



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba/MG

GABRIEL RODRIGUES DA SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA CORRENTE DE UMA PILHA DE
CORROSÃO EM SOLUÇÕES IÔNICAS COM DIFERENTES CÁTIOS DE
METAIS ALCALINOS**

ITUIUTABA

2019

GABRIEL RODRIGUES DA SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA CORRENTE DE UMA PILHA DE
CORROSÃO EM SOLUÇÕES IÔNICAS COM DIFERENTES CÁTIOS DE
METAIS ALCALINOS**

Monografia de Conclusão de Curso
apresentada à Comissão Avaliadora como
parte das exigências do Curso de Graduação
em Química: Bacharelado Integral do
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do
Pontal da Universidade Federal de
Uberlândia.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Elaine Kikuti

ITUIUTABA

2019

GABRIEL RODRIGUES DA SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA CORRENTE DE UMA PILHA DE
CORROSÃO EM SOLUÇÕES IÔNICAS COM DIFERENTES CÁTIONS DE
METAIS ALCALINOS**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado Integral do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

DATA DA APROVAÇÃO

19/12/2019

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

Prof^ª. Dr^ª. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Prof^ª. Dr^ª. Elaine Kikuti (orientador)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais pelo total apoio financeiro, psicológico e afetivo durante toda essa jornada. Agradeço também aos meus amigos, companheiros de casa, que me acompanharam e compartilharam de diversos momentos bons durante esse tempo. A minha namorada, Flávia, que me deu muito apoio sempre que precisei, também pela paciência destes últimos meses e companheirismo desde que nos conhecemos. Aos meus professores Elaine Kikuti e Gilberto Augusto que me deram a oportunidade de realizar este trabalho e ao total apoio acadêmico para a conclusão do mesmo.

RESUMO

O presente trabalho foi baseado em um projeto a fim de se calcular as mobilidades iônicas de sais de metais alcalinos a partir de uma pilha de corrosão, utilizando equipamentos e metodologia simples. Alguns experimentos foram realizados para dar início ao trabalho, mas logo no começo percebemos que não seria possível calcular as mobilidades de uma forma tão simples. Sendo assim, de forma gradativa realizamos 4 práticas a fim de se obter uma maneira de relacionar as medidas de corrente da pilha de corrosão com as mobilidades das soluções salinas utilizadas. Para isso, uma célula eletrolítica foi desenvolvida, com dimensões previamente calculadas, e a partir disso estudamos algumas metodologias empregando a célula, uma solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito e alguns arranjos experimentais utilizando também dois multímetros. A partir dos experimentos realizados conseguimos adequar e arranjar o circuito de maneira que pudéssemos comparar as correntes da pilha com a mobilidade catiônica de cada eletrólito, uma vez que se mantiveram fixo os ânions.

Palavras chave: Pilha de corrosão, condutividade, mobilidade iônica.

ABSTRACT

The present work was based on a project to calculate the ionic mobility of alkali metal salts from a corrosion pile using simple equipment and methodology. Some experiments were done to start the work, but early on we realized that it would not be possible to calculate the mobilities in such a simple way. Thus, gradually we performed 4 practices in order to obtain a way to relate the corrosion stack current measurements with the mobility of the saline solutions used. For this, an electrolytic cell was developed, with dimensions previously calculated, and from this we study some methodologies employing the cell, a solution of 0.1 mol.L^{-1} KCl as electrolyte and some experimental arrangements also using two multimeters. From the experiments performed we were able to adjust and arrange the circuit so that we could compare the cell currents with the cationic mobility of each electrolyte, once the anions were fixed.

Keywords: Corrosion pile, conductivity, ion mobility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação (a) da dupla camada elétrica e (b) variação do potencial elétrico em função da distância do eletrodo.	10
Figura 2 - Representação de uma pilha de corrosão.	12
Figura 3 - Ilustração do sistema interno do multímetro na função voltímetro.	18
Figura 4 - Arranjo experimental da célula eletroquímica utilizada em todo trabalho e os circuitos elétricos representando as medidas realizadas com multímetro na função voltímetro e amperímetro.	21
Figura 5 - Circuito montado a fim de se medir a corrente e potencial utilizando dois multímetros e um potenciômetro. Em (a) a imagem da célula e (b) uma representação do circuito elétrico.	22
Figura 6 - Corrente em função do tempo obtido através do experimento 1.	23
Figura 7 - Gráfico da tensão em função do tempo obtido através do experimento 1.	24
Figura 8 - Gráfico do potencial em função do tempo obtido através do experimento 2.	25
Figura 9 - Gráfico da corrente em função do tempo obtido através do experimento 3.	26
Figura 10 - Fotos do teste 3 durante a medida da corrente em A (1 minuto), B (7 minutos), C (19 minutos) e D (25 minutos).	27
Figura 11 - Gráfico do potencial em função do tempo obtido no experimento 3.	28
Figura 12 - Gráfico do potencial em função do tempo para os eletrólitos NaCl, LiCl e KCl 0,1 mol.L ⁻¹ obtido no experimento 4.	29
Figura 13 - Gráfico da corrente em função do tempo para os eletrólitos NaCl, LiCl e KCl 0,1 mol.L ⁻¹ obtidos através do experimento 4.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores dos raios iônicos e hidratados, mobilidade iônica (Lee, J.D 1999 pg. 150) e * obtidas nos experimentos realizados.	31
--	----

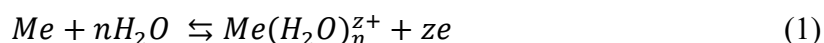
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Dupla Camada Elétrica e Eletrodo	10
1.2 Pilha de Corrosão	11
1.3 Soluções eletrolíticas e condutividade.....	12
1.4 Funcionamento do multímetro	17
2 OBJETIVO	19
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1 Experimento 1	20
3.2 Experimento 2	21
3.3 Experimento 3	21
3.4 Experimento 4	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
5 CONCLUSÃO	31
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1 INTRODUÇÃO

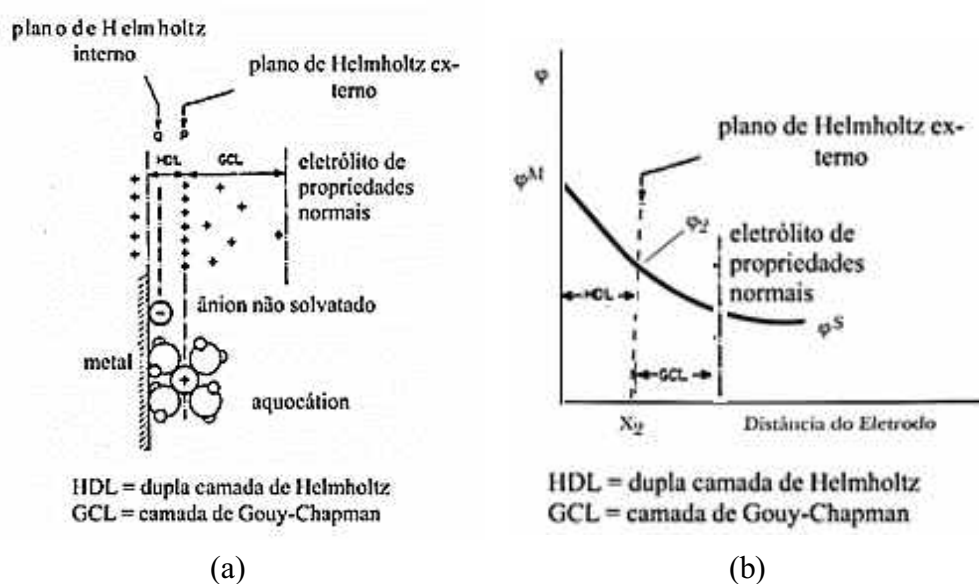
1.1 Dupla Camada Elétrica e Eletrodo

Quando um metal é mergulhado em solução eletrolítica aquosa, na região fronteira entre as duas fases com composições distintas há a presença de forças anisotrópicas que são responsáveis pela reação geral 1 reversível, com formação dos íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. (Woly nec, 2003 e Ticianelli e Gonzalez, 2005)



Os elétrons ze carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons de carga oposta tenham a tendência de ficar retidos na vizinhança da interface metal/solução [Figura 1(a)]. Dessa forma, haverá um aumento da concentração de íons nessa região resultando em distribuição desigual de cargas elétricas e, portanto, surge uma variação do potencial entre a superfície do metal e a solução eletrolítica [Figura 1(b)]. Após um tempo relativamente curto (fração de segundo) estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizada pela formação da dupla camada, organização das cargas na região fronteira metal/solução. (Woly nec, 2003 e Ticianelli e Gonzalez, 2005).

Figura 1 - Representação (a) da dupla camada elétrica e (b) variação do potencial elétrico em função da distância do eletrodo.



Fonte: (a) Woly nec, 2003. p.21. (b) Adaptado de Ticianelli e Gonzalez, 2005 p.57.

Nota-se na Figura 1(a) que segundo este modelo, mais próximos ao metal se organizam os íons/dipolos não solvatados especificamente adsorvidos a superfície do metal e o plano que passa no centro dos íons foi denominado plano interno de Helmholtz, um pouco mais distante, se organizam os íons solvatados e o plano que passa no centro destes íons foi denominado plano externo de Helmholtz e na sequência os íons formam uma camada difusa, conhecida como camada de Gouy-Chapman, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micrometro, em distâncias maiores não interação dos íons com o campo gerado e a solução é eletricamente neutra. Nesta configuração a presença da dupla camada pode ser comparada a componente elétrico de uma associação em paralelo de capacitores de placas paralelas, da parte interna e camada difusa. (Wolynec, 2003 e Ticianelli e Gonzalez, 2005)

A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores como: o grau de agitação da solução, quais íons estão presentes, quantidade, entre outros. A definição de eletrodo segundo Wolynec, 2003 é um metal que forma dupla camada elétrica.

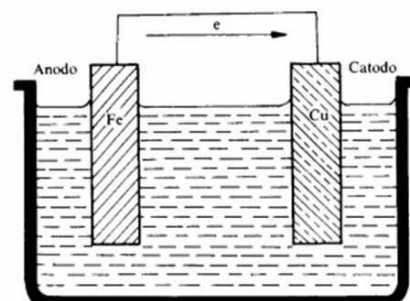
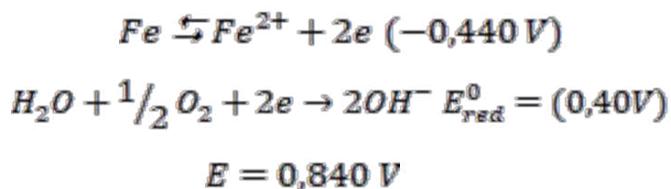
1.2 Pilha de Corrosão

Quando dois materiais metálicos diferentes estão em contato elétrico e imersos em um mesmo eletrólito, ocorre uma diferença de potencial entre os dois eletrodos e a consequente transferência de elétrons de um eletrodo para o outro, tem-se então uma pilha de corrosão ou corrosão galvânica. O material mais ativo, que pode ser observado na tabela de potencial padrão de redução (E_{red}^0) com menor valor, é o que funciona como ânodo da pilha, ou seja, onde ocorrerá a oxidação (dissolução do metal) e o outro material com maior valor de potencial padrão de redução funciona como cátodo, onde ocorrerá a redução. (Wolynec, 2003 e Gentil, 1994).

Considere uma pilha de corrosão de ferro ($E_{red}^0 = -0,440V$) e cobre ($E_{red}^0 = 0,40V$) imersos em uma solução eletrolítica sem a presença de íons cobre. Em condições normais, o ferro será o anodo e o cobre o catodo, e as reações de oxidação/redução não são necessariamente dos metais que compõem os eletrodos, pode ser também do meio eletrolítico ou de alguma outra espécie presente no meio. Geralmente a reação catódica envolve reações de redução do hidrogênio ou do oxigênio dependendo do meio. Como os potenciais podem alterar com a mudança solução do meio corrosivo e temperatura, muitas vezes se torna necessário realizar experimentos

com os pares metálicos no meio em que será utilizado para determinar o potencial da área anódica e qual será o anodo e catodo, bem como as possíveis reações que ocorrerão no sistema estudado. (Gentil, 1994).

Figura 2 -Representação de uma pilha de corrosão.



Fonte: GENTIL, V. 1994

Em pilhas de corrosão utiliza-se o termo tendência à corrosão, equação 2, designado por ε . (Wolyne, 2003)

$$\varepsilon = E_X - E_{Me} \quad (2)$$

Sendo E_X o potencial de equilíbrio da reação catódica e E_{Me} da reação anódica. O valor de tendência à corrosão é utilizado na previsão da possibilidade termodinâmica de ocorrência da corrosão. Sendo assim, $\varepsilon \leq 0$ não ocorre corrosão e $\varepsilon > 0$ poderá ocorrer corrosão. Desta forma, pode-se perceber a possibilidade de ocorrer corrosão pela análise do valor de ε , entretanto, dependendo do produto de corrosão formado, pode ocorrer a passivação dos metais, formação de uma camada que é aderente ao metal e protege o metal evitando que seja corroído.

1.3 Soluções eletrolíticas e condutividade

As substâncias podem ser classificadas em dois importantes grupos de acordo com o seu comportamento quando se aplica uma corrente elétrica através de suas soluções. No primeiro grupo enquadram-se as que conduzem a corrente elétrica. O segundo grupo é composto de materiais que, quando dissolvidos em água, não conduzem correntes elétricas. (Vogel, 1981)

As substâncias que conduzem corrente elétrica são classificadas como eletrólitos (solução eletrolítica), e isso inclui, com pequenas exceções, todas as substâncias inorgânicas (como ácidos, bases e sais). A segunda classe é denominada não eletrólitos

e são exemplificadas por substâncias orgânicas, como açúcar, glicerina, etanol e ureia. (Vogel, 1981)

A corrente elétrica é conduzida pela migração de espécies carregadas em solução de eletrólitos. Arrhenius desenvolveu uma teoria para explicar esses fenômenos em 1887. De acordo com sua teoria, as moléculas dos eletrólitos, quando dissolvidas em água, se dissociam em íons que conduzem a corrente elétrica por migração. O grau de dissociação varia de acordo com o grau de diluição. (Vogel, 1981)

A dissociação eletrolítica de compostos, também chamada de ionização, pode ser representada pelas equações das reações:



Visto que as reações são eletricamente neutras e que os íons transportam cargas positivas ou negativas, o número total de cargas positivas em uma solução 1:1 deve ser igual ao número total de cargas negativas. O número de cargas transportadas é igual à valência do átomo, íon ou do radical. (Vogel, 1981)

Atualmente, sabemos que o sólido NaCl possui um arranjo estrutural ordenado de íons Na^{+} e Cl^{-} que cada cátion está cercado por 6 ânions e vice-versa. Assim, quando o NaCl é dissolvido na água, cada íon se separa da sua estrutura sólida, ficando disperso por toda a solução. Os sólidos iônicos se dissociam nos íons que os compõem à medida que eles se dissolvem. (Brown, 2016)

A água é um solvente muito eficaz na dissolução iônica, uma vez que o átomo de oxigênio composto na molécula é rico em elétrons e possui considerável eletronegatividade, produzindo assim, uma carga parcial negativa, ao passo que cada átomo de hidrogênio apresenta uma carga parcial positiva. Dessa forma, quando um composto iônico é dissolvido, os íons ficam circundados por moléculas de H_2O , ou seja,

ficam em um estado de solvatação. Tal solvatação ajuda a estabilizar os íons em solução, fazendo com que os íons fiquem uniformemente dispersos por toda a solução.

Quando os sais estão dissociados e solvatados é considerado o tamanho da esfera de hidratação de cada íon e é chamado de raio hidrodinâmico. Íons menores geram ao redor de si um campo elétrico mais intenso que íons grandes. Dessa forma, íons pequenos são efetivamente mais solvatados por moléculas de solvente. Assim, enquanto se movimentam, íons menores arrastam muitas moléculas de solvente, o que lhes confere um maior raio hidrodinâmico, menor velocidade de migração e consequentemente menor condutividade molar.

No caso dos íons H^+ , que é um íon extremamente pequeno, soluções contendo ácidos fortes apresentam elevadas condutividades molares. Isso se explica pelo fato de que, nesse caso, a carga não é transportada pela migração dos íons, mas sim através da transferência de prótons da ligação de hidrogênio entre as moléculas vizinhas.

Ordinariamente, a condução da eletricidade através das soluções iônicas se dá à custa da migração de íons positivos e negativos com a aplicação um campo eletrostático. A condutância de uma solução iônica depende do número de íons presentes, bem como das cargas e das mobilidades dos íons. (Ohlweiler, 1981)

Sob influência de um potencial aplicado, os íons em uma solução são quase instantaneamente acelerados em direção ao eletrodo de carga oposta, mas a velocidade de migração dos íons é limitada pela resistência do solvente ao movimento das partículas. A velocidade de migração dos íons se relaciona linearmente com a f.e.m aplicada. As soluções de eletrólitos obedecem à lei de Ohm, isto é, a corrente i é diretamente proporcional à força eletromotriz E e inversamente proporcional à resistência R do meio. Nas condições em que é necessário um potencial E_d (potencial de decomposição) para vencer os efeitos de polarização dos eletrodos, a forma aplicável de Ohm está descrita na equação 6. (Ohlweiler, 1981)

$$i = \frac{(E - E_d)}{R} \quad (6)$$

A resistência de uma solução iônica, como no caso dos condutores metálicos, depende da natureza e das dimensões do condutor. A resistência R de um condutor

uniforme é diretamente proporcional ao seu comprimento l e inversamente proporcional à área da seção transversal A . (Ohlweiler, 1981)

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (7)$$

A constante de proporcionalidade ρ é a resistência específica do material, isto é, a resistência oferecida por um cubo do material, com um centímetro de aresta, entre faces opostas. Como R é dado em ohms, a unidade ρ é Ω por unidade de comprimento. (Ohlweiler, 1981)

A condutância, G , de uma solução é o inverso da sua resistência e, sendo assim, a condutância é expressa em Ω^{-1} . O inverso de ohm também é chamado de mho, mas sua denominação atual utilizada no SI é o Siemens (S).

$$G = \frac{1}{R} \quad (8)$$

A equação 9 demonstra a relação entre as equações 7 e 8, uma vez que k é a condutividade.

$$G = \frac{A}{\rho l} = \frac{kA}{l} \quad (9)$$

Podemos analisar através da equação 4 que k é o inverso da resistência específica e é expressa em Siemens por unidade de comprimento. A condutividade de uma solução depende do número de íons presentes, e é normal usar a condutividade molar, Λ_m , vista na equação 10. (Atkins, 2008)

$$\Lambda_m = \frac{k}{c} \quad (10)$$

Fazendo alguns arranjos matemáticos utilizamos a equação 5 de uma outra forma, convertendo a unidade de volume utilizada, o litro (no caso de concentrações em mol.L^{-1}) em centímetros cúbicos, afim de se obter o resultado final em unidades de $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Partindo da equação 10 obtemos a seguinte fórmula:

$$\Lambda_m = \frac{1000k}{c} \quad (11)$$

Através de alguns cálculos podemos associar a condutividade molar com valores medidos ou aplicados de corrente e potencial, como demonstrado nas seguintes equações. (Atkins, 2008)

Para isso imaginemos uma solução de um eletrólito forte, completamente dissociado, numa concentração molar c . Sejam v_+ o número de cátions de carga z_+ e v_- o número de ânions com carga z_-e , gerados por uma fórmula unitária do eletrólito. A molaridade de cada íon será então vc (com $v = v_+$ ou $v = v_-$ conforme o caso), e a densidade numérica de cada tipo de íon será, analogamente, vcN_A . O número de íons de uma espécie que atravessa uma área imaginária A durante o intervalo de tempo Δ_t é igual ao número de íons que estiverem à distância $s\Delta_t$ dessa área e, portanto, ao número de volume $s\Delta_tA$. O número de íons de cada espécie nesse volume é $s\Delta_tAv_cN_A$. O fluxo através da área considerada é então. (Atkins, 2008)

$$J_{(ions)} = \frac{s\Delta_tAv_cN_A}{A\Delta_t} \quad (12)$$

Cada íon transporta uma carga ze , de modo que o fluxo de carga é:

$$J_{(carga)} = zsvceN_A = zsvcF \quad (13)$$

Uma vez que $s = uE$ (velocidade de migração do íon s é igual a sua mobilidade iônica multiplicada pelo potencial aplicado), o fluxo é:

$$J_{(carga)} = zuvcF\epsilon \quad (14)$$

A corrente I através da área provocada pelo movimento dos íons que estamos analisando é igual ao fluxo da carga multiplicado pela área:

$$I = JA = zuvcF\epsilon A \quad (15)$$

Como o campo elétrico é igual ao gradiente do potencial, $\Delta\phi/l$ podemos escrever:

$$I = \frac{zuvcFA\Delta\phi}{l} \quad (16)$$

A corrente e a diferença de potencial relacionam-se pela lei de Ohm, $\Delta\phi = IR$, e assim temos:

$$I = \frac{\Delta\phi}{R} = G\Delta\phi = \frac{kA\Delta\phi}{l} \quad (17)$$

Correlacionando as equações 16 e 17 temos:

$$k = \frac{Il}{A\Delta\phi} = zuvcF \quad (18)$$

Rearranjando,

$$\frac{Il}{A\Delta\phi zuvcF} = u \quad (19)$$

Sendo assim, podemos relacionar a mobilidade das espécies a partir dos valores de correntes medidas a potenciais constantes utilizando a equação 19.

Neste trabalho, para comparar os valores de corrente de uma pilha de corrosão em diferentes eletrólitos será utilizada medidas simples realizadas com auxílio de multímetros e para tal, a seguir será mostrado o funcionamento do multímetro.

1.4 Funcionamento do multímetro

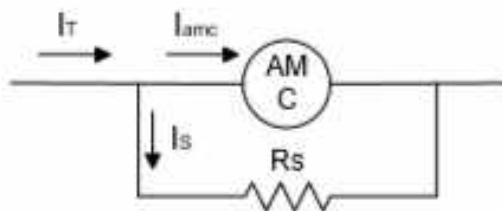
O nome atribuído aos instrumentos de medição classifica-os quanto às grandezas que medem. O multímetro, também chamado de multiteste, é um aparelho destinado a medir e avaliar diversas grandezas elétricas. Existem modelos com o mostrador analógico (de ponteiro) e modelos com o mostrador digital.

Os multímetros funcionam a partir de um aparelho que mede corrente (AMC) em associação com resistências elétricas. Um AMC pode ser um amperímetro, um voltímetro, ou até um microamperímetro. A única questão é, dependendo do AMC e do alcance previsto, deve-se dimensionar convenientemente e associar as resistências em série ou paralelo.

Para obtermos vários alcances de corrente (função amperímetro), apenas temos que escolher as resistências adequadas e colocar em paralelo com o AMC, isto é, qualquer resistência em paralelo com o AMC desvia corrente deste. É importante considerar que o AMC tem uma máxima corrente admissível que o pode percorrer, e que não pode ser ultrapassada, sob risco de danificação do AMC.

Se a resistência, designada resistência de shunt, desvia alguma corrente do AMC significa que o conjunto AMC – resistência de shunt poderá passar uma corrente superior à corrente máxima suportada pelo AMC, como ilustrado na figura 2.

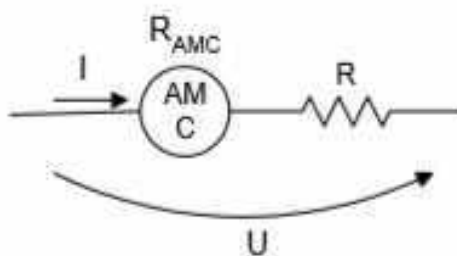
Figura 3 - Ilustração do sistema interno do multímetro na função amperímetro.



Fonte: Mário Alves, 1999. p. 16.

Para obtermos um voltímetro a partir de um AMC a resistência interna deve ser conhecida. Se isso acontecer, para saber o potencial aos terminais do AMC basta multiplicar o valor da resistência interna pela corrente por si medida. Sendo assim, a resistência interna não pode ser muito baixa, o que provocaria um elevado e indesejável efeito de carga. O que se faz é adicionar três resistências em série, de modo a, por um lado, obter o alcance desejado e, por outro aumentar a resistência interna do voltímetro.

Figura 3 - Ilustração do sistema interno do multímetro na função voltímetro.



Fonte: Mário Alves, 1999. p. 16.

A partir dos sistemas descritos observamos que, ao mudarmos a função do multímetro alteramos a resistência interna do equipamento. Se medirmos a partir de um sistema simples de dois multímetros, simultaneamente a potencial e corrente de uma pilha, por exemplo, não estaremos acompanhando a potencial correto, uma vez que o multímetro na função amperímetro possui uma baixa resistência interna quando comparado com o voltímetro, desviando assim, toda corrente.

2 OBJETIVO

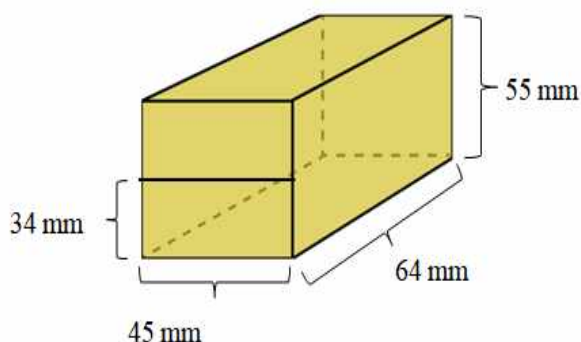
Estudar o comportamento da corrente de uma pilha de corrosão em eletrólitos iônicos de sais de metais alcalinos.

Fazer uma associação da corrente gerada pelas pilhas com a natureza catiônica de cada sal.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os experimentos foram feitos utilizando uma célula eletroquímica com um formato de paralelepípedo e duas placas, uma de zinco e outra de cobre. As dimensões da célula são de 45 mm de lado menor, 55 mm de altura e 64 mm de lado maior, como mostra a figura 3. As placas utilizadas têm as dimensões de 40 mm de largura e 76 mm de altura.

Figura 3 - Representação de uma pilha de corrosão.



Fonte: autoria própria

3.1 Experimento 1

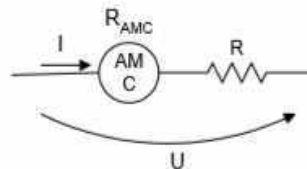
Para realização do primeiro experimento montou-se o sistema com a célula eletroquímica e as respectivas placas de zinco e cobre (Figura 4). A célula foi preenchida com 100 mL de uma solução eletrolítica de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (área da seção transversal de $15,3 \text{ cm}^2$). Um multímetro foi conectado às duas placas a fim de se medir a corrente e o potencial gerado pela pilha. Neste primeiro teste as medidas foram feitas utilizando um único multímetro, alternando sua função de amperímetro para voltímetro de 1 em 1 minuto a fim de se medir a unidade desejada. A Figura 4 (a) mostra a imagem da célula eletroquímica e Figura 4 (b) e (c) os esquemas dos circuitos elétricos representando as medidas realizadas com multímetro na função voltímetro e amperímetro, respectivamente. Onde, a seta representa o sentido da corrente em ambos os circuitos. O circuito do multímetro medidor de potencial é representado por uma grande resistência, R , associada em série à um AMC, ou seja, é medido o potencial de circuito aberto e a representação do multímetro medidor de corrente é um AMC em série, ou seja, neste caso o circuito está fechado.

Figura 4 - Arranjo experimental da célula eletroquímica utilizada em todo trabalho e os circuitos elétricos representando as medidas realizadas com multímetro na função voltímetro e amperímetro.

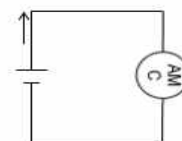


(a) Célula eletroquímica utilizada

(b) Função voltímetro



(c) Função amperímetro



Fonte: (a) e (c) de autoria própria e (b) Mário Alves, 1999. p. 16.

3.2 Experimento 2

Para a realização do segundo experimento o mesmo sistema foi montado, utilizando as mesmas quantidades de eletrólito, porém, neste experimento utilizou-se dois multímetros para registrar simultaneamente corrente e potencial. As medidas foram realizadas e os dados foram tratados.

3.3 Experimento 3

Para a realização do terceiro experimento o mesmo sistema foi montado, utilizando as mesmas quantidades de eletrólito. Em um balão de 250 mL preparou-se a solução eletrolítica de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A célula foi preenchida com 100 mL da solução e 2 gotas de fenolftaleína. Com um multímetro mediu-se a corrente ao longo de 25 minutos. Posteriormente, realizou-se o mesmo procedimento, trocando a solução e limpando os eletrodos e mediu-se o potencial em função do tempo por 25 minutos. Os dados obtidos foram estudados e tratados.

3.4 Experimento 4

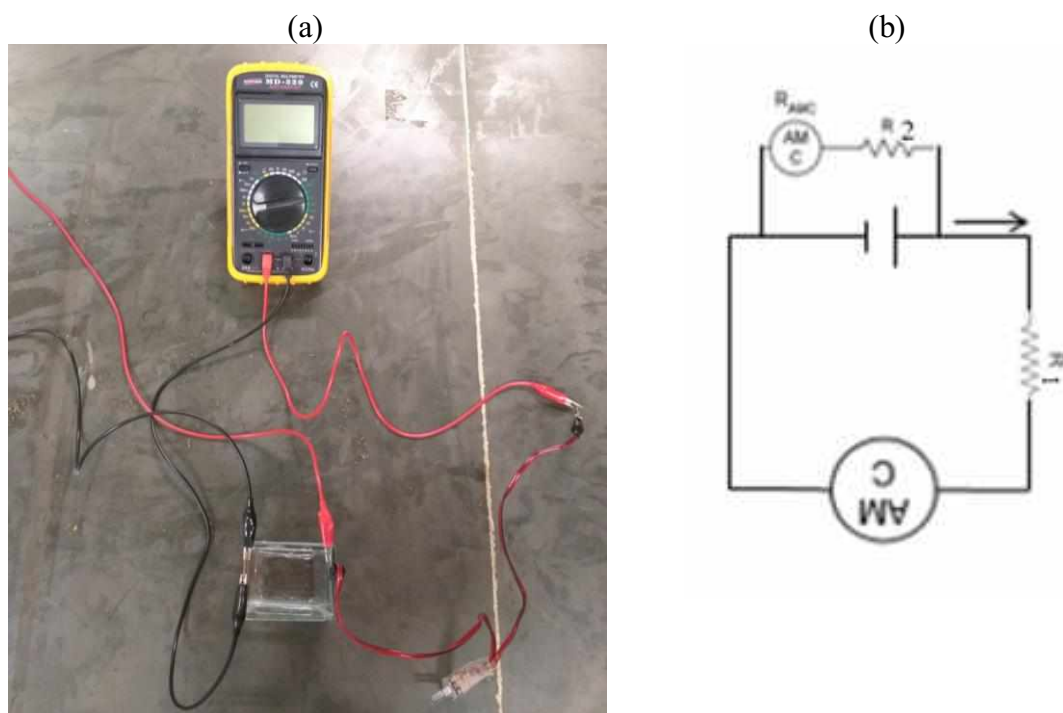
No quarto experimento o sistema foi montado utilizando a célula e as placas, um multímetro ligado em série a um potenciômetro de $10 \text{ k}\Omega$ e a placa de zinco e um segundo multímetro em paralelo. O primeiro multímetro foi conectado em série com a pilha, a fim de se medir a corrente, e o segundo em paralelo com as placas, a fim de se medir o potencial. A resistência do potenciômetro foi ajustada para 0,450 V, na solução

de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e as medidas foram realizadas para todas as soluções com este ajuste.

A célula foi preenchida com 100 mL de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e as medidas de corrente e potencial foram anotadas simultaneamente. O mesmo experimento foi feito utilizando como eletrólito $\text{LiCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e posteriormente $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A Figura 5 (a) mostra a imagem da célula eletroquímica e Figura 5 (b) o esquema do circuito elétrico representando as medidas realizadas com os multímetros na função voltímetro e amperímetro, onde AMC é a representação do multímetro medidor de corrente, R_2 associado à um AMC é o multímetro medidor de Tensão, R_1 o potenciômetro de $10 \text{ k}\Omega$ e a seta representa o sentido da corrente

Figura 5 - Circuito montado a fim de se medir a corrente e potencial utilizando dois multímetros e um potenciômetro. Em (a) a imagem da célula e (b) uma representação do circuito elétrico.

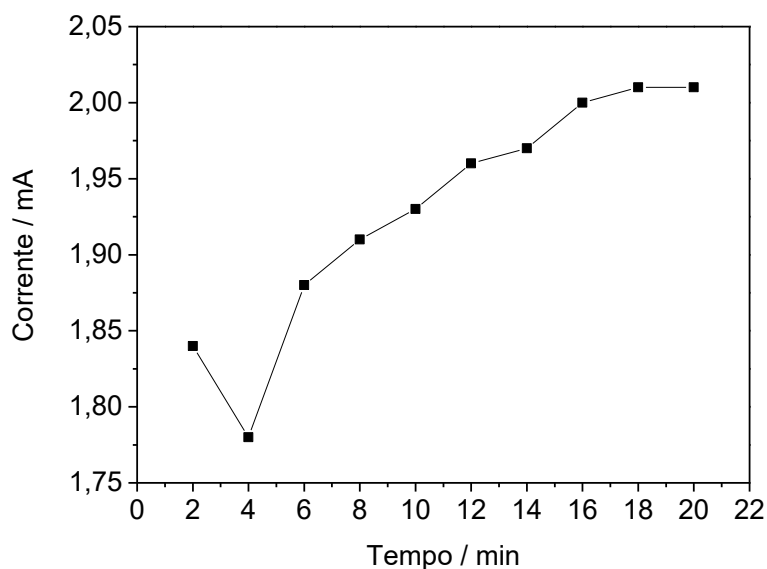


Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As primeiras medidas foram feitas utilizando um multímetro, alternando sua função para medir a corrente e o potencial gerado pela pilha entre as duas placas, uma de cobre e outra de zinco. Os resultados estão apresentados nas Figuras 6 e 7.

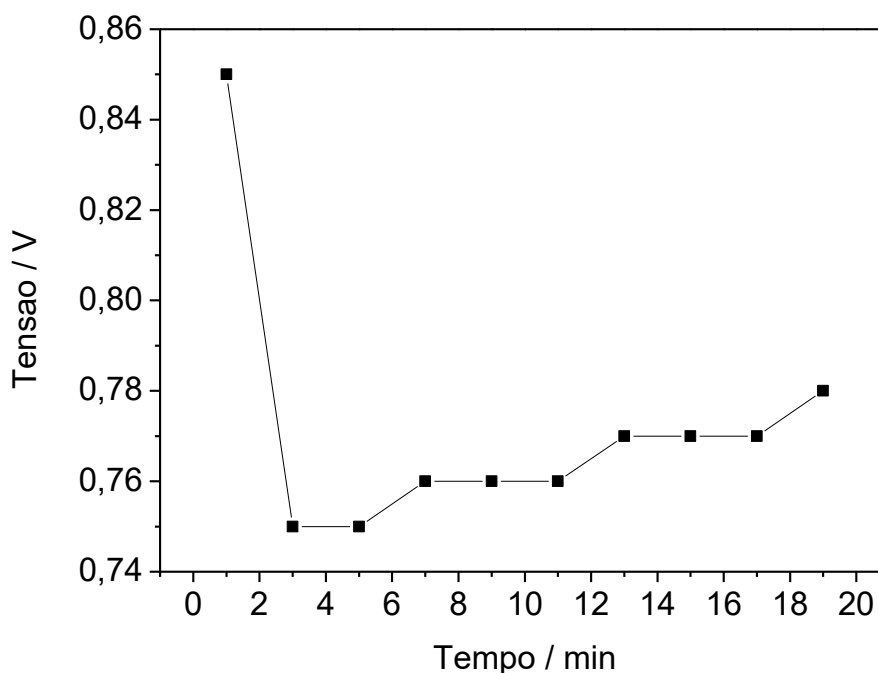
Figura 6 - Corrente em função do tempo obtido através do experimento 1.



Fonte: Autoria própria.

Analisando o comportamento da corrente com o tempo percebeu-se que inicialmente ocorria diminuição da corrente, posteriormente um aumento e em torno de 20 min parecia estabilizar no valor de aproximadamente 2 mA.

Figura 7 - Gráfico da tensão em função do tempo obtido através do experimento 1.

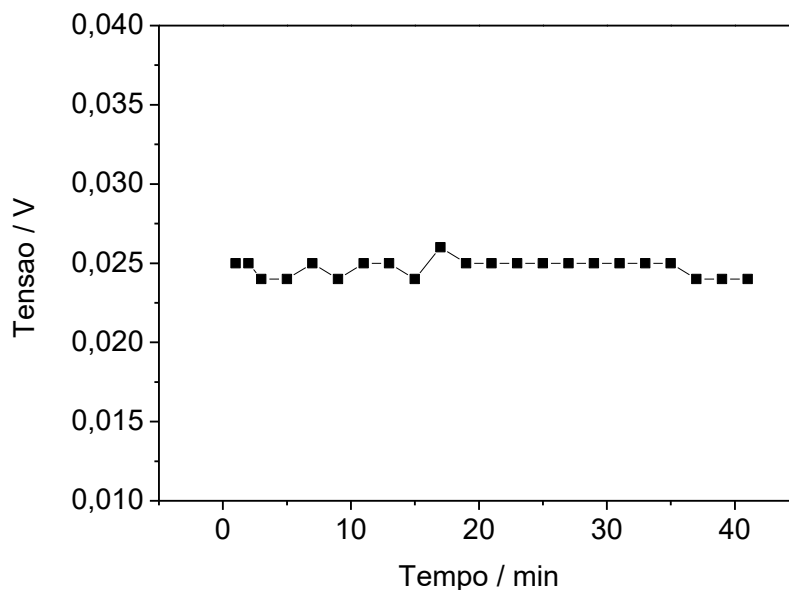


Fonte: Autoria própria.

Analisando o comportamento da potencial com o tempo observa-se que tal gráfico possui mais regiões de estabilidade quando comparado com a corrente em função do tempo, sendo possível atribuir uma faixa da estabilidade a partir dos 8 minutos em um potencial entre 0,76 e 0,78 V.

Posteriormente utilizou-se dois multímetros para tentar registrar, ao mesmo tempo, a corrente e a potencial da pilha de corrosão. A partir da medida realizada notou-se que o potencial observado era muito baixo quando comparada com os resultados obtidos no teste anterior. Podemos visualizar no gráfico 2 que o potencial obtido neste experimento se manteve entre 0,75 e 0,84 V; já no segundo experimento observamos valores na escala de 10^{-2} V, como podemos analisar na figura 8.

Figura 8 - Gráfico do potencial em função do tempo obtido através do experimento 2.



Fonte: Autoria própria.

A explicação para estes resultados tão diferentes se deve ao funcionamento interno dos multímetros utilizados (item 1.5 da introdução). Apesar de obtermos valores de potenciais quase constantes durante todo o experimento (próximo de 0,025 V) não é possível medir potencial e corrente simultaneamente nesse circuito, uma vez que toda a carga do sistema passa pelo multímetro que mede corrente, pois este possui uma baixa resistência interna.

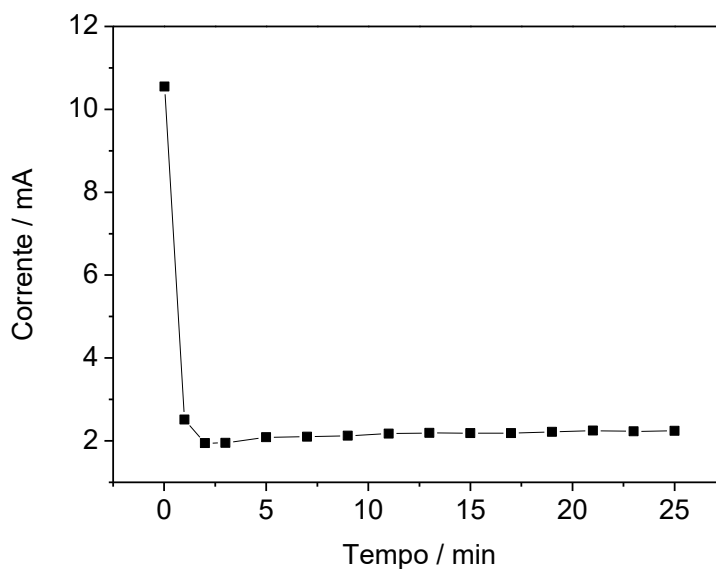
Sendo assim, o potencial observado não mostra o processo que estava ocorrendo, pois para medir a potencial entre as duas placas em um sistema fechado utilizando um multímetro é necessário alta resistência interna. Além disso, a medida da corrente fica prejudicada com a medida do potencial simultaneamente.

A forma mais adequada para fazer o registro da corrente e do potencial deste tipo de pilha utilizando um multímetro é fazendo os registros separadamente. Para uma maior confiabilidade dos resultados obtidos, tal experimento foi realizado em triplicata.

Nestes experimentos, anotou-se a corrente e potencial inicial com os primeiros valores (figuras 9 e 10) e utilizou-se de uma solução de fenolftaleína para evidenciar a reação de formação de OH^- próximo da placa de Cu, o cátodo (reação 20). Somente durante a medida de corrente, observou-se formação de OH^- próximo da placa de Cu

confirmando que o sistema está fechado, uma vez que para realizar medidas de corrente a resistência interna do multímetro é muito baixa.

Figura 9 - Gráfico da corrente em função do tempo obtido através do experimento 3.



Fonte: Autoria própria.

Na figura 9, observou-se o valor de corrente de cerca de 10 mA no instante inicial e a diminuição deste valor para aproximadamente 2 mA, que se manteve constante.

Segundo T.H. Muster e I.S. Cole, em alguns sistemas contendo zinco metálico em um meio eletrolítico na presença de oxigênio podem formar a partir da oxidação do zinco camadas passivas de óxidos ou hidróxidos capazes de proteger o metal que está sendo oxidado.

Partindo desta hipótese, no sistema estudado, várias reações são possíveis e algumas estão apresentadas abaixo junto com seus potenciais padrão de redução no caso de reações de semireações de redução e oxidação. Analisando estes potenciais juntamente com o registro da corrente (figura 9) é provável que ocorra inicialmente a dissolução inicial do Zn metálico (reação 20) e a redução do oxigênio (reação 21) posteriormente, na presença de íons Zn^{2+} pode ocorrer a formação de uma camada passiva que impede a dissolução do Zn (reações 22 e 23) e isso causaria a diminuição da corrente para ordem de microampere, uma vez que a camada passiva contribui para o aumento da resistência do sistema. Além disso, a formação do óxido de zinco

ocasionaria uma diminuição do pH na região. Entretanto, não foi possível ser identificada com nenhum indicador a diminuição do pH, como mostrado no caso do hidróxido (figura 10), indicando de que não há formação de camada passiva no sistema estudado. A diminuição da corrente ocorre possivelmente pela descarga da pilha de corrosão e se mantem em torno de 2mA, indicando que não há formação de camada passiva.

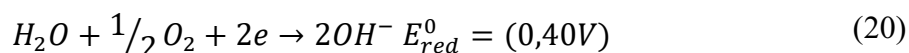
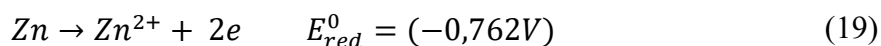
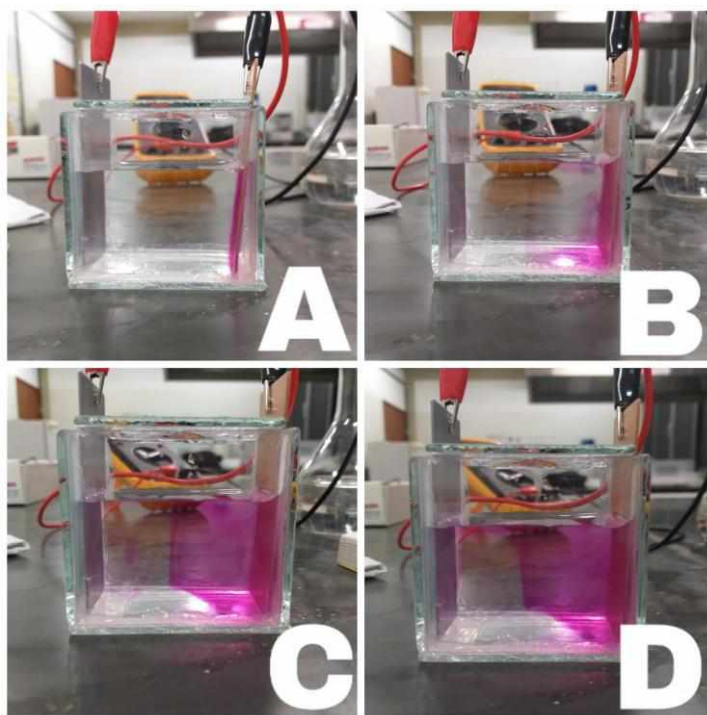


Figura 10 - Fotos do teste 3 durante a medida da corrente em A (1 minuto), B (7 minutos), C (19 minutos) e D (25 minutos).

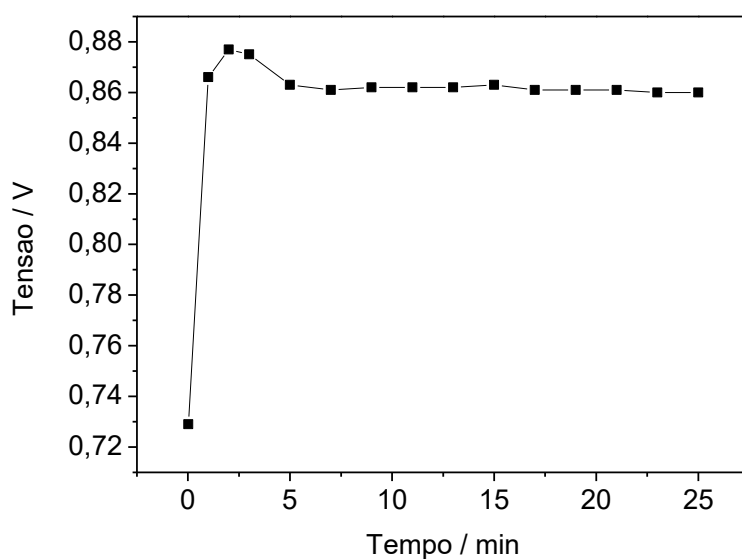


Fonte: Autoria própria.

A partir da figura 10 podemos visualizar a formação de íons hidróxido na placa de cobre a partir do primeiro minuto de descarga (A), seguido de um aumento na região básica (B e C) e de uma posterior presença de produto básico também na placa de Zinco (D). Apesar de identificarmos produto básico também na placa de Zn não podemos

concluir se houve formação dos íons OH^- na própria placa ou se ocorreu migração de tal produto da placa catódica para a anódica. Além disso, é importante ressaltar que foram realizados repetições adicionando indicadores ácidos e também medindo pH com papel de pH próximo ao ânodo e não foi possível observar mudança do pH para valores ácidos, indicando que não ocorre a formação de óxido de zinco (reação 22).

Figura 11 - Gráfico do potencial em função do tempo obtido no experimento 3.



Fonte: autoria própria.

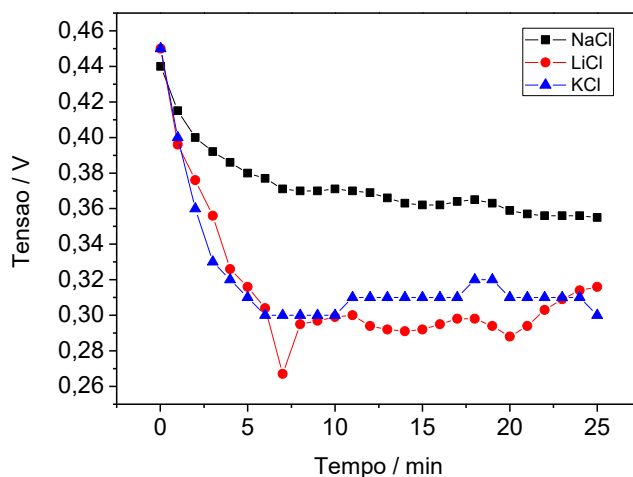
Na medida de potencial, a resistência interna do multímetro é muito grande, dessa forma, a corrente que circula no sistema é extremamente baixa e o que é medido é o potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão. Em muitos casos, o potencial de corrosão praticamente coincide com o potencial de equilíbrio do metal o que viabiliza sua medição, partindo desta ideia, faremos a análise do registro do potencial de corrosão. Na Figura 11, observou-se que inicialmente ocorre um aumento do potencial até um máximo e depois o potencial diminui um pouco e a passa a ser praticamente constante.

A fim de medir a corrente que circula na pilha de corrosão e o potencial simultaneamente foi necessário utilizar um potenciômetro com uma resistência ajustável de 10 k Ω . O circuito montado (figura 5) possui a pilha de corrosão ligada em série com o potenciômetro e o multímetro medindo corrente, e em paralelo com outro multímetro, este medindo potencial.

A partir de tal experimento conseguimos controlar o potencial e medir a corrente em um circuito fechado (figuras 12 e 13), podendo acompanhar o processo de descarga da pilha. Na curva de descarga da Figura 12, os valores de potenciais são mais baixos do que os potenciais de circuito aberto estudado no item anterior, pois foi adicionado ao circuito uma resistência constante para deixar o potencial constante e registrar os valores da corrente em potencial constante durante a descarga da pilha.

É importante mencionar que na Figura 12 há o efeito da variação da resistência interna (queda ôhmica) que é observada pela diminuição do potencial no início da polarização, posteriormente o potencial fica praticamente constante para tempos maiores que 7 min para todas as soluções utilizadas e o potencial obtido para o LiCl e KCl foram bem próximos e praticamente constante em 0,30V. No caso do NaCl apesar de apresentar o mesmo perfil, não foi possível ajustar a resistência para obter o mesmo potencial. Seria necessário realizar mais alguns experimentos para ajustar a resistência correta para obter potenciais próximos aos dois anteriores para que pudéssemos comparar com os outros. Desta forma, faremos o cálculo da mobilidade apenas para a comparação das soluções de LiCl e KCl, pois as correntes foram obtidas em potenciais próximos e constantes.

Figura 12 - Gráfico do potencial em função do tempo para os eletrólitos NaCl, LiCl e KCl 0,1 mol.L⁻¹ obtido no experimento 4.

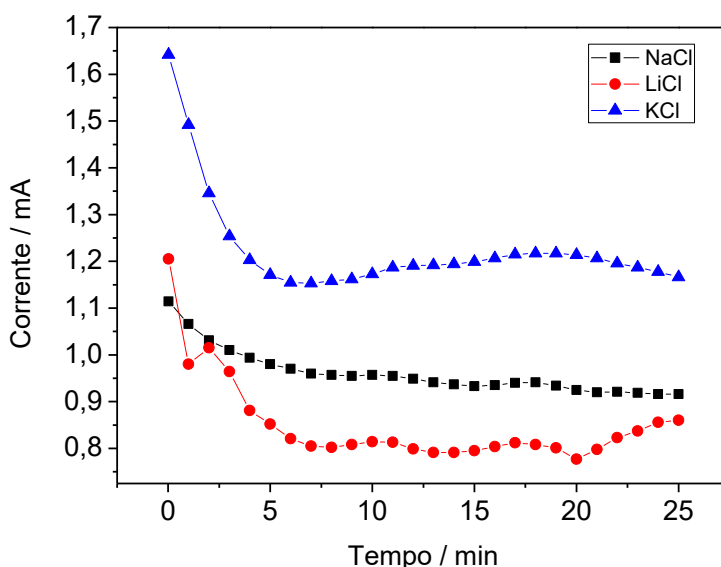


Fonte: autoria própria.

Na curva de descarga da Figura 13, podemos observar que inicialmente há uma diminuição da corrente e depois de 7 min mantém-se praticamente constante, nesta

região e os valores das correntes registradas em solução de LiCl são menores que as correntes em KCl. É importante mencionar que após 7 min tanto a corrente quanto o potencial permanecem praticamente constante e então a equação 19 foi utilizada relacionar os valores de corrente e mobilidade mostrados na Tabela 1.

Figura 13 - Gráfico da corrente em função do tempo para os eletrólitos NaCl, LiCl e KCl 0,1 mol.L⁻¹ obtidos através do experimento 4.



Fonte: Autoria própria.

Lembrando da equação 19 que mostra que a corrente é diretamente proporcional a mobilidade, podemos relacionar estes valores de corrente com as mobilidades dos íons em solução. Como os ânions são todos iguais, a diferença na corrente deve estar relacionada com a mobilidade dos cátions, que devem ser considerados com relação ao raio hidrodinâmico, uma vez que os cátions estão solvatados por moléculas de água e a velocidade de migração dos íons é dada com toda as moléculas solvatadas. Então, como mostrado na tabela 1, os íons Li apresentam o menor raio iônico, 0,76 Å e, portanto, geram ao redor de si um campo elétrico mais intenso e que são efetivamente mais solvatados por moléculas de solvente, apresentando o raio hidratado maior, de 3,40 Å e portanto, menor valor de mobilidade calculado $4,01 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e de corrente média medida de 0,802 mA. Já para os íons K, o raio hidratado é menor, de 2,32 Å e, portanto, maior o valor de mobilidade calculado $7,62 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e de corrente média medida de 1,183 mA. A partir da tabela 1 é possível observar a tendência em diminuir os valores de correntes e das mobilidades em função da diminuição dos raios

hidrodinâmicos dos cátions. É importante ressaltar que nos valores de mobilidades da literatura é considerada solução a diluição infinita para o cálculo para poder considerar a migração independente dos íons. Entretanto, a proposta deste trabalho foi estudar o comportamento da corrente de uma pilha de corrosão para comparar com a natureza de cátions, isso nos levou a dedução de uma equação que correlaciona a corrente com mobilidade. Entretanto, não poderia ser considerado a migração independente dos íons, pois as soluções eram concentradas como normalmente serão encontradas em uma situação real, e obteve-se então apenas a mesma tendência observada na literatura.

Íon	Raio iônico (Å)	Raio iônico hidratado (Å)	Mobilidade iônica ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Corrente média* (mA)
Li^+	0,76	3,40	4,01	0,802
Na^+	1,02	2,76	5,19	0,949
K^+	1,38	2,32	7,62	1,183
Rb^+	1,52	2,28	7,92	-
Cs^+	1,67	2,28	-	-

Tabela 1 - Valores dos raios iônicos e hidratados, mobilidade iônica (Lee, J.D 1999 pg. 150) e * obtidas nos experimentos realizados.

Sendo assim, o valor de corrente obtida de uma pilha de corrosão, utilizando um potenciômetro pode mostrar a tendência dos valores das mobilidades das soluções estudadas, uma vez que estes valores aumentam da solução de íons Li para solução de íons K.

5 CONCLUSÃO

O estudo dos valores de corrente foi realizado de forma bastante simples a partir de uma pilha de corrosão e mostrou uma relação diretamente proporcional entre os valores de corrente com os valores de mobilidade das soluções estudadas.

Conclui-se que os valores das correntes médias registradas em solução de LiCl (0,802 mA) são menores que as correntes em solução de KCl (1,183mA), indicando que a mobilidade destas soluções aumentam na mesma ordem.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, 2ª ed., Editora USP: São Paulo, 2005

GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Editora Afiliada, 1994.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. 5ª ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY C. J.; WOODZARD P. M.; STOLTZFUS, M. W. **Química: A ciência central**. 13ª ed. São Paulo: Editora Pearson, 2016.

OHLWEILER, O. A. **Fundamentos de Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos, 1981.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico Química**. 8ª ed. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos, 2008.

ALVES, M. **ABC do Multímetro**. 1ª. ed. Instituto Politécnico do Porto: 1999.

MUSTER, T. H.; COLE, I. S. **The protective nature of passivation films on zinc: surface charge**. Corrosion Science. Australia, v. 46, p. 2319-2335, Jan. 2004.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda. 1999.