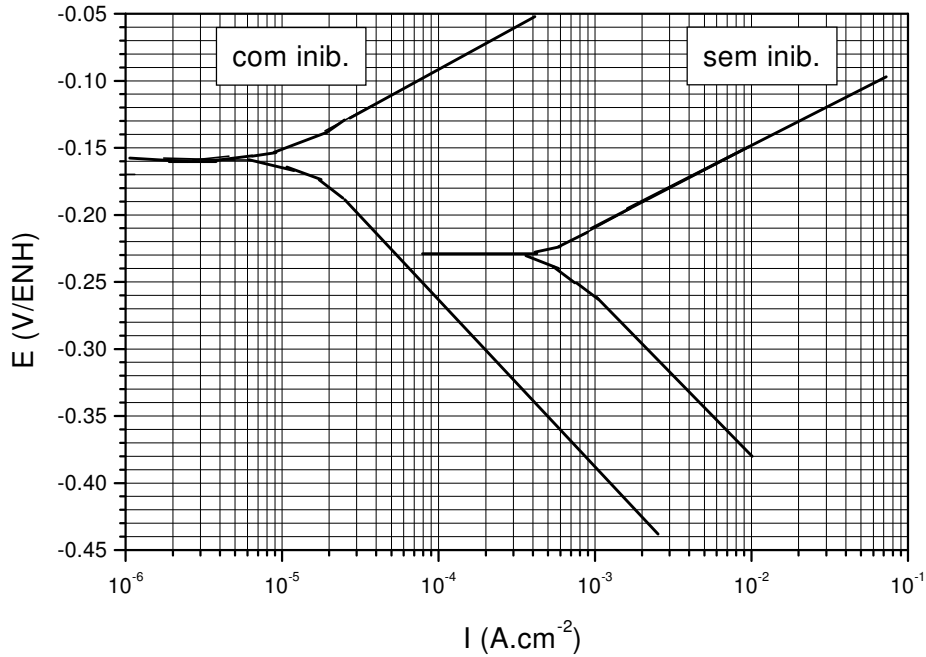


Fig. 4

Degradação e Proteção de Materiais Lista 4

Oxidação

1a/ A partir da variação de energia livre de formação de Cu_2O , calcule a pressão de oxigênio a partir da qual este óxido se forma sobre o Cu a 800°C .

Dados: $2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \quad \Delta G^\circ = -166\,900 + 71,1 T \text{ (J)}$

$R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

b/ A partir do diagrama de Ellingham (figura 1), mostre seu procedimento para obter rapidamente esta pressão sem cálculo.

2a/ A partir da variação de energia livre de formação de CoO , calcule a pressão de oxigênio a partir da qual este óxido se forma sobre o Co a 1000°C .

Dados: $\text{Co} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CoO} \quad \Delta G^\circ = -235\,900 + 71,5 T \text{ (J)}$

$R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

b/ A partir do diagrama de Ellingham (figura 1) mostre seu procedimento para obter rapidamente esta pressão sem cálculo.

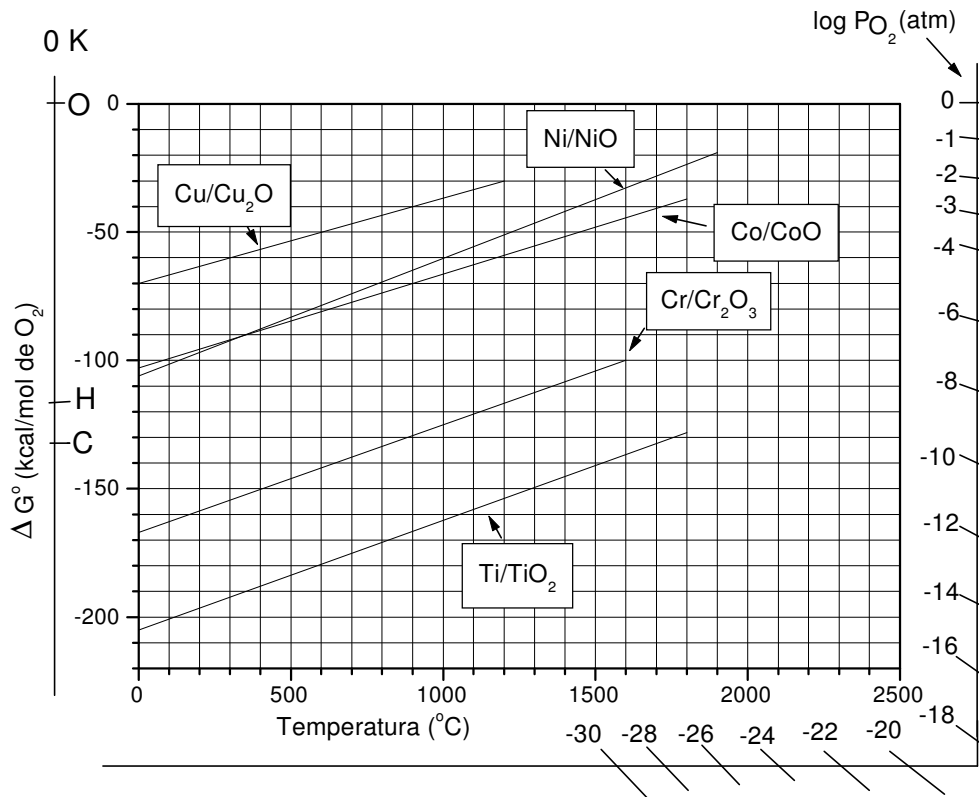


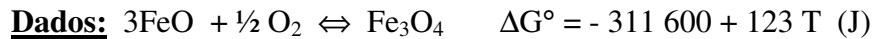
Fig. 1

3/ A partir da variação de energia livre do equilíbrio $\text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}$, calcule a pressão de enxofre a partir da qual os dois sulfetos se formam sobre o Cu a 800K.



$R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

4/ A partir da variação de energia livre do equilíbrio $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, calcule a pressão de oxigênio a partir da qual os dois óxidos se formam sobre o Fe a 900°C.



$R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

5/ Para temperaturas abaixo de cerca 1100°C, o óxido de cromo Cr_2O_3 , acredita-se, possui lacunas catiônicas com três cargas V_{Cr}''' compensadas por buracos de elétrons \dot{h} . Escreva o equilíbrio entre estes defeitos iônicos e eletrônicos e determina suas concentrações como uma função da pressão parcial de oxigênio.

6/ Considerando que o óxido de chumbo, PbO_2 , possui interstícios catiônicas com duas cargas positivas compensadas por elétrons, escreva o equilíbrio entre estes defeitos iônicos e eletrônicos e determina suas concentrações como uma função da pressão parcial de oxigênio.

7/ A figura 2 mostra esquematicamente a influência do teor de Cr em ligas Ni-Cr sobre a constante de crescimento parabólica k do filme de oxidação formado sobre as ligas.

a/ Observa-se um aumento de k até cerca de 7% Cr. Sabendo que nesta faixa de concentração de Cr se forma o óxido de níquel NiO dopado com Cr e que NiO é um óxido tipo-p com defeitos catiônicos e eletrônicos, explique este aumento.

b/ A partir de 15% Cr k adquire um valor muito baixo. Explique a razão. Qual é o produto de oxidação formado sobre a liga para estes altos teores de Cr.

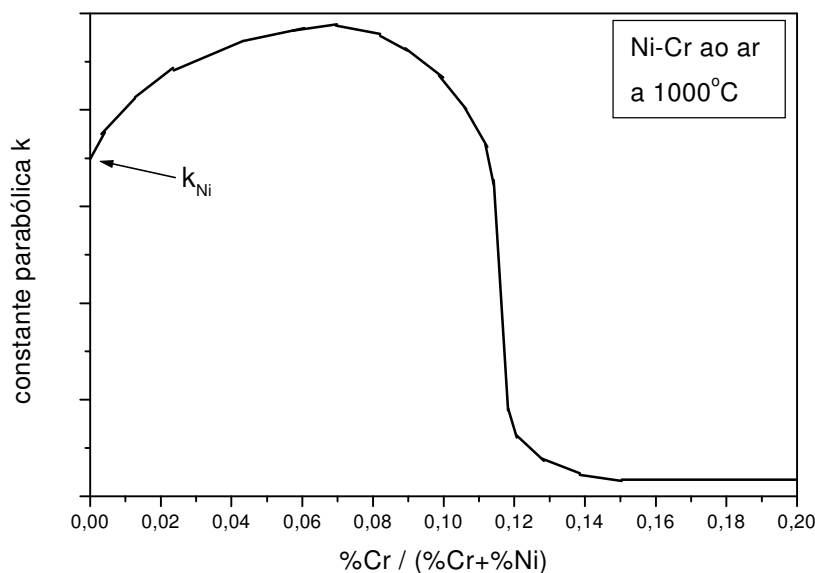


Fig.2

8/ O Zn quando exposto ao ar a altas temperaturas se oxida formando ZnO, óxido do tipo-n com interstícios de Zn com duas cargas e elétrons. A tabela 1 apresenta as constantes parabólicas de oxidação do Zn e das ligas Zn-0,4Li e Zn-1Al a 390°C ao ar.

Tabela 1: Constantes parabólicas de oxidação do Zn e das ligas Zn-0,4Li e Zn-1Al a 390°C

Material	k_p ($10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
Zn	8
Zn-0,4Li	2000
Zn-1Al	0,1

A partir de considerações termodinâmicas (equilíbrio entre defeitos) e de neutralidade elétrica, explique porque a adição de Li, e Al, ao Zn aumenta, e diminui o valor de k_p , respectivamente.

9/ Quando o cobre é exposto a oxigênio a altas temperaturas, forma-se, dependendo da pressão parcial do gas, uma camada de óxido Cu_2O ou duas camadas constituídas de Cu_2O e CuO (camada externa).

a/ A partir do diagrama de Ellingham (figura 3), determine o valor da pressão de dissociação de Cu_2O a 1000°C.

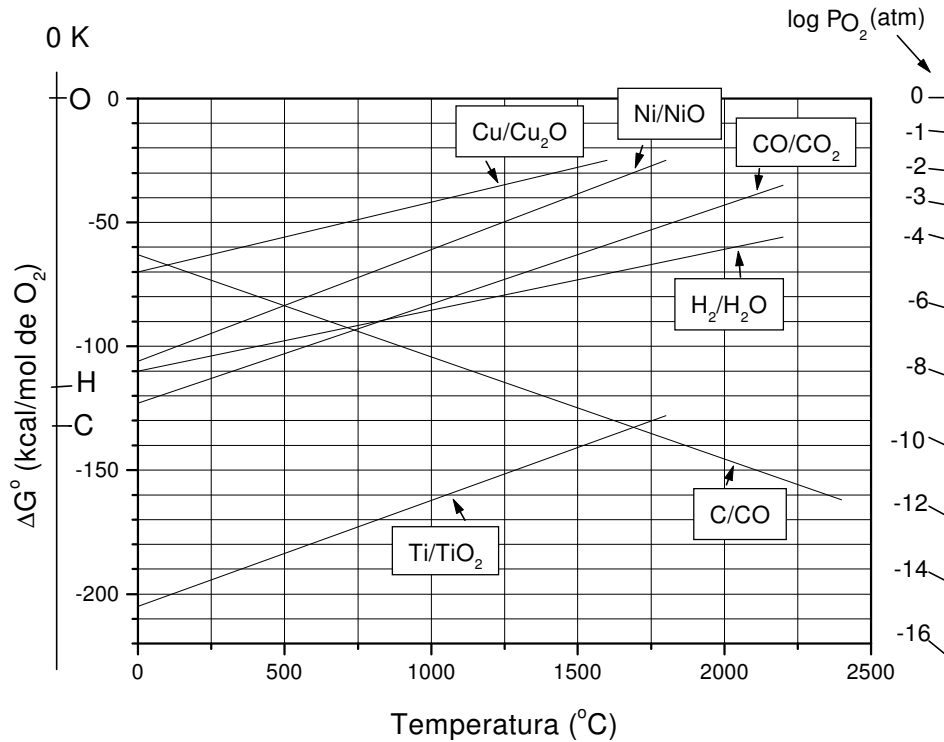


Fig.3

A partir da energia livre-padrão do equilíbrio: $2\text{CuO (s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O (s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)}$

$$\Delta G^\circ = (34\,950 + 6,1 T \cdot \log T - 44,3 T) \cdot 4,18 \quad (\text{em J})$$

calcule a pressão parcial de O_2 correspondente a este equilíbrio a 1000°C .

Com estes dados, dê as faixas de pressão parcial de O_2 nas quais não se formarão óxidos, se formará unicamente Cu_2O e se formarão os dois óxidos de cobre.

b/ O óxido Cu_2O é do tipo-p, os defeitos sendo lacunas catiónicas e lacunas de elétrons. Considerando que estas lacunas catiónicas majoritariamente não possuem cargas, escreva o equilíbrio entre estes defeitos, deduza a relação que existe entre a concentração das lacunas catiónicas e a pressão parcial de O_2 e conseqüentemente a relação que existe entre a constante parabólica de crescimento de Cu_2O e a pressão parcial de O_2 . Compare esta relação com os dados experimentais da figura 4. Dê uma explicação de porque a partir de uma certa pressão, esta constante não depende da pressão parcial de O_2 (figura 4).

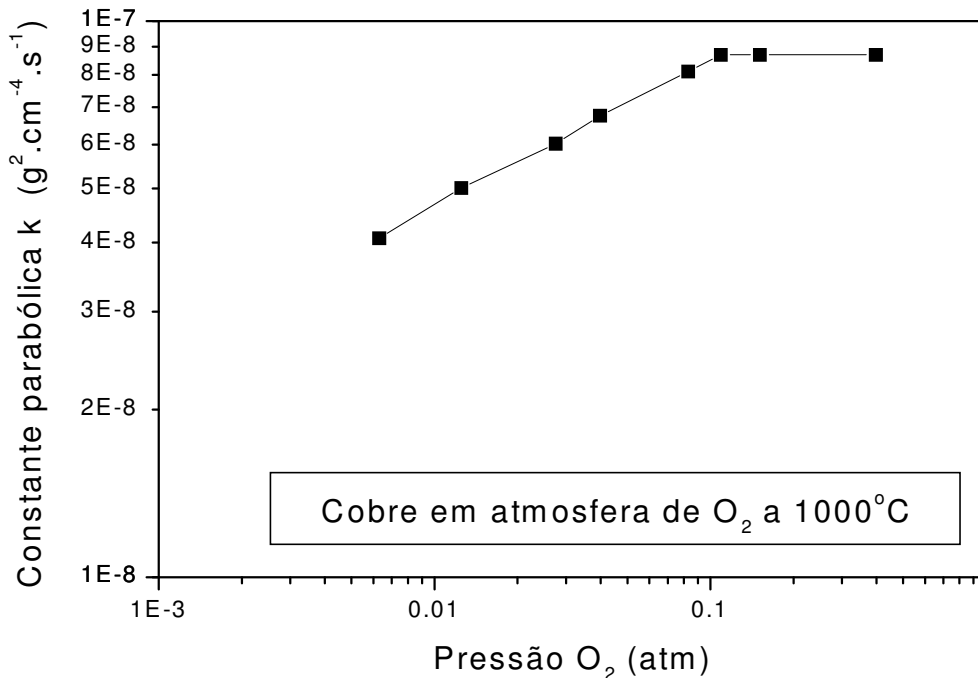


Fig.4

Respostas Lista 4-2002



A $800^\circ\text{C} = 1073\text{K}$: $\Delta G^\circ = -90610 \text{ J} = -RT \ln P_{\text{O}_2}^{-1/2} = RT \ln P_{\text{O}_2}^{1/2}$

$\Rightarrow P_{\text{O}_2} = 1,53 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$

b/ Fig.1 \Rightarrow Ponto A: $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-9} \text{ atm}$



A $1000^\circ\text{C} = 1273\text{K}$: $\Delta G^\circ = -144880 \text{ J} = -RT \ln P_{\text{O}_2}^{-1/2} = RT \ln P_{\text{O}_2}^{1/2}$

$\Rightarrow P_{\text{O}_2} = 1,31 \cdot 10^{-12} \text{ atm}$

b/ Fig.1 \Rightarrow Ponto B: $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-11} \text{ atm}$

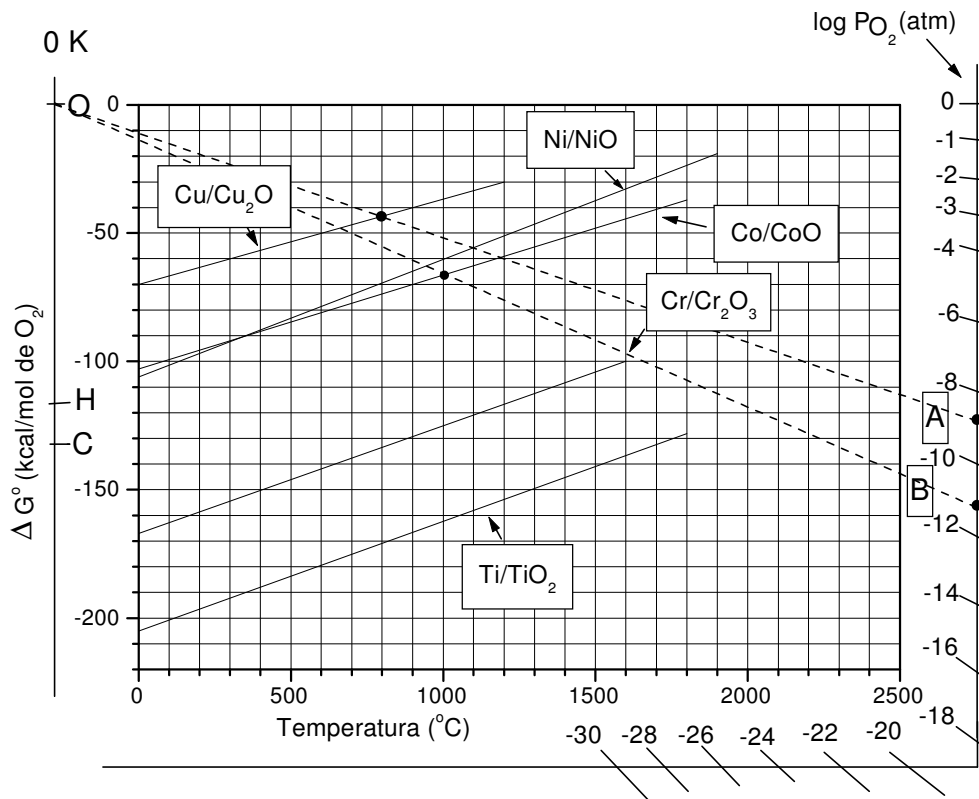


Fig. 1



A 800K : $\Delta G^\circ = -20000 \text{ J} = -RT \ln P_{\text{S}_2}^{-1} = RT \ln P_{\text{S}_2}$

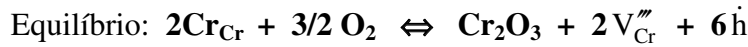
$\Rightarrow P_{\text{S}_2} = 4,95 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$



A $900^\circ\text{C} = 1173\text{K}$: $\Delta G^\circ = -167321 \text{ J} = -RT \ln P_{\text{O}_2}^{-1/2} = RT \ln P_{\text{O}_2}^{1/2}$

$\Rightarrow P_{\text{O}_2} = 1,28 \cdot 10^{-15} \text{ atm}$

5/ Cr_2O_3 contendo V_{Cr}''' e h^\cdot é do tipo p.



Constante de equilíbrio: $K = \frac{[V_{\text{Cr}}''']^2 \times [h^\cdot]^6}{P_{\text{O}_2}^{3/2}}$

Neutralidade elétrica: $3[V_{\text{Cr}}'''] = [h^\cdot] \Rightarrow$

$K = \frac{[V_{\text{Cr}}''']^2 \times 3^6 [V_{\text{Cr}}''']^6}{P_{\text{O}_2}^{3/2}} = \frac{[V_{\text{Cr}}''']^8 \times 3^6}{P_{\text{O}_2}^{3/2}} \Rightarrow [V_{\text{Cr}}''']^8 \text{ proporcional a } P_{\text{O}_2}^{3/2} \Rightarrow [V_{\text{Cr}}'''] \text{ proporcional a } P_{\text{O}_2}^{3/16}$

e $[h^\cdot] \text{ proporcional a } P_{\text{O}_2}^{3/16}$

6/ PbO_2 possui interstícios catiônicas com duas cargas positivas Pb_i^\cdot compensadas por elétrons e^\cdot . É um óxido tipo n.

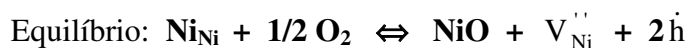


Constante de equilíbrio: $K = [\text{Pb}_i^\cdot] \times P_{\text{O}_2} \times [e^\cdot]^2$

Neutralidade elétrica: $2[\text{Pb}_i^\cdot] = [e^\cdot] \Rightarrow$

$K = [\text{Pb}_i^\cdot] \times P_{\text{O}_2} \times 4[\text{Pb}_i^\cdot]^2 = 4P_{\text{O}_2} [\text{Pb}_i^\cdot]^3 \Rightarrow [\text{Pb}_i^\cdot]^3 \text{ proporcional a } P_{\text{O}_2}^{-1} \Rightarrow [\text{Pb}_i^\cdot] \text{ proporcional a } P_{\text{O}_2}^{-1/3}$ e $[e^\cdot] \text{ proporcional a } P_{\text{O}_2}^{-1/3}$

7/a/ NiO é um óxido tipo-p com defeitos catiônicos e eletrônicos, V_{Ni}'' e h^\cdot .



Constante de equilíbrio: $K = \frac{[V_{\text{Ni}}''] \times [h^\cdot]^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}$

Dopagem com Cr \Rightarrow defeitos $\text{Cr}_{\text{Ni}}^\cdot$

Neutralidade elétrica: $2[V_{\text{Ni}}''] = [h^\cdot] + [\text{Cr}_{\text{Ni}}^\cdot]$

\Rightarrow Se a dopagem é suficiente $2[V_{\text{Ni}}''] \approx [\text{Cr}_{\text{Ni}}^\cdot]$

$\Rightarrow [V_{\text{Ni}}'']$ aumenta com a quantidade de dopante

Como a velocidade de oxidação aumenta com o aumento da concentração de defeitos iônicos (lacunas de Ni aqui) e como esta concentração aumenta com a dopagem pelo Cr, temos um aumento da velocidade de oxidação com a adição de Cr ao Ni (ver figura 2 – região A).

b/ A partir de 15% Cr, k adquire um valor muito baixo porque se forma uma camada contínua de um só óxido Cr_2O_3 , que tem uma velocidade de crescimento muito baixa por conter poucos defeitos iônicos (ver figura 2 – região B).

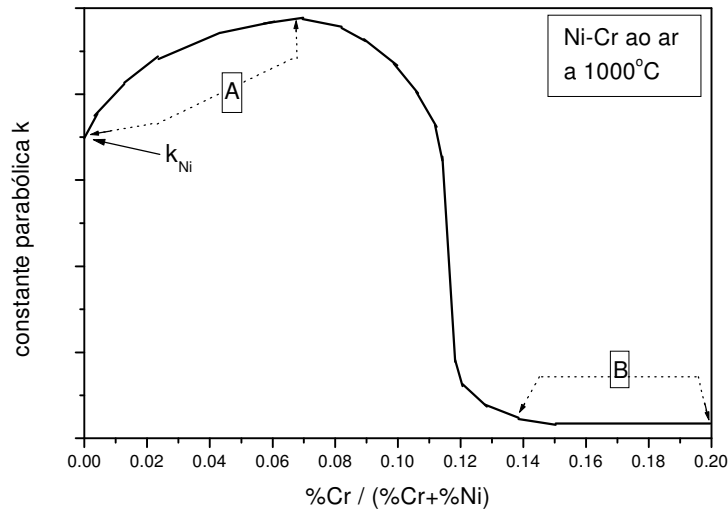
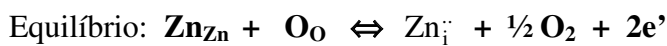


Fig.2

8/ ZnO é um óxido do tipo-n com interstícios de Zn com duas cargas e elétrons.



Constante de equilíbrio: $K = [Zn_i^{\cdot\cdot}] \times P_{O_2}^{1/2} \times [e']^2$

* Dopagem com Li \Rightarrow defeitos Li'_{Zn}

Neutralidade elétrica: $2[Zn_i^{\cdot\cdot}] = [e'] + [Li'_{Zn}]$

\Rightarrow Se a dopagem é suficiente $2[Zn_i^{\cdot\cdot}] \approx [Li'_{Zn}]$

$\Rightarrow [Zn_i^{\cdot\cdot}]$ aumenta com a quantidade de dopante

Como a velocidade de oxidação aumenta com o aumento da concentração de defeitos iônicos (interstícios de Zn aqui) e como esta concentração aumenta com a dopagem pelo Li, temos um aumento da velocidade de oxidação com a adição de Li ao Zn.

* Dopagem com Al \Rightarrow defeitos Al'_{Zn}

Neutralidade elétrica: $2[Zn_i^{\cdot\cdot}] + [Al'_{Zn}] = [e']$

\Rightarrow Se a dopagem é suficiente $[e'] \approx [Al'_{Zn}] \Rightarrow$

$K = [Zn_i^{\cdot\cdot}] \times P_{O_2}^{1/2} \times [Al'_{Zn}]^2 \Rightarrow [Zn_i^{\cdot\cdot}]$ proporcional a $[Al'_{Zn}]^{-2}$

$\Rightarrow [Zn_i^{\cdot\cdot}]$ diminui com a quantidade de dopante

Como a velocidade de oxidação aumenta com o aumento da concentração de defeitos iônicos (interstícios de Zn aqui) e como esta concentração diminui com a dopagem pelo Al, temos uma diminuição da velocidade de oxidação com a adição de Al ao Zn.

Tabela 1: Constantes parabólicas de oxidação do Zn e das ligas Zn-0,4Li e Zn-1Al a 390°C

Material	$k_p (10^{-10} g^2.cm^{-4}.s^{-1})$
Zn	8
Zn-0,4Li	2000
Zn-1Al	0,1

9/ a/ Pressão de dissociação de Cu₂O a 1000°C(ponto A): P_{O₂} = 10⁻⁷ atm

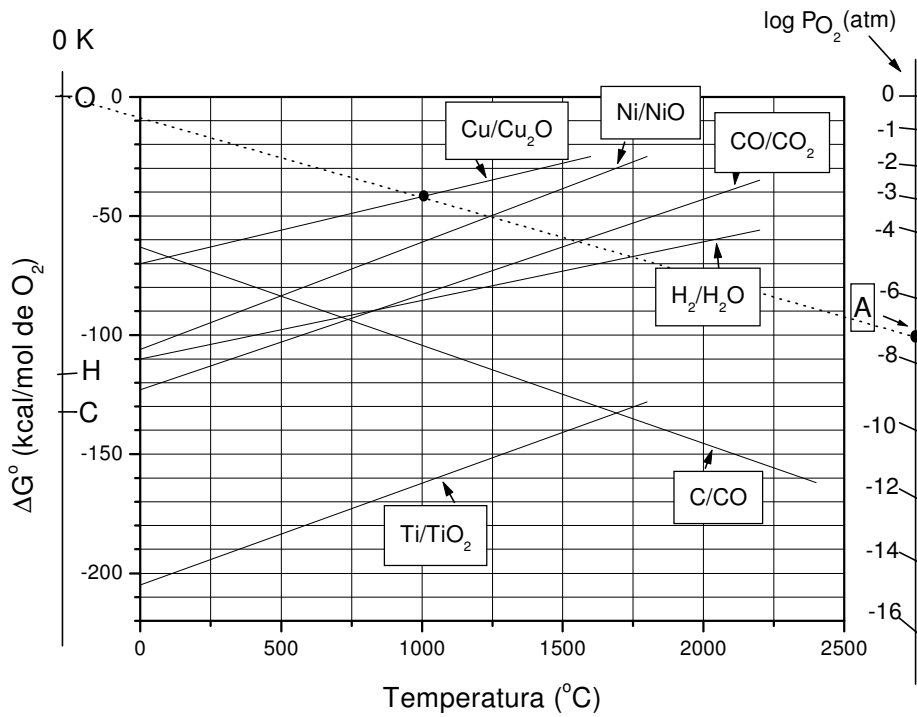
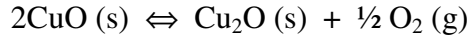


Fig.3

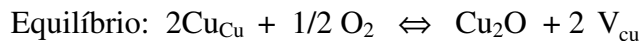


$$\Delta G^\circ = (34950 + 6,1 \times 1273 \cdot \log 1273 - 44,3 \times 1273) \cdot 4,18 = 11144 \text{ J} = -RT \ln P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$\Rightarrow P_{\text{O}_2} = 0,122 \text{ atm}$$

$P < 10^{-7} \text{ atm}$	$10^{-7} < P < 0,122 \text{ atm}$	$P > 0,122 \text{ atm}$
<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> Cu O₂ </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> Cu Cu₂O O₂ </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> Cu Cu₂O <div style="border-left: 1px solid black; padding-left: 5px; display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> CuO O₂ </div> </div>

b/ O óxido Cu_2O é do tipo-p, os defeitos sendo lacunas catiônicas majoritariamente sem carga V_{Cu} e lacunas de elétrons \dot{h} .



Constante de equilíbrio: $K = \frac{[V_{\text{Cu}}]^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}$

$\Rightarrow [V_{\text{Cu}}]$ proporcional a $P_{\text{O}_2}^{1/4}$

Como a constante de crescimento do filme k segue uma lei em função da pressão de O_2 similar à lei entre a concentração de defeitos iônicos e a pressão de O_2 ,

$\Rightarrow k$ proporcional a $P_{\text{O}_2}^{1/4}$

Os dados da figura 4 mostram uma relação linear entre $\log k$ e $\log P_{\text{O}_2}$ até cerca 0,1 atm e após 0,1 atm, k fica independente de P_{O_2} . A partir desta pressão de 0,1 atm, próxima da pressão de 0,122 atm calculada anteriormente, ocorre a formação da camada externa de CuO .

Até 0,1 atm, os valores de k estão relacionados unicamente com o crescimento de Cu_2O . A partir dos dados abaixo desta pressão (figura 4), a inclinação da reta $\log k - \log P_{\text{O}_2}$ é:

$$\frac{\Delta \log k}{\Delta \log P_{\text{O}_2}} = \frac{\log k_B - \log k_A}{\log P_{\text{O}_2 B} - \log P_{\text{O}_2 A}} = \frac{\log 8,1 \cdot 10^{-8} - \log 4,1 \cdot 10^{-8}}{\log 0,0831 - \log 0,0063} = 0,26$$

$\Rightarrow k$ proporcional a $P_{\text{O}_2}^{0,26}$

Este valor é próximo de $1/4=0,25$ obtido considerando, como defeitos iônicos majoritários, lacunas de Cu com nenhuma carga. Então, realmente os defeitos majoritários são lacunas V_{Cu} .

A partir de 0,1 atm, como se forma o óxido CuO , o crescimento de Cu_2O não depende mais da pressão externa de oxigênio. Ainda mais, como CuO possui poucos defeitos iônicos, este óxido quase não cresce. Assim, globalmente o crescimento da camada total de oxidação ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$) acima de 0,1 atm não depende mais da P_{O_2} .

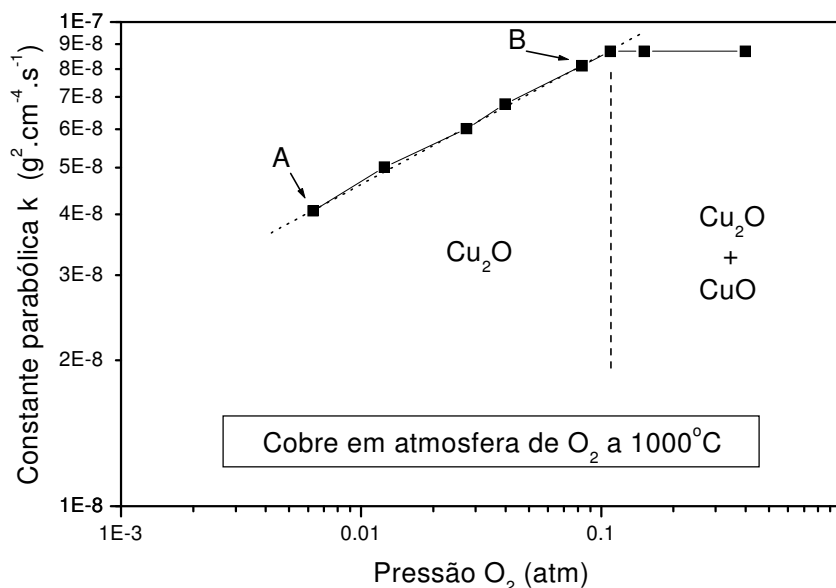


Fig.4

