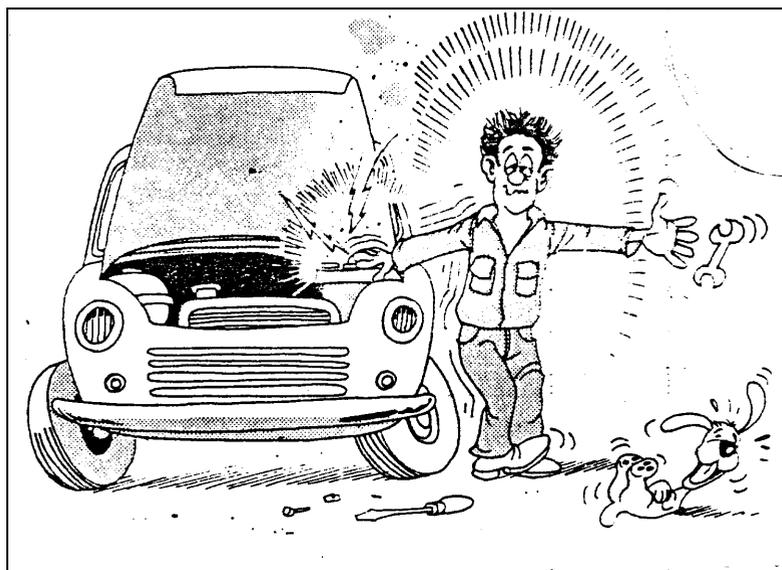


Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Área de Educação Química



ELETROQUÍMICA PARA O ENSINO MÉDIO

Verno Krüger
Cesar Valmor Machado Lopes
Alexandre Rodrigues Soares

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
ÁREA DE EDUCAÇÃO QUÍMICA

Série Propostas para o Ensino de
Química

**ELETROQUÍMICA PARA O
ENSINO MÉDIO**

VERNO KRÜGER

Licenciado em Química - UFRGS

Mestre em Educação - UFRGS

Assessor Técnico do Centro de Ciências do Rio Grande Do Sul - CECIRS/SE

CESAR VALMOR MACHADO LOPES

Licenciado em Química - UFRGS

Professor da Rede Privada do RS

ALEXANDRE RODRIGES SOARES

Licenciado em Química - UFRGS

Professor da Rede Pública do RS

PORTO ALEGRE

1997

© 1997 Área de Educação Química do Instituto de Química da UFRGS

Dados Internacionais de Catolagação-na- publicação (CIP)

Biblioteca do Instituto de Química da UFRGS - Porto Alegre

Krüger, Verno

Eletroquímica para o ensino médio/ Verno Krüger, Cesar Valmor Machado Lopes, Alexandre Rodrigues Soares. -- Porto Alegre: Área de Educação Química do Instituto de Química da UFRGS, 1997. -- (série propostas para o ensino de química)

1. Eletroquímica-Ensino de segundo grau. I. Lopes, Cesar Valmor Machado. II. Soares, Alexandre Rodrigues. III. Título. IV. Série.

CDU - 541.13

SUMÁRIO:

1. AS REAÇÕES REDOX.....	1
2. O QUE É UM CIRCUITO ELÉTRICO.....	9
2.1 Como se dá a condução de corrente elétrica?.....	10
3. PILHAS.....	11
4. CONSTRUINDO UMA TABELA DE POTENCIAIS-PADRÃO DE REDUÇÃO.....	18
5. PILHAS SECAS: UMA ANÁLISE DE SUA COMPOSIÇÃO.....	23
6. PILHAS E BATERIAS COMERCIAIS.....	25
6.1. Introdução.....	25
6.2.Principais Pilhas Secas e Baterias em Uso no Brasil.....	25
6.3. Pilhas Primárias.....	29
6.4. Pilhas Secundárias	28
6.5. Outras Baterias	41
7. CORROSÃO.....	45
7.1. Desenvolvimento de Conteúdos	46
7.2. Fundamentação Teórica.....	47
8. BIBLIOGRAFIA.....	53

1. AS REAÇÕES REDOX

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 do primeiro parágrafo, 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:



Experimento N°1: Os metais reagem no mesmo intervalo de tempo com as mesmas substâncias?

MATERIAL:

- Fe (prego, esponja de aço)
- Zn (invólucro interno de pilhas)
- Mg
- Al (painéis velhos)
- Pb (chumbadas, coberturas de certas garrafas de vinho)
- Cu (fios elétricos)
- Soluções de : Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e HCl (todas 1M)¹
- 7 tubos de ensaio
- 7 pipetas
- 1 estante para tubos

PROCEDIMENTO:

1. Coloque um pequeno pedaço de ferro em cada um dos tubos de ensaio.
2. Adicione a cada tubo, respectivamente, 5ml de soluções de Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e HCl.

¹Alguns sais destes metais são insolúveis, por isso recomendamos a utilização de nitratos.

3. Espere alguns minutos e observe o que acontece. Anote qualquer evidência de mudança que tenha ocorrido dentro do tubo.

4. Anote na Tabela 1 a ocorrência ou não de reação química.

5. Limpe adequadamente os tubos de ensaio.

Onde você vai jogar o que restou do teste anterior? Se você jogar na pia, para onde irão estes resíduos? Discuta alternativas para o descarte deste material com seu professor.

6. Siga os mesmos procedimentos para os outros metais e faça suas observações na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados do experimento

METAIS	SOLUÇÕES					
	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	H ⁺
Ferro						
Zinco						
Magnésio						
Alumínio						
Chumbo						
Cobre						

Ao fazer a análise dos dados, é importante observar alguns detalhes da linguagem e da simbologia utilizadas pela Química:

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 (carga negativa) da sua eletrosfera. Portanto, a sua carga total é nula (carga 0) e o representamos por M⁰.

Se ele perder um elétron (1e⁻), passará a ter um elétron a menos que o total de prótons e sua carga será positiva (torna-se cátion).

A perda de um elétron pode ser representada como segue:



Dizemos que o átomo M se oxidou, pois perdeu elétrons. A equação acima é denominada de semi-reação de oxidação.

Se este metal M⁰ 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 assim:



Novamente, como o átomo perdeu elétrons, esta semi-reação é de oxidação.

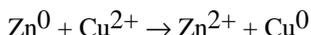
Por outro lado, se um cátion Z^{1+} recebe um elétron ele volta a ter um mesmo número de elétrons e de prótons, sua carga fica nula (0).

Este ganho de um elétron ($1e^-$) pode ser representado assim:



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 (Cu^{2+}), a reação final corresponde a uma transformação química do zinco metálico em íons zinco (íons de zinco em água) e dos íons cobre em cobre metálico (que é um sólido). Esta reação pode ser representada pela seguinte equação:



Esta equação é chamada de equação global. Nela só aparecem os íons ou átomos que mudaram o seu número de oxidação (Nox).

ANÁLISE DOS DADOS:

- Equacione as reações que você verificou terem ocorrido. Justifique.
- Observando a tabela, destaque o metal que menos reagiu e o que mais reagiu.
- Coloque os metais em ordem do que mais reagiu ao que menos reagiu (ou não reagiu).
- Um mesmo metal, mesmo em situações diferentes, sempre perde (ou ganha) elétrons ? Por quê ?

A ordem que você formulou no item "c", é a chamada fila de reatividade dos metais, que expressa a facilidade com que eles perdem elétrons (OXIDAÇÃO).

O cientista *Linus Pauling*, por meio de experiências semelhantes às que realizamos, ordenou os elementos de acordo com sua reatividade química.

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 - Au²



Atividades:

1) Quando temos dois elementos desta tabela em contato entre si, como ela pode nos auxiliar a prever o que vai acontecer?

2) Como se dá a transferência de elétrons nas reações que aconteceram no experimento N°1? De onde surgem?

3) Estas reações que ocorrem com transferências de elétrons são chamadas de reações de oxirredução (REDOX). OXIDAÇÃO (perda de elétrons) e REDUÇÃO (ganho de elétrons) podem acontecer separadamente uma da outra? Justifique.

4) Observando a fila de reatividade, os primeiros elementos se oxidam ou se reduzem mais facilmente frente a elementos do final da fila? Por quê?

5) Baseando-se na fila de reatividade, equacione algumas prováveis reações redox, entre os componentes da mesma:

6) As reações que você observou sempre apresentaram uma espécie se oxidando e outra se reduzindo. Se quiséssemos dividí-las em semi-reações de redução e oxidação, como poderíamos fazê-lo? (Não esqueça do fluxo de elétrons).

² A ordem em que aparecem os metais nesta fila de reatividade depende de seu caráter metálico. Quanto mais reativo for o metal, maior será o seu caráter metálico.

O "caráter metálico" na verdade é um conjunto de propriedades baseadas 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.

7) Escreva as equações para as semi-reações de oxidação e redução que você observou no Experimento N°1:

Um mesmo elemento pode se oxidar e se reduzir? Explique.

8) Como transformar, então, uma semi-reação de oxidação em semi-reação de redução? E vice-versa?

9) Na bibliografia normalmente encontramos as semi-reações escritas na forma de redução. Reescreva todas as que foram discutidas anteriormente para a forma de semi-reações de redução, em ordem crescente de sua facilidade de se reduzir frente aos outros elementos considerados.



Experimento N° 2: Oxidação-Redução

Podemos verificar experimentalmente a tendência que apresentam as substâncias químicas à oxidação e à redução, bem como os produtos de uma reação REDOX.

MATERIAL:

- 6 tubos de ensaio
- um béquer de 100ml
- estante para tubos de ensaio
- tripé e tela de amianto
- bico de Bunsen
- pinça de madeira
- pipetas de 5 ou 10ml
- tiras de papel de filtro

REAGENTES:

- água de cloro ($\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$)
- clorofórmio (CHCl_3) ou tetracloreto de carbono (CCl_4)
- MnO_2 (enchimento de pilhas secas)
- álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- água oxigenada (H_2O_2) 20 ou 30 volumes
- ácido clorídrico conc. (HCl)
- H_2SO_4 conc.
- H_2SO_4 3M

- KI 0,5M
- FeSO₄ 0,5M
- KMnO₄ 0,1M
- K₂Cr₂O₇ 0,1M
- NH₄SCN 0,05M
- cobre metálico

PROCEDIMENTOS:

1) KI + Cl₂

- a. Colocar 2ml da solução de KI em um tubo de ensaio.
- b. Adicionar 2ml de água de cloro. Observar.
- c. Escrever a equação da reação.
- d. Adicionar 2ml de CHCl₃. Observar.
- e. Qual o agente oxidante? Qual o agente redutor?
- f. Equacione as semi-reações de oxidação e redução e a reação global.

2) MnO₂ + HCl

- a. Colocar uma ponta de espátula de MnO₂ em um tubo de ensaio.
- b. Colocar na boca do tubo um pedaço de papel de filtro embebido em KI. Adicionar com muito cuidado, preferencialmente em capela, cerca de 2ml de HCl conc. Observar e anotar o que acontece no tubo e com o papel. (ATENÇÃO! Não cheire o tubo). Qual gás está sendo liberado?
- c. A equação desta reação é:

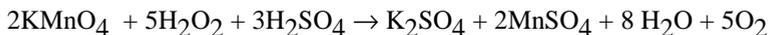


- d. Escreva as semi-reações de oxidação e redução.
- e. Qual a reação global?
- f. Quem se oxida e quem se reduz?
- g. Que reação ocorreu na tira de papel? Equacione-a e identifique as substâncias.

3) KMnO₄ + H₂SO₄ + H₂O₂

- a. Colocar 2ml da solução de KMnO₄ em um tubo de ensaio.
- b. Adicionar 1ml de H₂SO₄ 3M
- c. Adicionar 2ml de H₂O₂. Observar.

d. Reação:

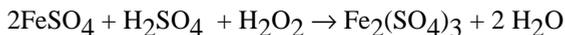


- e. Quem se oxida? Quem se reduz?
- f. Qual o agente oxidante? E o agente redutor?
- g. Equacione as semi-reações de oxidação e redução.

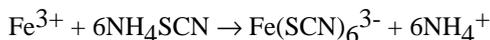
4) $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

- a. Adicionar 2ml da solução de FeSO_4 em um tubo de ensaio.
- b. Adicionar 1ml da solução de H_2SO_4 3M.
- c. Adicionar 2ml de H_2O_2 . Agitar. Observar.

d. Reação:



- e. Quem são os agentes oxidante e redutor?
- f. Equacione as semi-reações de oxidação e de redução.
- g. Adicionar neste tubo algumas gotas de NH_4SCN . Observar.³
- h. Reação:



5) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$

- a. Colocar 2ml de H_2SO_4 conc. (CUIDADO!) em um tubo de ensaio.
- b. Adicionar um pouco de cobre. Aquecer por alguns minutos. Observar a coloração da solução. Colocar na boca do tubo, um pedaço de papel tornassol azul, umedecido. Verifique o que ocorre.
- c. Reação:

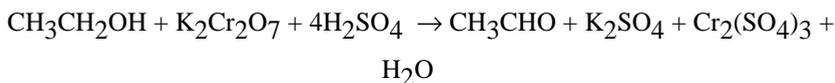


³ Esta é uma reação de identificação do Fe^{3+} .

- d. Qual o agente oxidante? E o redutor?
e. Equacione as semi-reações de oxidação e redução.

6) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + CH_3CH_2OH$

- a. Colocar 8ml da solução de $K_2Cr_2O_7$ em um béquer de 100ml. Adicionar 4ml de H_2SO_4 concentrado. Adicionar 4ml de CH_3CH_2OH .
b. Fazer um aquecimento brando até que ocorra alguma modificação. Descreva-a.
c. Sentir o odor dos vapores desprendidos (odor de etanal, CH_3CHO).
d. Reação:



O odor desprendido é característico de aldeídos. A cor verde da solução se deve à formação do íon Cr^{3+} .

- e. Equacione as semi-reações de oxidação e redução.

O que aconteceu no Experimento N° 1 quando o zinco metálico foi mergulhado na solução de nitrato de cobre?

Você deve ter observado que cobre metálico (Cu^0) foi se depositando sobre o zinco.

Como e porque você acha que isto acontece? Represente em forma de uma equação química.

Se deixássemos por bastante tempo o zinco mergulhado na solução de cobre, verificaríamos também que a solução iria perder a sua cor azul (característica das soluções contendo cátion cobre II) e que a placa de zinco sofreria desgaste, diminuindo de tamanho.

O que você acha que está acontecendo com o zinco? Represente em forma de uma equação química.

Você já sabe que estes dois fenômenos (as mudanças no Zn e no Cu^{2+}) não ocorrem separadamente. Assim, represente o fenômeno global e identifique os processos que ocorrem, relacionando-os com as mudanças observadas nos sistemas.

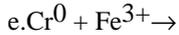
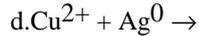
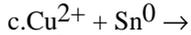
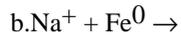
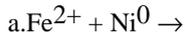


Atividades

1) O que você espera que aconteça quando se mergulha um prego numa solução de cobre? Por quê?

2) O que você espera que aconteça quando se mergulha um fio de cobre numa solução de Fe^{3+} ? Por quê?

3) Usando a fila de reatividade, complete abaixo as reações que devem ocorrer.



2. O QUE É UM CIRCUITO ELÉTRICO?

Circuito elétrico é o caminho seguido por uma corrente elétrica.

Na Figura 1 temos um circuito fechado, ou seja, há passagem de corrente elétrica pelo circuito, e sabemos disso porque a lâmpada está acesa.

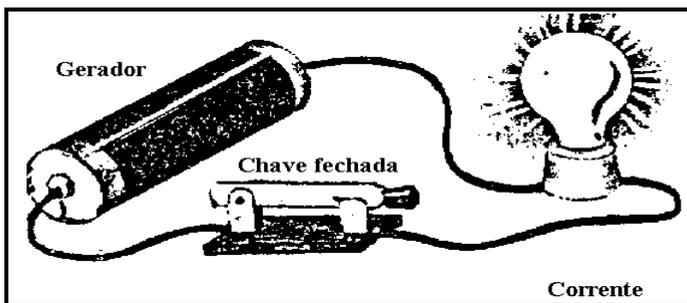


Figura 1: Passagem de corrente elétrica em um circuito fechado

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.

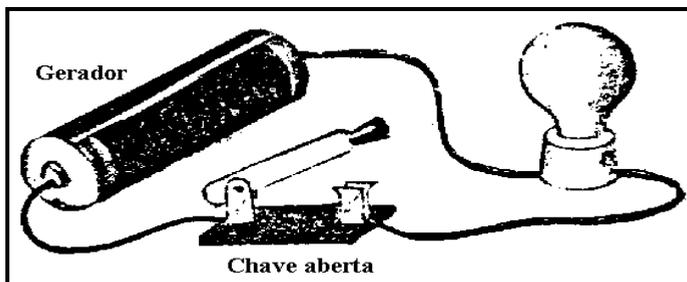


Figura 2: Não há passagem de corrente em um circuito aberto

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, o ventilador, a televisão, o aspirador de pó, o aparelho de som), ou ainda, em rádios e lanternas.

2.1. Como se dá a condução de 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 qual os elétrons móveis circulam, formando uma nuvem eletrônica que se move ao acaso, de maneira desordenada (você deve ter estudado em ligações metálicas). 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 3). Possivelmente você já observou no laboratório da escola que a água é má condutora de corrente elétrica. Porém, 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.

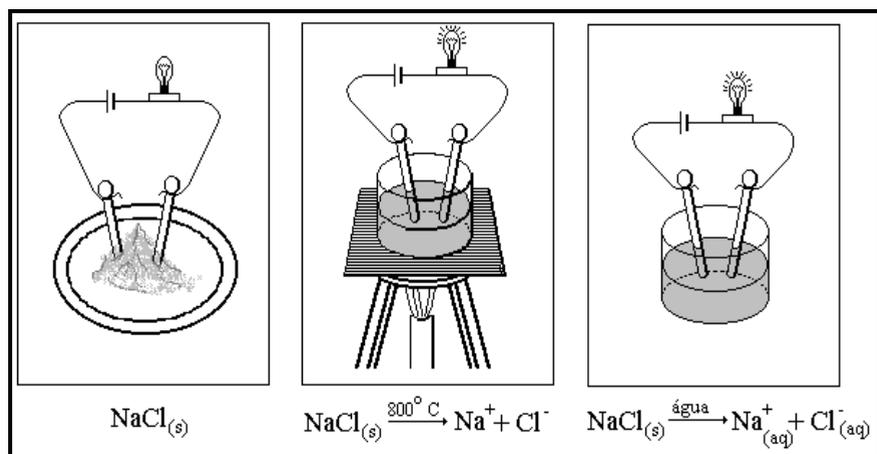


Figura 3: Condução de corrente elétrica em agregados iônicos

3. PILHAS

Quando mergulhamos uma placa de zinco em uma solução de cobre há transferência de elétrons do zinco para o cátion cobre. Mas como aproveitar esta transferência de elétrons para gerar eletricidade?

O problema é que os elétrons são transferidos diretamente dos átomos de zinco para os cátions cobre. Para que houvesse aproveitamento de eletricidade, os elétrons liberados pelo zinco deveriam passar por um circuito externo (uma lâmpada, por exemplo) antes de chegar ao cátion cobre. Como poderíamos solucionar este problema?

Em 1836, Daniell construiu um dispositivo (mais tarde chamado pilha), que permitia aproveitar este fluxo de elétrons, interligando eletrodos que eram sistemas constituídos por um metal imerso em uma solução de seus íons.

Vejamos, por exemplo, como seria um eletrodo feito de zinco:

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

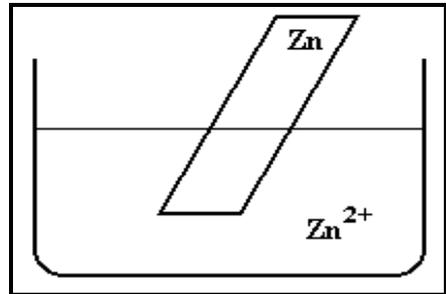
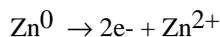
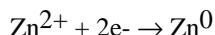


Figura 4: Eletrodo de zinco

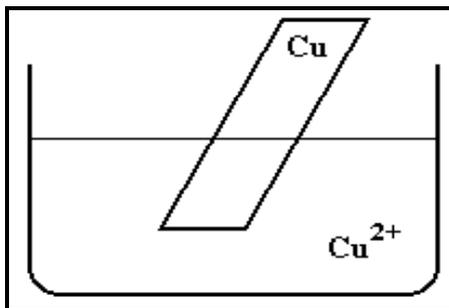
Nesse eletrodo ocorre o seguinte: o zinco metálico da placa doa 2 elétrons para o cátion zinco da solução e se transforma em Zn^{2+} .



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



Considere agora um eletrodo de cobre, análogo ao de zinco, em que se estabelece o equilíbrio ao lado.



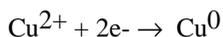
F

figura 5: Eletrodo de cobre

Agora temos o cobre metálico da placa doando 2 elétrons para o cátion cobre da solução e se transformando em Cu^{2+} .



Mas o cátion cobre que estava em solução, ao receber os 2 elétrons doados pelo cobre metálico, se transforma em cobre metálico.



Daniell percebeu que, se fizesse uma interligação entre 2 eletrodos desse tipo, feitos de metais diferentes, o metal mais reativo iria transferir seus elétrons para o cátion do metal menos reativo, em vez de transferi-los para os seus próprios cátions em solução.

Como você observou no Experimento N° 1, o zinco é mais reativo que o cobre, ou seja, tende a doar seus elétrons ao cátion cobre. Se fizermos uma interligação entre os eletrodos de zinco e de cobre, mergulhados em solução de seus íons, através de um fio condutor, o zinco metálico irá transferir seus elétrons para o cátion cobre. Desse modo se estabelece uma passagem de corrente elétrica pelo fio condutor, conforme ilustra a Figura 6.

Ao fechar-se o circuito, haverá passagem de elétrons do zinco para o cobre, sendo acusado no voltímetro uma diferença de potencial de 1,1 volt. A placa de zinco começa a se corroer, enquanto a placa de cobre aumenta de tamanho e a solução azul de Cu^{2+} começa a diminuir a intensidade da cor. Por quê?

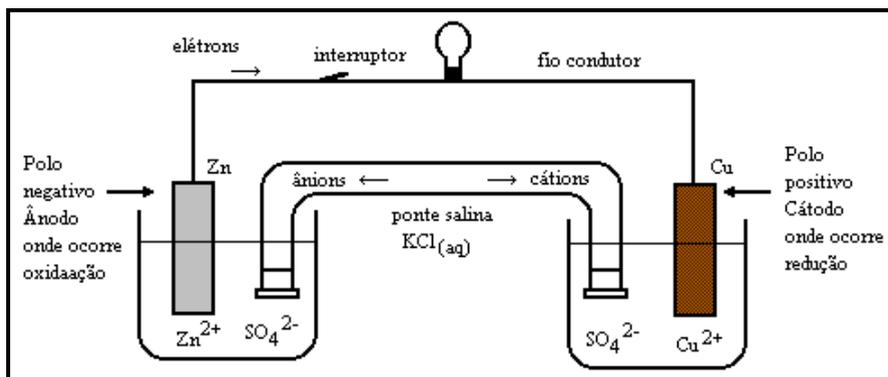


Figura 6: Passagem de corrente em soluções iônicas

a. Na placa de zinco:

Quando o circuito é fechado, começa o processo de **OXIDAÇÃO** (perda de elétrons) dos átomos de zinco que constituem a placa. Cada átomo superficial de zinco perde 2 elétrons e se transforma em Zn^{2+} (veja as Figuras 07 e 08). 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.

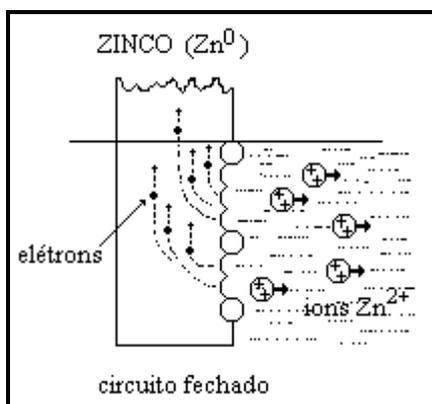
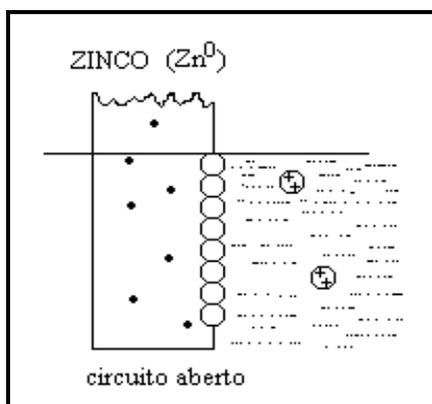


Figura 7: Não há oxidação

Figura 8: Há oxidação

Após certo tempo de funcionamento, o eletrodo de zinco terá o aspecto abaixo:

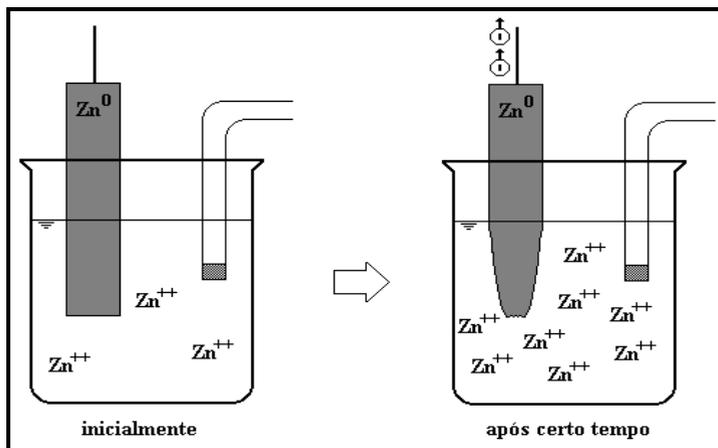


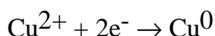
Figura 9: Eletrodo de zinco, com o circuito já fechado

b. Na placa de cobre:

No eletrodo de cobre ocorre o processo de redução (ganho de elétrons). Na placa de cobre, imersa numa solução de Cu^{2+} , estão chegando os elétrons liberados na oxidação do zinco.

O que acontece com estes elétrons?

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:



Em conseqüência, o cobre metálico (Cu^0) que se forma, se deposita na lâmina.

Após certo tempo de funcionamento, o eletrodo de cobre fica com o aspecto indicado na Figura 12.

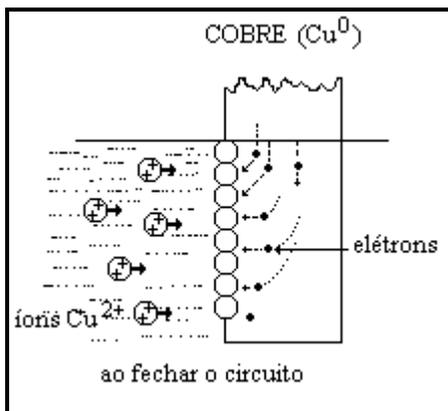


Figura 10: Não há redução

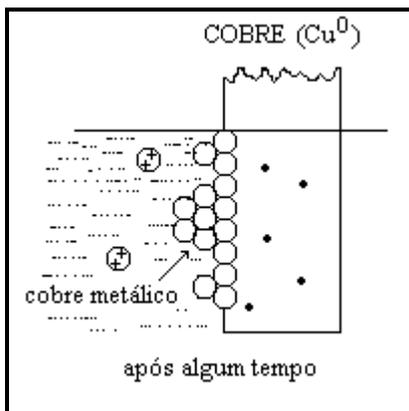


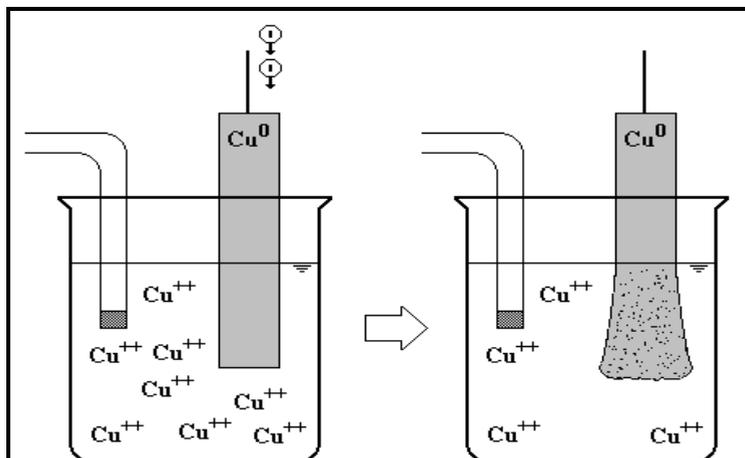
Figura 11: Há redução

Figura 12: Eletrodo de cobre, com o circuito já fechado

c. Movimento dos íons na solução:

Recordemos que ao lado do zinco está uma solução de $ZnSO_{4(aq)}$ e ao lado do cobre está uma solução de $CuSO_{4(aq)}$.

Inicialmente, na solução de $ZnSO_{4(aq)}$ o número de íons Zn^{2+} é igual ao número de íons O_4^{2-} .



Analogamente, no lado do cobre, a concentração de Cu^{2+} é igual à concentração de SO_4^{2-} . Veja a Figura 13.

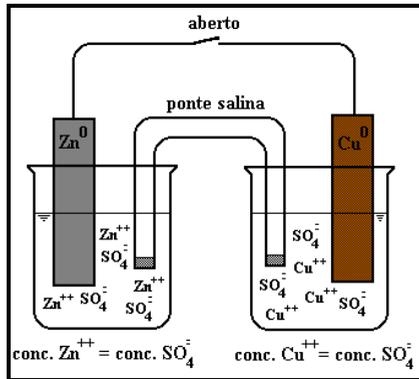


Figura 13: Circuito fechado

Vimos que, 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).

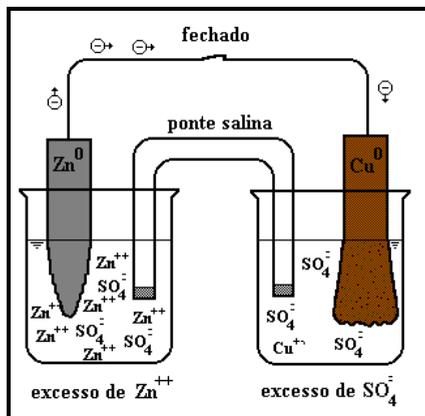


Figura 14: Circuito fechado

Vejamos agora a função da PONTE SALINA:

Ela é constituída de um tubo em U, preenchido com algodão embebido em uma solução qualquer. Ela tem 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 de íons Zn^{2+} .

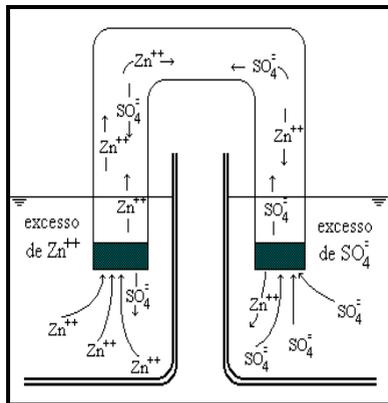


Figura 15: Ponte salina

4. CONSTRUINDO UMA TABELA DE POTENCIAIS-PADRÃO DE REDUÇÃO⁴

É possível que você já tenha percebido que as reações que ocorrem em pilhas envolvem a produção de corrente elétrica, cuja intensidade dependerá da diferença de potencial (d.d.p.) entre os eletrodos da pilha, isto é, da facilidade com que o metal mais reativo doa seus elétrons para o cátion do metal menos reativo.

Para se ter uma referência numérica dessa força eletromotriz, podemos medir a diferença de potencial (d.d.p.) entre os eletrodos de uma pilha. Isto você fará na atividade a seguir.



⁴*Adaptado de: TANIS, D.O. Galvanic Cells and the Standard Reduction Potential Table. Journal of Chemical Education. Easton, 67(7):602-603, 1990.*

EQUIPAMENTO:

- 1 béquer de 100ml
- 5 micropipetas
 - 1 rolha adaptável ao béquer
 - 2 jacarés metálicos
 - 5 pedaços de metais (Pb, Cu, Mg, Zn, Fe)⁵
- 1 multímetro
- esponja de aço (Bombril)

REAGENTES:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M
- Agar-agar⁶
- NH_4NO_3 ou KCl

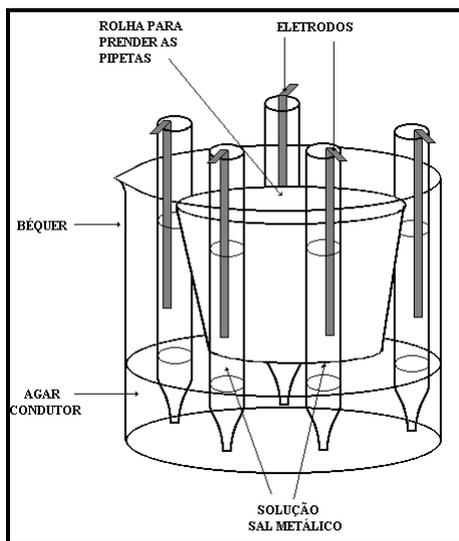


Figura 16: Montagem da experiência

Parte I

PROCEDIMENTO:

1. Limpe as 5 micropipetas e o béquer com água e sabão, enxaguando após com água.
2. Coloque as micropipetas no béquer, conforme a figura, fixando-as com uma rolha.
3. Adicione cuidadosamente a solução quente de agar-agar ao béquer até uma altura tal que ultrapasse levemente o bico da pipeta.
4. Deixe gelificar em repouso absoluto. É conveniente que isto seja feito no dia anterior à experiência, ou pelo menos algumas horas antes.

⁵ O Chumbo (Pb) pode ser encontrado no invólucro que protege a tampa de algumas garrafas de vinho. Cobre (Cu) - fios de cobre. Zinco (Zn) - invólucro externo de pilhas. Ferro (Fe) - pregos.

⁶ Adicionar 2g de agar-agar e 3g de NH_4NO_3 (ou KCl) em 200ml de água. Ferver até dissolver completamente o agar-agar.

5. Limpe os eletrodos com bombril e lave-os com água.

6. Após a gelificação, encha aproximadamente 2/3 da pipeta com a solução do íon apropriado para cada metal. Identifique cada pipeta e coloque o eletrodo limpo na respectiva solução.

7. Dobre a extremidade superior do eletrodo (conforme a ilustração) para que ele não caia dentro da pipeta.

8. Conecte os eletrodos através do multímetro (posicionado em DCV). Quando estiver nesta posição, uma leitura positiva significará que os elétrons fluem para o medidor através do conector (-). Caso o medidor registrar uma voltagem negativa, inverta as conexões nos eletrodos de modo a obter um valor (+). Se você estiver em dúvida em saber quem é o conector (+) ou (-), teste o multímetro numa pilha comum (nela estão indicados os pólos) de forma que o potencial lido seja positivo. O fio que está conectado ao pólo negativo da pilha é o conector (-).
multímetro

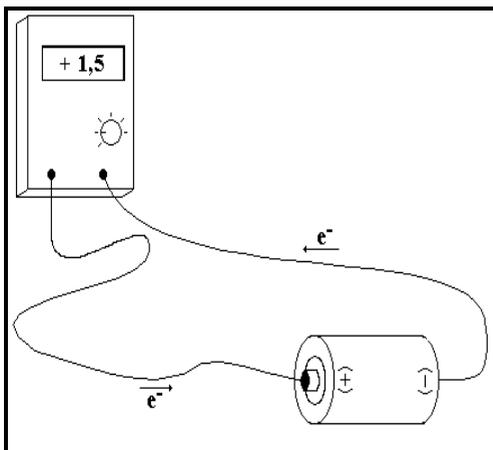
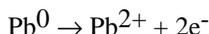


Figura 17: Montagem do

9. A observação da polaridade dos eletrodos nesta experiência é tão importante quanto a medida da voltagem. O sinal do eletrodo revela a direção da semi-reação. Quando o multímetro apresentar um valor (+), a semi-reação que ocorre no eletrodo conectado ao pólo negativo está fornecendo elétrons. Isto significa que neste eletrodo deverá ocorrer:



Note que os elétrons são produtos desta reação. Esta reação é de oxidação, e o eletrodo é denominado **ânodo**.

Por outro lado, se o eletrodo de chumbo estiver conectado ao pólo (+) e a medida da d.d.p. for (+), então a semi-reação no eletrodo de chumbo deve estar consumindo e^- . Neste caso, qual deve ser o sentido da reação?

Que tipo de reação é essa?

Este eletrodo denominamos de **cátodo**.

10. Faça as combinações previstas abaixo, meça a d.d.p. das pilhas e responda as questões a seguir:

a) Cu/Pb

d.d.p.:

(+) :

(-) :

b) Fe/Pb

d.d.p.:

(+) :

(-) :

c) Mg/Pb

d.d.p. :

(+) :

(-) :

d) Zn/Pb

d.d.p. :

(+) :

(-) :

Em (+) ou (-) anote a semicela conectada a cada um dos respectivos terminais do multímetro.

Parte II

DESENVOLVIMENTO DA TABELA DE POTENCIAIS:

Se à reação $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$ for dado, arbitrariamente, o valor 0,00V, as d.d.p. medidas anteriormente podem ser usadas na construção de uma tabela de potenciais de redução para os outros eletrodos utilizando a equação:

$$\text{ddp} = E_{\text{oxi}} - E_{\text{red}}$$

Assim, utilizando os resultados da pilha Cu/Pb: verificou-se que o Cu^0 é o polo (-) e o Pb^0 é o polo (+). Desta forma o Cu^{2+} sofreu redução e o Pb^0 se oxidou. Arbitrariamente considerando o potencial do Pb como 0,0V, têm-se:

$$\text{ddp} = E_{\text{oxi Pb}} - E_{\text{oxi Cu}}$$

$$\text{ddp} = 0 - E_{\text{oxi Cu}}$$

ou

$$-\text{ddp} = E_{\text{oxi Cu}}$$

o que significa também que a ddp medida será igual ao potencial de redução do Cu^{2+}

$$\text{ddp} = E_{\text{red Cu}}$$

Lembre-se que, se a reação mostrada nesta tabela ocorreu no sentido oposto durante a parte I, o sinal da voltagem deve ser invertido.

Semi-reações	Potencial-Padrão x Eletrodo Pb/Pb(II)

Os potenciais assim determinados podem ser usados para prever a d.d.p. de pilhas.

Baseando-se nos valores da tabela acima, anote as d.d.p. que você espera para as pilhas abaixo:

Cu/Mg :	Zn/Mg
Fe/Mg :	Fe/Zn :
Zn/Cu :	Fe/Cu :

COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREVISTOS E OS MEDIDOS:

Meça a d.d.p. das pilhas abaixo:

Cu/Mg :	Zn/Mg :
Fe/Mg :	Fe/Zn :
Zn/Cu :	Fe/Cu :

Compare com os valores previstos.

Descarte as soluções usadas de acordo com o regulamento de segurança local. Limpe os eletrodos com água destilada e guarde. Limpe as pipetas e o béquer submergindo-os em água fervente e limpando com água destilada.

Quando conectamos ferro e zinco para formar uma pilha Fe/Zn, quem ganha elétrons? De onde vêm estes elétrons? Qual o caminho que eles percorrem? (Sugestão: desenhe o fluxo de elétrons na pilha, indicando de onde eles partem e para onde vão.)

TABELA 2: Tabela de potenciais padrão de eletrodo (H₂)

E⁰ ox (V)	REAÇÃO OXIDAÇÃO	E⁰ red (V)
+3,045	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,045
+2,925	Rb ⁺ + e ⁻ → Rb	-2,925
+2,924	K ⁺ + e ⁻ → K	-2,924
+2,923	Cs ⁺ + e ⁻ → Cs	-2,923
+2,900	Ba ⁺² + 2e ⁻ → Ba	-2,900
+2,890	Sr ⁺² + 2e ⁻ → Sr	-2,890
+2,760	Ca ⁺² + 2e ⁻ → Ca	-2,760
+2,109	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,109
+2,375	Mg ⁺² + 2e ⁻ → Mg	-2,375
+1,850	Be ⁺² + 2e ⁻ → Be	-1,850
+1,660	Al ⁺³ + 3e ⁻ → Al	-1,660
+1,180	Mn ⁺² + 2e ⁻ → Mn	-1,180
+0,763	Zn ⁺² + 2e ⁻ → Zn	-0,763
+0,740	Cr ⁺³ + 3e ⁻ → Cr	-0,740
+0,508	S + 2e ⁻ → S ⁻²	-0,508
+0,410	Cr ⁺³ + e ⁻ → Cr ⁺²	-0,410
+0,409	Fe ⁺² + 2e ⁻ → Fe	-0,409
+0,402	Cd ⁺² + 2e ⁻ → Cd	-0,402
+0,280	Co ⁺² + 2e ⁻ → Co	-0,280
+0,136	Sn ⁺² + 2e ⁻ → Sn	-0,136
+0,126	Pb ⁺² + 2e ⁻ → Pb	-0,126
+0,036	Fe ⁺³ + 3e ⁻ → Fe	0,036
0,000	2H⁺ + 2e⁻ → H₂	0,000
-0,150	Sn ⁺⁴ + 2e ⁻ → Sn ⁺²	+0,150
-0,158	Cu ⁺² + e ⁻ → Cu ⁺	+0,158
-0,340	Cu ⁺² + 2e ⁻ → Cu	+0,340
-0,522	Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	+0,522
-0,535	I ₂ + 2e ⁻ → 2 I ⁻	+0,535
-0,770	Fe ⁺³ + e ⁻ → Fe ⁺²	+0,770
-0,798	Hg ₂ ⁺² + 2e ⁻ → 2 Hg	+0,798
-0,800	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0,800
-0,830	Pd ⁺² + 2e ⁻ → Pd	+0,830
-0,851	Hg ⁺² + 2e ⁻ → Hg	+0,851
-1,065	Br ₂ + 2e ⁻ → 2 Br ⁻	+1,065
-1,358	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2 Cl ⁻	+1,358
-1,510	Mn ⁺³ + e ⁻ → Mn ⁺²	+1,510
-1,679	Au ⁺ + e ⁻ → Au	+1,679
-1,820	Co ⁺³ + e ⁻ → Co ⁺²	+1,820
-2,850	F ₂ + 2e ⁻ → 2 F ⁻	+2,850

5. PILHAS SECAS: UMA ANÁLISE DE SUA COMPOSIÇÃO



Experimento Nº 3: Abrindo uma pilha seca

MATERIAL:

- 1 pilha tamanho grande, usada⁷
- ácido clorídrico dil.(HCl aq.)
- hidróxido de sódio dil.(NaOH aq.)
- béquer
- funil e papel filtro
- bastão de vidro
- alicate (para abrir a pilha)

PROCEDIMENTO:

1. Com auxílio de um alicate ou canivete, abra a pilha ao longo da costura e desenrole a proteção de aço. Observe atentamente o "miolo" da pilha e descreva seu conteúdo.

2. Note que logo depois da capa de aço deve haver um invólucro. No caso de uma pilha usada é possível que esta parte tenha sido toda, ou em parte consumida, pela reação química. Lave com água e guarde para posterior uso.

3. No centro da pilha você agora encontrará um bastão de carbono (carvão). Retire-o, lave-o e guarde-o para possível uso posterior.

4. Feito isso, pegue agora o resto do conteúdo da pilha, uma mistura preta heterogênea, e despeje num béquer.

Essa mistura agora será separada em seus componentes.

5. A massa preta no interior da pilha, como você já sabe, é uma mistura heterogênea, embora às vezes pareça homogênea, constituída de dióxido de manganês ou pirolusita (MnO_2), cloreto de amônio (NH_4Cl), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e, caso a pilha for muito usada, Mn_2O_3 .

O MnO_2 e o Mn_2O_3 são insolúveis em água, enquanto os outros dois são solúveis. Este aspecto permitirá um primeiro fracionamento.

⁷ A pilha usada não pode de forma alguma ser do tipo alcalina. Escolha uma de Zn/C ou Zn/C(cloreto de zinco).

6. Acrescente à mistura aproximadamente 100ml de água e agite bastante com bastão de vidro, colher ou outro objeto. Deve-se ter certeza que todo o sal se dissolveu na água.

7. Filtre em seguida e deixe o óxido secar, guardando-o após seco.

8. O filtrado deverá conter NH_4Cl e ZnCl_2 . Como estes dois sais são solúveis, não é possível sua separação imediata. Deve-se realizar uma reação onde apenas os sais reajam de forma diferente para permitir a sua separação. Uma possibilidade é reagir a mistura com NaOH . Escreva a reação química destes dois sais com NaOH e preveja o que vai acontecer, justificando a resposta.

9. Adicione então, ao filtrado, algumas gotas de NaOH , até a completa precipitação. Anote os resultados observados.

Como você pode saber que a precipitação foi completa?

10. Filtre a mistura e deixe secar o precipitado.

11. Adicione ao filtrado mais NaOH e sinta o cheiro. Equacione e justifique esta reação.

12. Relacione suas previsões com o que você verificou na prática.

13. Teste agora o invólucro posterior à capa de aço da pilha, mesmo que esteja um pouco corroída. Adicione a um pedaço deste metal, um pouco de HCl diluído. Anote suas observações e equacione a reação, justificando a resposta:

14. Depois de finda esta reação, adicione NaOH até observar uma precipitação.

Compare este precipitado com o obtido no item 9. Qual era o metal constituinte do material?

15. Faça um relatório do experimento realizado, que deverá conter: o esquema da pilha seca utilizada na sua experiência, com a identificação e função de seus constituintes; uma descrição do seu funcionamento, com todas as reações (se necessário, consulte um livro de Química); uma descrição dos testes feitos com os materiais constituintes da pilha; as observações realizadas, com as respectivas reações químicas e conclusões.

Como se está trabalhando com pilhas usadas, que estão em diferentes graus de uso e poderão ser usadas diversas marcas, deve-se observar que os resultados a serem obtidos nem sempre coincidirão com o roteiro. Deve-se, para cada caso, examinar as diferenças e tentar entendê-las.

6. PILHAS E BATERIAS COMERCIAIS.

"Cada vez mais importantes em nossa vida, devido à crescente miniaturização dos circuitos eletrônicos, as pilhas e baterias secas existentes no Brasil apresentam uma já significativa variedade de fabricantes, tipos e modelos. E, mesmo assim, só nos lembramos delas quando um de nossos aparelhos eletrônicos deixa de funcionar, com as pilhas 'arriadas'." **FONTE:** *Pilhas em destaque: Uma abordagem do mercado nacional. Nova Eletrônica, vol.6, n° 64, jun. 1982.*

Analisando o experimento com a pilha seca, que semelhanças e diferenças encontramos entre estas e a pilha de Daniell? Levando em conta este como um dos principais aspectos de análise, discute-se a seguir as principais pilhas existentes no mercado nacional.

6.1. Introdução

As pilhas secas, bastante utilizadas em nossa sociedade, ainda passam por ilustres desconhecidas, mesmo nos meios técnicos. Desde a construção da primeira pilha pelo físico italiano Alessandro Volta, em 1800, discutimos, quando muito, o seu princípio básico de operação.

Atualmente os materiais empregados na confecção de pilhas são bastante diversificados, diferindo radicalmente de um tipo para outro, conforme a aplicação. Já podemos ter ouvido falar em pilhas de zinco-carbono (usada no experimento **Pilhas Secas**), alcalinas, de mercúrio, de níquel-cádmio e outras. Mas o que significam estas diferenças? A multiplicação e miniaturização dos aparelhos eletrônicos, principalmente, têm obrigado o mercado a produzir um número cada vez maior de tipos de pilhas com aplicações específicas e com o melhor rendimento possível.

6.2. Principais Pilhas Secas e Baterias em Uso no Brasil

No Brasil, há algumas décadas, tínhamos apenas as pilhas comuns de zinco-carbono, que ainda são as mais baratas do mercado. Após, surgiram as pilhas alcalinas, opção importante para certos casos específicos. Além destas,

geralmente as de zinco-carbono são subdivididas conforme a sua capacidade⁸ interna.

Existem também as pilhas miniatura, muito utilizadas em relógios de pulso e minicalculadoras, das quais há uma variedade muito grande.

As pilhas (também conhecidas por células) podem ser classificadas em dois grandes grupos:

- ◆ Pilhas primárias ou descartáveis;
- ◆ Pilhas secundárias ou recarregáveis.

Essa classificação não é absolutamente rígida, pois algumas pilhas primárias podem ser recarregadas parcialmente, mas sem vantagens econômicas.

As pilhas secundárias podem ser recarregadas porque, em geral, são projetadas de tal forma que os produtos da reação REDOX não se misturam com o eletrólito. Desta forma, quando lhes fornecemos energia, estes produtos podem migrar mais facilmente em direção ao cátodo e ao ânodo, regenerando os reagentes originais.

A Tabela 3 fornece algumas informações básicas sobre 6 das principais pilhas e baterias secas fabricadas no mundo.



Atividades:

1. A partir da tabela 3, faça uma análise comparando todos os tipos de pilhas, verificando suas semelhanças e diferenças, e qual o significado delas.
2. Verifique todas as pilhas que fornecem uma d.d.p. de 1,5 V. Em que diferem? Por que em alguns casos utilizamos um tipo, e em outros, não?
3. Qual a diferença fundamental entre as pilhas de Zn-C e as de Zn-C (cloreto de zinco)?
4. Por que em casa, em alguns casos, preferimos utilizar pilhas alcalinas e não comuns ?

⁸Capacidade - possibilidade de fornecimento de energia ao longo de um período de tempo.

5. Você sabe quais e porque algumas pilhas são recarregáveis e outras não. Caso não lembre, revise o assunto na página anterior. Como poderíamos recarregá-las?

TABELA 3-A - Características dos 6 tipos principais de pilhas secas

TIPO	ZINCO-CARBONO	ZINCO-CARBONO (CLORETO DE ZINCO)	ALCALINA
(V)	1,5	1,5	1,5
o negativo	zinco	zinco	zinco
o positivo	dióxido de manganês	dióxido de manganês	dióxido de manganês
to	NH ₄ Cl aquoso	ZnCl ₂ aquoso	KOH aquoso
cação	primária	primária	secundária
o de recargas	—	—	50 a 60
erísticas gerais	baixo custo, maior variedade de tamanho e formatos	melhor que a de Zn-C em corentes elevadas e baixas temperaturas.	eficiente sob condições veras de operação contínua.
ões típicas	rádios, flashes, brinquedos, instrumentos de laboratório.	gravadores, brinquedos, calculadoras, rádios-relógios.	rádios, calculadoras, relógios, câmeras, brinquedos, gravadores, relógios.

TABELA 3-B - Características dos 6 tipos principais de pilhas secas

TIPO	ÓXIDO DE MERCÚRIO	ÓXIDO DE PRATA	NÍQUEL-CÁDMIO
(V)	1,3	1,5	1,25
o negativo	zinco	zinco	cádmio
o positivo	óxido de mercúrio	óxido de prata (I)	hidróxido de níquel (II)
to	NaOH ou KOH aquoso	NaOH ou KOH aquoso	KOH aquoso
cação	primária	primária	secundária
o de recargas	—	—	300 a 2000
erísticas gerais	elevada capacidade em tamanho reduzido; curva de descarga plana.	curva de descarga quase plana.	vida útil longa, e armazenada em condição de carga.
ões típicas	aparelhos auditivos, rádios, relógios de pulso, circuitos transistorizados	aparelhos auditivos, pequenos instrumentos e relógios de pulso.	câmeras, barbapapel, aparelhos portáteis de telecomunicação, flashes eletrônicos, projetores de slides, calculadoras

Fonte: Nova Eletrônica. Ano VI. nº64. Junho 1982.

6.3 Pilhas Primárias

a) Pilhas Tipo Leclanché

As pilhas de Zinco-Carbono, também conhecidas como Leclanché, são as pilhas comuns, que utilizamos em nossas casas. Sua estrutura interna já é conhecida a partir da experiência anterior.

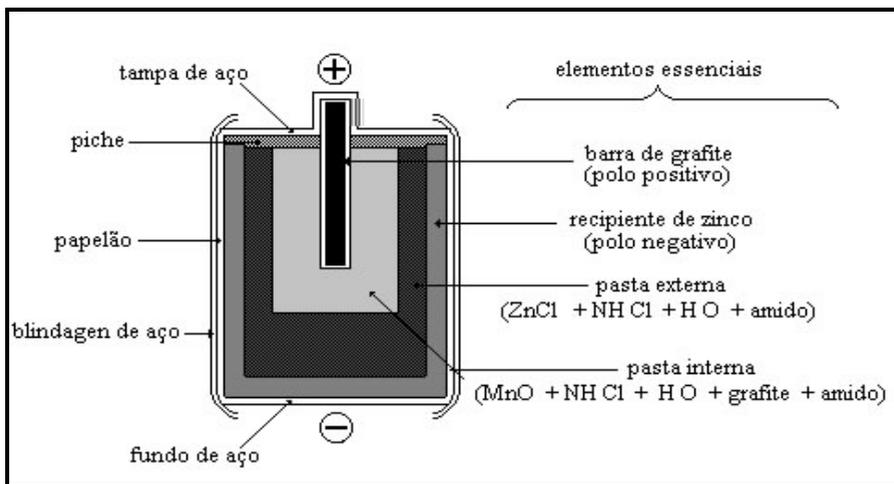
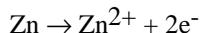


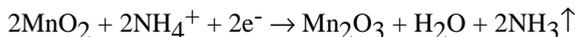
Figura 18: Esquema de uma pilha de Zinco-Carbono

As reações que ocorrem neste tipo de pilha são, simplificadaamente:

♦ pólo negativo (ânodo):



♦ pólo positivo (cátodo):



Atividades:

1. Equacione a reação global que ocorre na pilha.

2. Quais substâncias ou íons irão aumentar de quantidade no decorrer do funcionamento da pilha? Quais irão diminuir? Por quê?

Apesar de serem chamadas de pilhas secas ("dry cell", em inglês), podemos constatar que este tipo de pilha é pastoso no seu interior, por causa da solução de cloreto de amônio misturada ao carbono granulado e ao óxido de manganês em pó.

Quando o Zn dissolve-se no cloreto de amônio, ocorre a liberação de H^+ , que flui em direção ao eletrodo negativo (carbono). A esse fenômeno chamamos de polarização da célula, que na maioria das vezes é indesejável, porque reduz a tensão de saída e, conseqüentemente, o rendimento da pilha (porque o H^+ , reduzindo-se a H_2 , diminui o contato entre os pólos, diminuindo o fluxo de elétrons). O MnO_2 , cátodo nesta pilha, tem também função despolarizante por produzir oxigênio que se combina com o hidrogênio formando água.

3. De qual substância poderia originar o H^+ formado na pilha? (examine as semi-reações)

4. Que relação podemos fazer entre fatos e o vazamento das pilhas? Justifique a partir da equação de funcionamento de descarga da pilha.

b) Pilhas De Zinco-Carbono (Cloreto de Zinco)

Uma variação da pilha de zinco-carbono comum é a de cloreto de zinco, que contém apenas esta substância como eletrólito. Isto melhora substancialmente os processos eletroquímicos da pilha. Possui maior eficiência pois não ocorre a formação de hidrogênio (evitando a polarização), que é um dos principais problemas nas pilhas comuns. Este tipo de pilha pode fornecer correntes superiores às de Zn-C, e por mais tempo.

c) Pilhas de Zinco-Carbono e Fatores Que Influem em suas Durabilidades

Não costumamos definir a capacidade das pilhas de Zn-C e Zn-C(cloreto de zinco) com um valor fixo, pois elas operam em diferentes condições (rádios, relógios, gravadores, etc.), o que propicia diferentes eficiências. Assim sua capacidade varia conforme a drenagem⁹ de corrente, tipo de operação e tensão de

⁹ *Drenagem - retirada de corrente de uma pilha ou bateria.*

corte¹⁰; além disso, é afetada também pela temperatura de operação e pelas condições de armazenamento.

Assim, se a corrente exigida às pilhas Zn-C e Zn-C(cloreto de zinco) for muito elevada para sua capacidade nominal - ou seja, se a pilha tem que oferecer sua energia muito rapidamente - os produtos das reações químicas não se difundem com rapidez suficiente. Como consequência, a corrente não consegue manter-se por muito tempo em seu ritmo original e a tensão de trabalho sofre quedas bruscas.

Podemos aumentar em até três vezes a vida útil de uma pilha se reduzirmos pela metade a exigência da corrente. A interação desses fatores pode ser melhor compreendida observando as curvas de descarga típicas de uma pilha Zn-C, como na Figura 19.

A curva (1), por exemplo, representa uma das mais severas exigências de corrente em relação a dada capacidade de energia. Podemos notar o rápido declínio da tensão de saída. Neste caso a pilha esgota-se em poucas horas. As curvas (2), (3) e (4) representam correntes cada vez maiores. A curva (4) é a mais próxima da curva ideal. As curvas de (5) a (7) evidenciam o efeito da deterioração de repouso sobre o rendimento das pilhas.

Por que a curva (4) é a mais próxima da ideal?

¹⁰ *Tensão de corte - tensão limite da vida útil da pilha ou bateria. Tensão abaixo da qual o equipamento conectado à bateria deixa de funcionar ou onde a operação não é recomendada.*

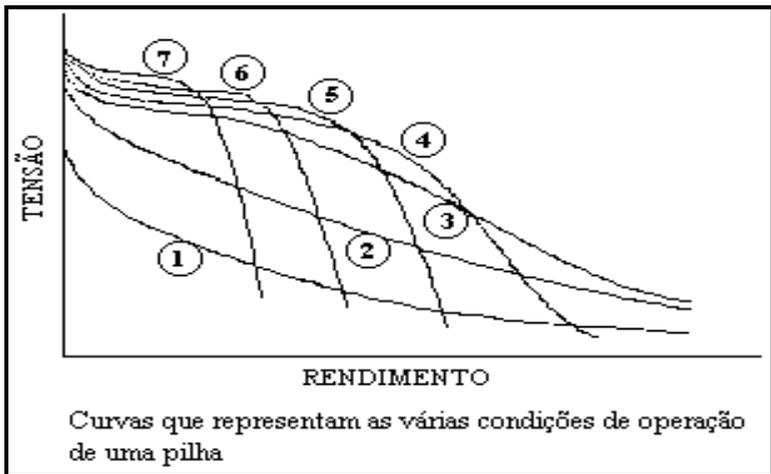
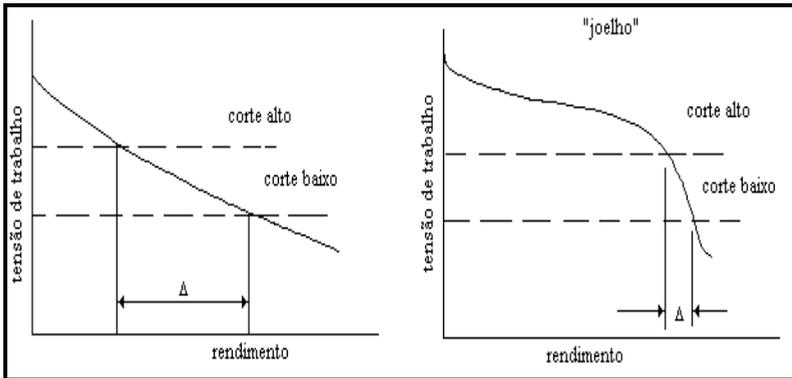


Figura 19

Por último, analisemos a tensão de corte das pilhas, que influi decisivamente em sua vida útil. Esta, ao contrário dos demais, não depende da pilha ou das condições de uso, mas sim do circuito ou aparelho que a pilha vai alimentar. É responsabilidade dos fabricantes dos aparelhos a maior ou menor tensão de corte. Na prática variam entre 0,65 e 1,1 V, dependendo da aplicação.

Observando a Figura 20, podemos verificar a influência da tensão de corte no rendimento da pilha.



Fonte: Pilhas em destaque. Nova Eletrônica. V.6.n°64

Figura 20: Influência da tensão de corte no rendimento da pilha



Atividades:

1) Que pilha terá maior vida útil: a que tem uma tensão de corte de 1,1 V, ou a que tem uma tensão de corte 0,8 V (nas mesmas condições e exigências)? Justifique sua resposta a partir do que foi visto anteriormente.

2) Para analisar melhor as informações que colocamos até aqui, construa um gráfico tensão \times tempo de descarga com os dados fornecidos de uma determinada pilha comum em 3 situações diferentes (Tabela 4). Em cada situação foi exigida uma corrente diferente.

Tabela 4: Tempos de descarga de uma pilha comum

TENSÕES (em volts)	Tempo de Descarga (em minutos)		
	Pilha 1 (5mA)	Pilha 2 (10mA)	Pilha 3 (20mA)
0,8	270	117	49
0,9	255	110	45
1,0	230	98	40
1,1	210	88	34
1,2	185	74	28

3) Qual a relação matemática entre estas duas variáveis (tempo e tensão)?
4) Se situarmos a tensão de corte em 0,9 V, em que casos teremos um rendimento maior? Por quê?

5) E se a tensão de corte for 1,2 V, qual terá melhor rendimento? O que se conclui comparando as questões 14 e 15?

6) Qual a relação existente entre a corrente exigida e o rendimento da pilha?

Você já reparou nas embalagens das pilhas que elas possuem prazo de validade? As pilhas quando são pouco utilizadas (ou mesmo não utilizadas), também se descarregam. É o que chamamos de deterioração do repouso ou auto-descarga, existente em todas as pilhas, com maior ou menor intensidade, dependendo do tipo e das condições de armazenagem (à baixas temperaturas a armazenagem é mais eficiente, pois isto reduz a velocidade das reações químicas de descarga). Essa deterioração reduz gradativamente a energia disponível da pilha.

7) O que deverá ocorrer com as variáveis citadas anteriormente (capacidade, tipo de operação, tensão de corte) se trabalharmos intermitentemente com a pilha?

8) Como devemos usar uma pilha para obter o seu melhor desempenho?

d) Pilhas Alcalinas

O esquema geral de uma pilha alcalina é praticamente o mesmo de uma pilha Zn-C. A diferença mais importante é que o NH_4Cl é substituído por KOH (por isso, o nome de alcalinas), que é um eletrólito de grande condutividade (Veja Tabela 3).

Estas demonstram excelentes resultados de rendimento em correntes elevadas e drenagem contínua, com visível vantagem sobre as pilhas comuns. Aliados ao eletrólito temos o dióxido de manganês de elevada densidade e a extensa área de zinco do ânodo, conferindo a essas pilhas uma alta capacidade de fornecimento de energia e uma baixa resistência interna (ao diminuir as perdas internas, aumenta a ddp).



Atividades:

1) Que relação pode haver entre a área do eletrodo de zinco e a capacidade da pilha?

2) Da mesma forma que as pilhas de Zn-C, as horas de serviço fornecidas pelas alcalinas aumentam na medida em que a tensão de corte é reduzida. No total, no entanto, uma pilha alcalina dispõe de 50 a 100% mais de energia que uma pilha comum do mesmo tamanho. Por quê?

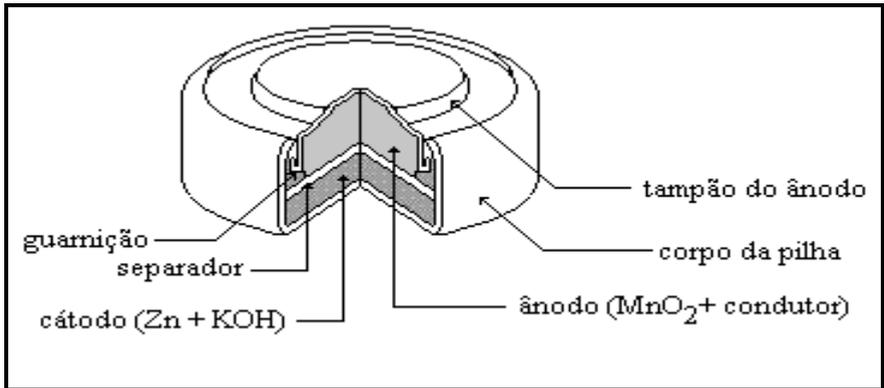


Figura 21: Esquema de uma pilha alcalina

Vimos também que correntes elevadas ou condições severas de utilização impedem a retirada de toda a energia que uma pilha comum pode oferecer. Neste particular a principal vantagem das alcalinas reside em sua elevada eficiência, mesmo sob operações contínua ou pesada, chegando a durar 7 vezes mais que suas equivalentes convencionais. O gráfico da figura 22 apresenta o desempenho dos 2 tipos de pilhas vistos até agora, para uma drenagem contínua de 500mA, a 21°C.

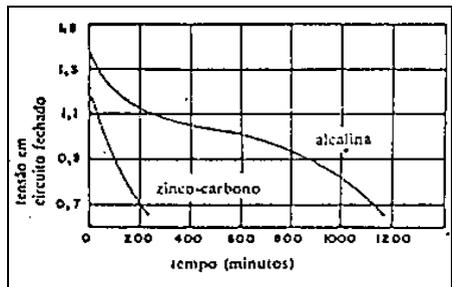


Figura 22

3) As pilhas alcalinas são bem mais caras que as comuns, mas em compensação tem um rendimento maior. Para todas as situações é sempre mais vantajoso o seu uso? Por quê?

e) Pilhas Miniaturizadas

As pilhas de óxido de prata são uma das principais fontes de energia miniaturizadas existentes no mercado, largamente utilizadas em aparelhos auditivos ou calculadoras e relógios com "displays" (mostradores) de cristal líquido. São formadas basicamente por ânodos de zinco com grande área, cátodos que combinam óxido de prata, dióxido de manganês e hidróxido de potássio (para aparelhos auditivos) ou hidróxido de sódio (para relógios), como eletrólito (Veja Tabela 3).

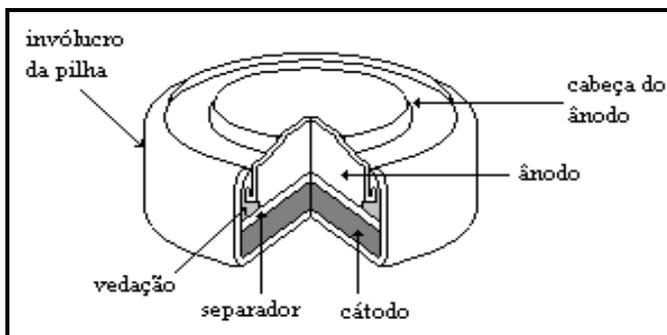
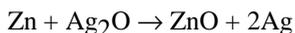


Figura 23: Esquema de uma pilha de óxido de prata

A produção de energia das pilhas de óxido de prata baseia-se na reação:



Atividades:

- 1) Equacione as semi-reações deste processo.

As pilhas de Ag_2O tipo botão são aplicadas em relógios e calculadoras, preparadas para pequenos consumos contínuos durante longos períodos de tempo, ou para baixas drenagens com demandas ocasionais de impulsos elevados de corrente; e para aparelhos auditivos, que devem fornecer uma maior densidade de energia, com maiores taxas de descarga contínua.

As pilhas de óxido de mercúrio, juntamente com as de óxido de prata, são uma excelente fonte miniaturizada.

As pilhas de óxido de prata fornecem 1,5V e as de mercúrio 1,3V. A curva de descarga das de Ag_2O apresenta melhores características que as de óxido de mercúrio, sendo praticamente plana durante toda a sua vida útil (Figura 25).

2) Justifique esta diferença de ddp.

Há também as pilhas híbridas, que combinam óxido de prata e dióxido de manganês, e as pilhas de manganês puro. Esses dois tipos representam uma opção bem mais barata, mas também menos eficiente que as pilhas de prata e mercúrio; suas curvas de descarga não são planas, e seu tempo de vida é mais reduzido. A escolha, no caso, vai recair sobre o tipo de aplicação e o fator custo/duração.

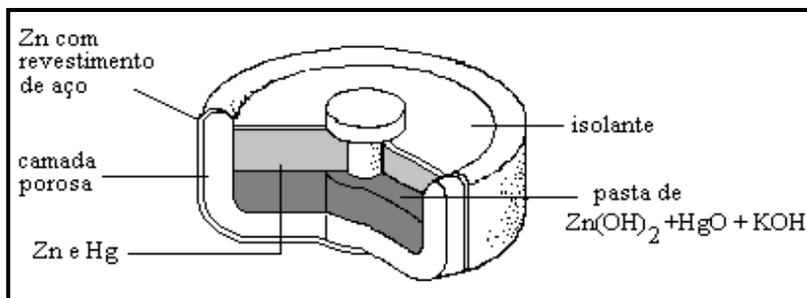


Figura 24: Esquema de uma pilha de óxido de mercúrio

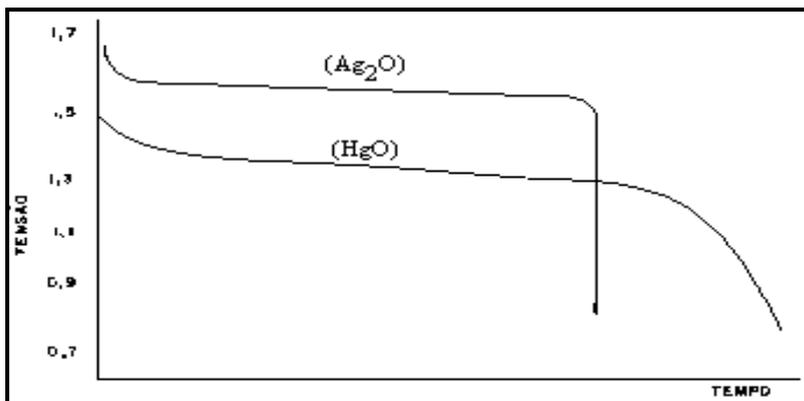


Figura 25: Curvas de descarga

f) Pilhas de Lítio

As pilhas de lítio, entre as pilhas miniatura, constituem-se as mais recentes competidoras com as de óxido de prata e mercúrio, na área de relógios e calculadoras.

Elas utilizam eletrólitos não-aquosos e ânodos de lítio, e o cátodo pode conter sulfeto de ferro (nas de 1,5V) ou dióxido de manganês (nas de 3,0V). Os modelos de sulfeto de ferro são utilizados em relógios comuns de cristal líquido, atingindo uma vida útil de 3 a 5 anos. Já as de dióxido de manganês são usadas em calculadoras. Ambas apresentam uma grande resistência a vazamentos de eletrólito (a blindagem deve ser muito boa para evitar contato com a água, devido à alta reatividade do lítio) e uma excelente retenção de carga quando em repouso. Podem ser encontradas também sob a forma cilíndrica, apresentando o mesmo desempenho.

É importante saber que existem muitos tipos de pilhas de lítio, com diferentes características. Vamos analisar alguns:

- Lítio-dióxido de manganês (Li-MnO₂): tipo universal para correntes reduzidas, cátodo sólido com d.d.p. de 3V.

- Lítio-monofluoreto de carbono (Li-(CF)_n): tipo universal para correntes pequenas e médias, até 150mA, cátodo sólido com d.d.p. de 3V;

-Lítio-óxido de cobre (Li-CuO): tipo universal para correntes de até 1A, cátodo sólido com d.d.p. de 1,5V;

-Lítio-oxifosfato de cobre (Li-Cu₄O(PO₄)₂): versão das Li-CuO, com características semelhantes;

-Lítio-cloreto de tionila (Li-SOCl₂): tipo universal para correntes até 2A, cátodo líquido com d.d.p. de 3,5V.

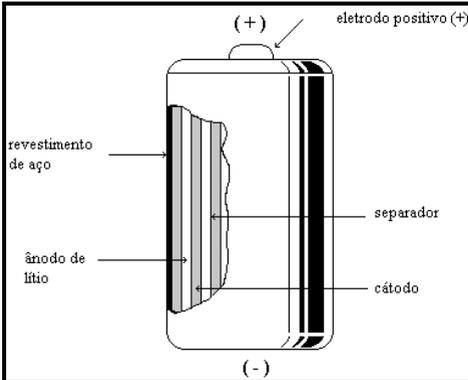


Figura 26: Esquema de uma pilha de lítio

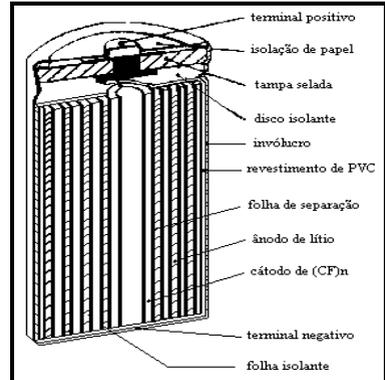


Figura 27: Corte lateral

Algumas pilhas de lítio têm aplicações específicas em equipamentos de medição, telecomunicação, reserva de energia para memórias, e outros usos mais específicos.

As pilhas de Li ainda tem utilização restrita, devido a riscos decorrentes de seu uso. Por isso, devemos tomar algumas precauções no momento de utilizá-las.

Quando ocorre um curto-circuito, há uma elevação muito grande da temperatura (acima de 100°C). Nestas condições, a pilha irá sofrer aumento da pressão interna, provocando a abertura da válvula de segurança e liberando vários gases tóxicos no ambiente.

As baterias costumam ser protegidas contra curtos por um fusível ou uma resistência em série.

A soldagem direta dos terminais, em pilhas de Lítio é inadmissível, pois se cair solda líquida em cima de uma pilha destas, pode ocorrer uma explosão. Muitos modelos, porém, prevêm extensões de soldagem; contudo, não devem ser submetidos ao calor do soldador por mais de 10 segundos.

Uma grande vantagem destas pilhas é sua baixíssima taxa de autodescarga, que permite adotar correntes de carga e descarga reduzidas (da ordem de alguns microampéres), permitindo carregar essas pilhas e baterias a partir de células solares.

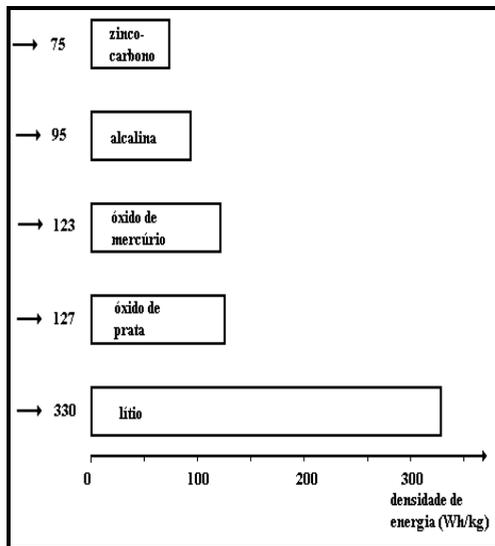


Figura 28: Densidade de energia

Observando a Figura 28, o que podemos dizer quanto à duração das pilhas de Li frente às demais?

6.4 Pilhas Secundárias

a) Pilhas de Níquel-Cádmio

As pilhas de níquel-cádmio (Ni-Cd) estão entre as mais eficientes já desenvolvidas até hoje. Podem ser recarregadas e apresentam uma tensão relativamente constante durante a descarga.

Estas são bem mais caras que as alcalinas e as comuns, mas são bem mais vantajosas em termos de custo por horas de uso. Além disso, trabalham bem

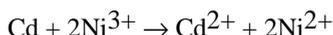
em altas e baixas temperaturas, e podem permanecer em repouso durante meses, com ou sem carga.

As células de Ni-Cd são utilizadas até hoje em sua forma tradicional de baterias de grande porte, competindo com as de chumbo ácidas (que veremos posteriormente). Os avanços tecnológicos, porém, permitiram que fossem construídas pequenas pilhas e baterias de Ni-Cd, que dispensam qualquer manutenção.

Quando descarregadas¹¹, as pilhas de Ni-Cd possuem hidróxido de níquel (II) em seu ânodo e hidróxido de cádmio em seu cátodo; por outro lado, quando carregada, o ânodo torna-se hidróxido de níquel (III) e o cátodo, cádmio metálico:



ou, simplificada:



Atividades:

1) Escreva as semi-reações de oxidação e redução destas pilhas para carga e descarga.

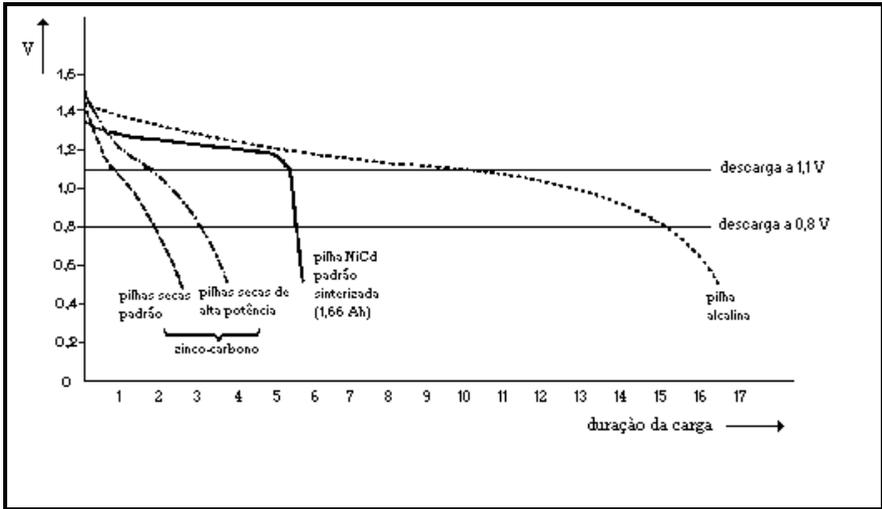
Quando necessitamos de tensões mais elevadas, podemos lançar mão da utilização de baterias¹².

2) Se utilizamos células de 0,5V para formar uma bateria de 12V, quantas deverão ser colocadas em série?

3) Se quisermos aumentar a corrente que pode ser fornecida a um sistema, podemos fazer ligações de células em paralelo? Por quê?

¹¹Carga é o sentido não espontâneo da reação (eletrólise) e descarga é o sentido espontâneo da reação.

¹²Baterias são pilhas montadas em série.



Fonte: Elektor.V.3.nº24.p.20. 1988

Figura 29: Curvas de descarga de diversas pilhas

b) Baterias Chumbo-Ácido

Onde são necessários grandes valores de corrente, as baterias chumbo-ácidas são bastante utilizadas. Para a partida de um automóvel, por exemplo, são necessários 200mA.

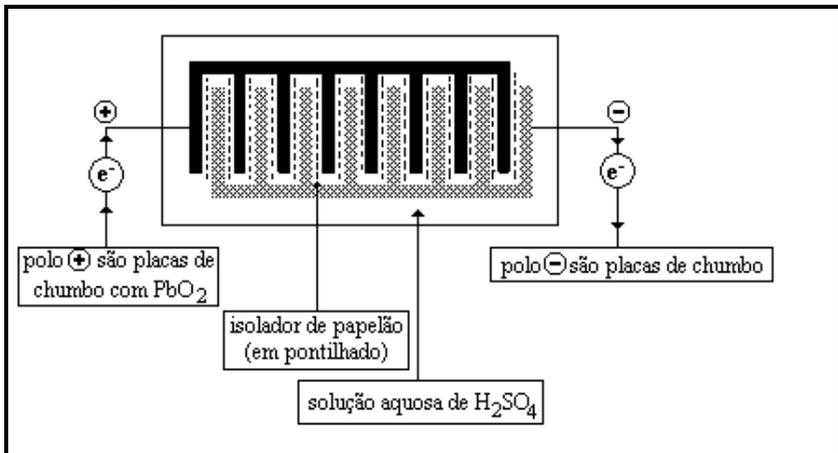
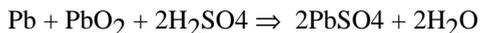


Figura 30: Esquema de uma bateria chumbo-ácido

Sendo secundárias, as baterias de chumbo-ácido podem ser carregadas repetidas vezes. Os eletrodos consistem de placas de chumbo imersas em solução de ácido sulfúrico. O eletrodo positivo é composto de dióxido de chumbo.

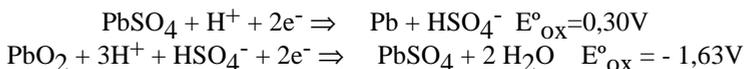
A equação química que representa o processo de uma bateria chumbo-ácida é a seguinte:



Atividades:

1) Em qual sentido da equação a reação é de carga? E de descarga? Por que? Justifique a partir do cálculo da ddp nos dois sentidos.

Dica: Reveja espontaneidade das reações redox e considere os potenciais a seguir:



2) Quais são as semi-reações de redução que ocorrem na carga e descarga de uma bateria de chumbo-ácido?

Apesar de suas vantagens, as baterias chumbo-ácido com eletrólito líquido têm seu uso restrito exclusivamente a aplicações automotivas e industriais, pelo fato de seu eletrólito necessitar transporte, manipulação, armazenagem e manutenção especiais. Muitas destas baterias ainda contêm componentes de Pb-Sb, que causam grandes formações de gases durante a carga e uma rápida descarga durante o armazenamento. Por outro lado, a bateria chumbo-ácido fornece a maior tensão por elemento que qualquer outra bateria secundária, produzindo energia a um custo menor, podendo resistir a cargas e descargas rigorosas, e pode formar sistemas de grande capacidade.

6.5. Outras Baterias

Há baterias formadas a partir de pilhas já discutidas antes, por exemplo, a bateria de 9V, que é utilizada em alguns aparelhos comuns (radio-relógios), é

formada por pilhas do tipo Zn-C, ligadas em série (se tiver oportunidade, abra uma bateria de 9V).

Há também muitas baterias de Ni-Cd, que são empregadas em equipamentos portáteis de teste e aparelhos comerciais, industriais, aeroespaciais e de aviação.



Atividades de Revisão:

1) Que vantagens há em utilizarmos as "pilhas secas" (Zn-C, alcalinas, etc) e não a de Daniell?

2) Com os dados da tabela 1 e com os potenciais do Zn e Cd (tabela de potenciais), calcule os potenciais do eletrodo positivo das 6 pilhas.

3) Faça observação de pilhas pequenas, médias e grandes. Existe diferença entre os valores da d.d.p. fornecida?

4) A Tabela 5 apresenta um comparativo de duração entre pilhas de diferentes tamanhos em determinada situação: funcionamento contínuo com uma drenagem de 10mA e tensão de corte de 1,0V.

Tabela 5: Tempo de duração média de diferentes tipos de pilha

Tipo de Pilha	Tempo de Duração (min)
pilha pequena prateada ¹	66
pilha pequena vermelha ²	98
pilha média prateada	220
pilha grande prateada	600

Fonte: Pilhas em Destaque. Nova Eletrônica. v.6,n.65, 1982.

¹pilha eveready prateada: comum (Leclanché).

²pilha eveready vermelha: segundo o fabricante, é produzida com Mn mais puro e em maior quantidade.

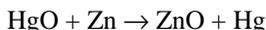
Considerando esta tabela, responda:

a) que fatores influem para que uma pilha pequena dure mais?

b) que fatores influem para que pilhas maiores durem mais?

5) Compare as vantagens e desvantagens entre as "pilhas secas" e a bateria chumbo-ácido.

6) Considerando que as pilhas de mercúrio-zinco funcionam segundo a reação seguinte:



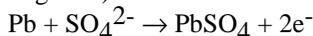
a) Escreva as semi-reações de oxidação e de redução.

b) Identifique a espécie química que está se oxidando e a que está se reduzindo.

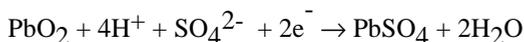
c) Considerando a reação dada, porque não devemos abrir uma pilha mercúrio-zinco?

7) Quando damos partida no automóvel, as semi-reações que ocorrem na bateria são as seguintes, conforme já foi visto:

♦ No ânodo (pólo negativo):



♦ No cátodo (pólo positivo):



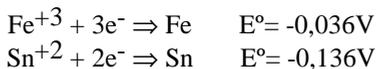
a) Dê a equação global desta reação.

b) Que substâncias estão se formando na descarga da bateria?

c) Que substâncias são formadas quando a bateria é recarregada? Escreva a reação de recarga.

8) Uma pilha de lanterna consta essencialmente de um cilindro de zinco com uma haste de grafite no centro. Entre eles existe uma pasta de dióxido de manganês em meio amoniacal. O zinco é oxidado a Zn^{+2} e sobre a superfície de grafite há a redução de MnO_2 a Mn_2O_3 . Considerando que o potencial da pilha é de 1,5V e que o potencial de oxidação do Zn/Zn^{+2} é de +0,76V, qual é o potencial de oxidação para o $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}$?

9) 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 ela sofre um impacto. Neste caso formar-se-á uma pilha e haverá contaminação da conserva. São dados os valores dos potenciais :

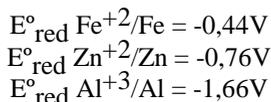


a) Escreva a equação de funcionamento desta pilha.

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

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

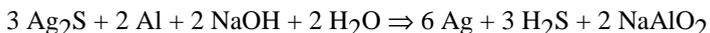
10) Ferro zincado é ferro que contém pequena quantidade de zinco metálico. A partir dos potenciais padrão de redução explique os fatos abaixo, observados no cotidiano:



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

b) pregos de ferro zincado são resistentes à ferrugem.

11) 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 (pilha) em que o íon Ag^+ se reduz a Ag. A superfície do objeto fica então limpa, sem que nenhuma quantidade de prata seja removida, como ocorre quando se usam líquidos e panos de limpeza. Este processo de limpeza pode ser representado pela seguinte equação química :



a) Escreva as semi-reações de oxidação e redução desta pilha.

b) Calcule a ddp deste processo espontâneo.

7. CORROSÃO

Por Alexandre Rodrigues Soares

A atual tecnologia é 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).

A corrosão preocupa o mundo, que gasta bilhões de dólares ao ano para repor as perdas por ela causada.

O experimento a seguir tem por objetivo ilustrar ou desenvolver alguns 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.



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. 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 como a seguir (copie-a em tamanho adequado para fazer as anotações):

TEMPO	nº1	nº2	nº3	nº4



Atividades:

- 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.

7.1 Desenvolvimento de Conteúdos

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.

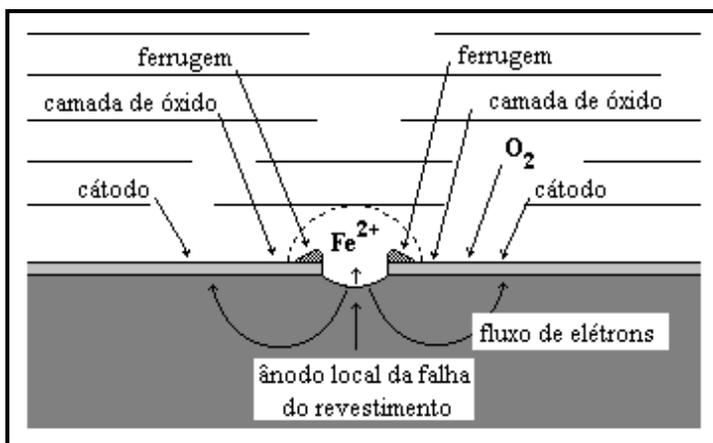


Figura 31: Mecanismo da corrosão por absorção de oxigênio

Trabalhando com a Figura 31, 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, figura 31), 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.

7.2 Fundamentação Teórica

A fundamentação teórica que apresentaremos aqui tem por objetivo aprofundar o nível de conhecimento na área de eletroquímica, que permitirão uma compreensão mais ampla dos fenômenos estudados.

Corrosão pode ser definida como deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica, provocada pelo meio ambiente.

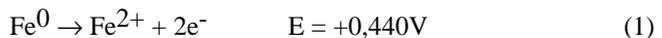
O ferro, por exemplo, é atacado por água e gás oxigênio do ar formando ferrugem.

Alguns autores consideram a deterioração de materiais não-metálicos (concreto, borracha, madeira, etc), devida a ação do meio ambiente, como corrosão.

Neste trabalho, estamos preocupados especificamente com a corrosão metálica e alguns conceitos básicos de corrosão:

- 1) O efeito de sal na velocidade de corrosão;
- 2) Uso de ânodo de sacrifício;
- 3) Por que é importante impedir a presença de uma pequena área anódica (um risco) frente a uma grande área catódica na fabricação de equipamentos e materiais metálicos.

Tomemos o ferro metálico mergulhado em água ou em uma solução aerada como exemplo para explicar alguns pontos sobre corrosão. Este elemento químico tenderá a passar para a solução segundo a reação anódica:



Enquanto que no cátodo a reação será:



Somando as duas equações temos:



O hidróxido ferroso ainda pode ser oxidado a hidróxido férrico:



O hidróxido férrico é um precipitado de cor entre amarelo alaranjado e o castanho avermelhado, mais conhecido por "ferrugem".

A fórmula mais apropriada para a ferrugem é $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde "n" varia de 1 a 3.

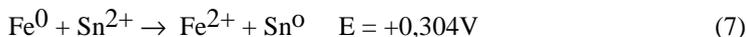
Para evitar que o ferro se corroa, existem várias alternativas.

No caso das latas de alimentos, ele é revestido por uma camada de estanho, que é um metal mais nobre. Não é uma liga de ferro e estanho, apenas um revestimento. O estanho possui uma velocidade de corrosão limitada formando uma camada que isola o ferro do meio corrosivo (água, solução salina).

Se a camada superficial for perfurada (riscada), o estanho passa a atuar como cátodo. O ferro exposto possui um potencial de eletrodo superior ao do estanho, atuando como ânodo.



A reação global é:



Este par galvânico formado produzirá a corrosão do ferro.

Como uma pequena área de ânodo (o arranhão) deve fornecer elétrons para uma grande superfície de cátodo (o restante da lata), tem-se uma corrosão localizada muito rápida.

Pelas equações (3) e (4), vemos que é necessária a presença de água e gás oxigênio para a formação da ferrugem. No experimento com as latas, ocorre que o oxigênio dissolvido na água está em contato com a área catódica (estanho), onde

recebe elétrons segundo a equação (2). Este processo é esquematizado na Figura 31.

Como o estanho possui potencial de redução maior do que o ferro, este cederá seus elétrons ao estanho passando à solução como cátion Fe^{3+} . O Fe^0 sofrerá as reações (3) e (4), formando a ferrugem.

Em resumo, o risco no fundo da lata faz com que se tenha um par galvânico (estanho e ferro) que desencadeia a corrosão do metal menos nobre (ferro). A lata nº1 não possuía risco, mas pode formar ferrugem também - apesar de levar mais tempo do que as latas nº2 e 3. Este tipo de lata, revestida de estanho, não possui uma cobertura perfeita. Podem ocorrer pontos em que o ferro esteja exposto, formando então o par galvânico com o estanho. Também podem ocorrer áreas tensionadas: uma área amassada na lata possui um nível de energia maior que uma não-amassada, esta área tensionada deverá se comportar como ânodo (sendo corroída, portanto).

Outros fatores podem aumentar a velocidade de corrosão de um material. Por exemplo, por que carros em cidades do litoral corroem-se mais rapidamente do que os carros afastados do litoral?

A água do mar possui concentração relativamente alta de sais (funciona como eletrólito forte), entre eles destaca-se o NaCl , provocando um rápido processo corrosivo. O produto de corrosão do ferro conterá também cloreto de ferro III, que se hidrolisa formando ácido clorídrico:



O ácido reage com o metal presente nas paredes da lata, acelerando o processo de corrosão. Por isso, a lata nº3 sofreu corrosão maior.

A corrosão de um metal pode ser evitada colocando-o em contato com um "ânodo de sacrifício", ou seja, um metal menos nobre que será atacado em lugar do outro.

É o que aconteceu na lata nº4, onde o "metal de sacrifício" é o zinco, pois possui um potencial de oxidação maior do que o ferro e o estanho.



Na lata nº4 há corrosão do zinco, mas não há formação de ferrugem (corrosão do ferro).

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.



Atividades¹³:

1) Na capital da Brasilândia, 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.

2) Para armazenar uma solução aquosa de $Pb(NO_3)_2$, dispõe-se de 4 reservatórios construídos de:

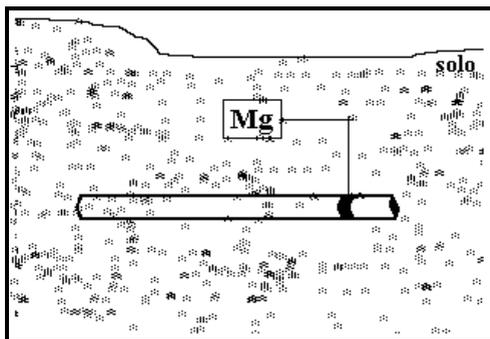
- a. ferro b. cobre c. cromo d. níquel

Qual ou quais destes reservatórios você utilizaria para conter a solução sem que ocorra a contaminação da solução por cátions do metal do recipiente?

3) Uma empresa instalou uma tubulação subterrânea feita de ferro. Ligou-se à tubulação uma placa de um metal conforme a figura ao lado.

Qual dos seguintes metais você utilizaria para evitar a formação de ferrugem?

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



¹³Os Exercícios 1 a 4 devem ser resolvidos utilizando uma Tabela de Potenciais de Redução ou a Série de Reatividade dos Metais.

4) 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?

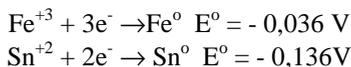
5) As manchas escuras que aparecem na superfície de objetos de prata resultam, em geral, da formação de sulfeto de prata. Colocando-se estes objetos numa panela de alumínio contendo solução diluída de NaOH, de modo que os objetos fiquem totalmente imersos e em contato com o fundo da panela forma-se uma 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 :



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

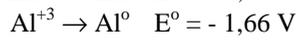
b) Diga, apresentando justificativa, se a afirmativa abaixo estiver certa ou errada:

“ 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.



8. BIBLIOGRAFIA

1. FURTADO, P. Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas. Belo Horizonte: Imp. Univ. da UFMG, 1981. 357pág.
2. GENTIL, V. Corrosão. 2ªEd. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982 453pág.
3. 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.
4. VAN VLACK, L.H. Princípios da ciência dos materiais. São Paulo: Edgard Blücher, 1970. 427pág.
5. NOVA ELETRÔNICA. Pilhas em destaque. Vol. 6 nº 64, junho 1992.
6. NOVA ELETRÔNICA. Pilhas em destaque. Vol. 6 nº 65, julho 1992.
7. NOVA ELETRÔNICA. Tecnologia das baterias.
8. ELEKTOR PUBLITRON. Como lidar com suas pilhas Ni-Cd. Publicações Técnicas, vol. 3 nº 24, julho 1988.
9. TANIS, D. O. Galvanic Cells and the Standard Reduction Potential Table. Easton: Journal of Chemical Education: 67(7): 602-603, 1990.
10. FELTRE, Ricardo. Química Vol 2. São Paulo. Moderna, 1988.

SUMÁRIO

1. AS REAÇÕES REDOX	5
2. O QUE É UM CIRCUITO ELÉTRICO?	15
2.1. Como se dá a condução de corrente elétrica?	16
3. PILHAS	18
4. CONSTRUINDO UMA TABELA DE POTENCIAIS-PADRÃO DE REDUÇÃO	25
5. PILHAS SECAS: UMA ANÁLISE DE SUA COMPOSIÇÃO	31
6. PILHAS E BATERIAS COMERCIAIS.	33
6.1. Introdução	33
6.2. Principais Pilhas Secas e Baterias em Uso no Brasil	33
6.4 Pilhas Secundárias	44
6.5. Outras Baterias	47
7. CORROSÃO	51
7.1 Desenvolvimento de Conteúdos	53
7.2 Fundamentação Teórica	54
8. BIBLIOGRAFIA	60

