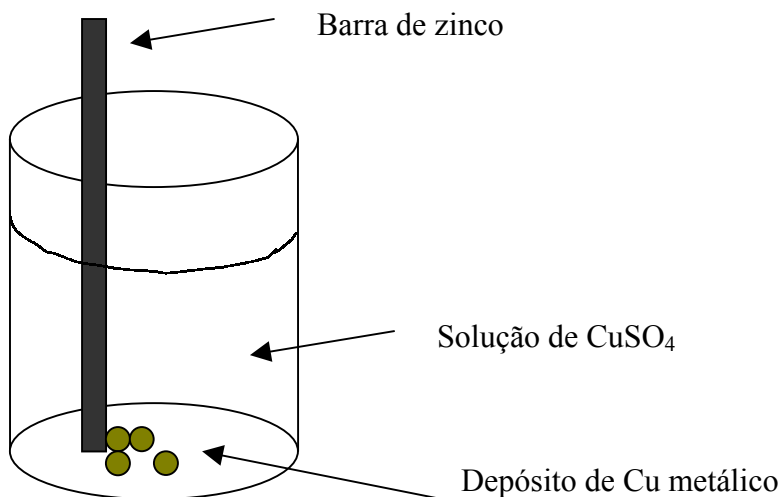


ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO

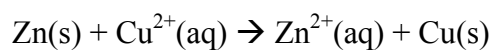
CÉLULAS GALVÂNICAS OU ELECTROQUÍMICAS

1. Revisão de reacções redox

Consideremos o seguinte dispositivo experimental, em que uma barra de zinco é colocada em contacto com uma solução contendo iões de Cu^{2+} :



A reacção entre o zinco e os iões de cobre é espontânea:

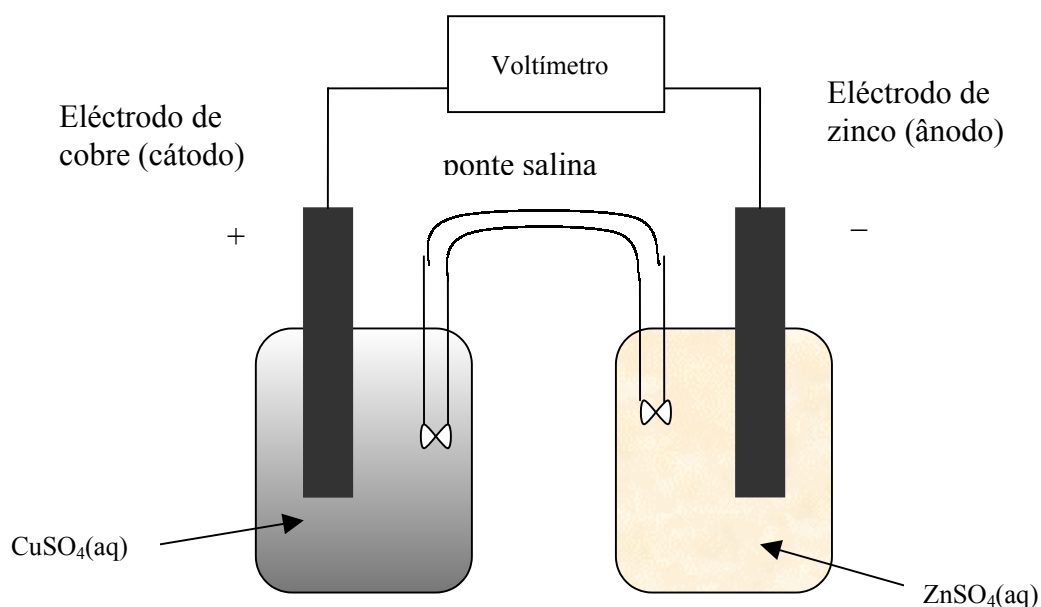


Esta reacção ocorre directamente em solução, e envolve a transferência de electrões entre o zinco e os catiões de cobre (reacção redox).

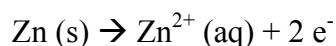
2. Células galvânicas

Em condições normais, uma reacção redox ocorre quando há contacto entre o agente oxidante e o agente redutor. Contudo, esta reacção pode igualmente ocorrer “à distância” estabelecendo o contacto através de um fio condutor. Um dispositivo desse tipo designa-se por **célula galvânica** ou **célula electroquímica**.

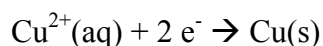
Uma célula galvânica é um dispositivo que permite a conversão de energia química em energia eléctrica através de uma reacção redox espontânea que ocorre numa interface eléctrodo/solução. A figura seguinte representa uma célula típica: **célula de Daniell**:



No ânodo ocorre a seguinte semi-reacção de oxidação:



No cátodo ocorre a semi-reacção de redução:



A ponte salina (junção electrolítica) contém uma solução aquosa de KCl ou NH_4NO_3 (sais contendo catiões e aniões com números de transporte semelhantes), e a sua função

é manter os iões de Cu^{2+} afastados do ânodo de zinco, evitando a transferência directa de electrões, e permitindo a migração de iões entre os dois compartimentos da célula, conseqüentemente “fechando” o circuito e originando a passagem de electrões pelos fios externos. Este dispositivo permite pois produzir electricidade a partir da reacção redox espontânea.

3. Potenciais padrão de eléctrodo

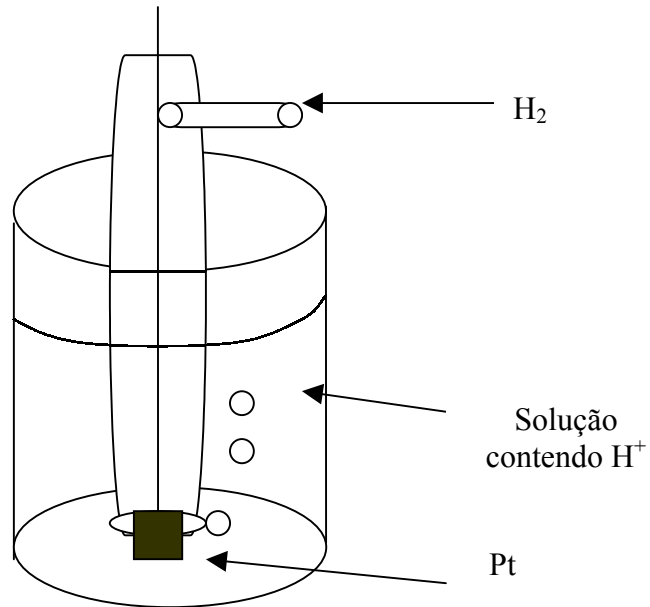
O facto de os electrões se moverem de um eléctrodo para o outro indica que existe uma diferença de potencial entre os dois eléctrodos. A esta diferença chama-se **força electromotriz** (*f.e.m.*). Pode ser medida ligando ambos os eléctrodos através de um voltímetro. As unidades da *f.e.m.* no SI são o volt (V) ou J/C. A *f.e.m.* também se pode designar por tensão de pilha ou potencial de pilha, e depende da natureza dos eléctrodos, natureza dos iões, concentração dos iões e temperatura.

Uma célula galvânica pode ser representada através de um **diagrama de célula**. A pilha de Daniell pode ser representada através do diagrama seguinte:

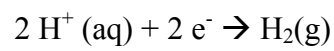


As linhas verticais representam interfaces, sendo que duas linhas seguidas representam uma junção electrolítica. Por convenção, o ânodo representa-se do lado esquerdo do diagrama.

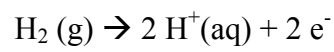
Vimos pois que uma célula electroquímica ou galvânica é constituída por duas semi-células, cátodo e ânodo, estabelecendo um circuito eléctrico. A oxidação ocorre no ânodo e a redução no cátodo. Levanta-se contudo a seguinte questão: como podemos conhecer o potencial de um eléctrodo se apenas podemos medir diferenças de potencial entre eles? Para tal é necessário utilizar um eléctrodo como referência. Por convenção internacional é utilizado o **eléctrodo padrão de hidrogénio**, EPH, ao qual nas condições PTN (1 atm, 25 °C, $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$) é atribuído o potencial de 0 V. Este eléctrodo pode funcionar como ânodo ou cátodo dependendo do eléctrodo a que estiver ligado. A figura seguinte mostra um eléctrodo padrão de hidrogénio:



As reacções associadas ao EPH são:



ou

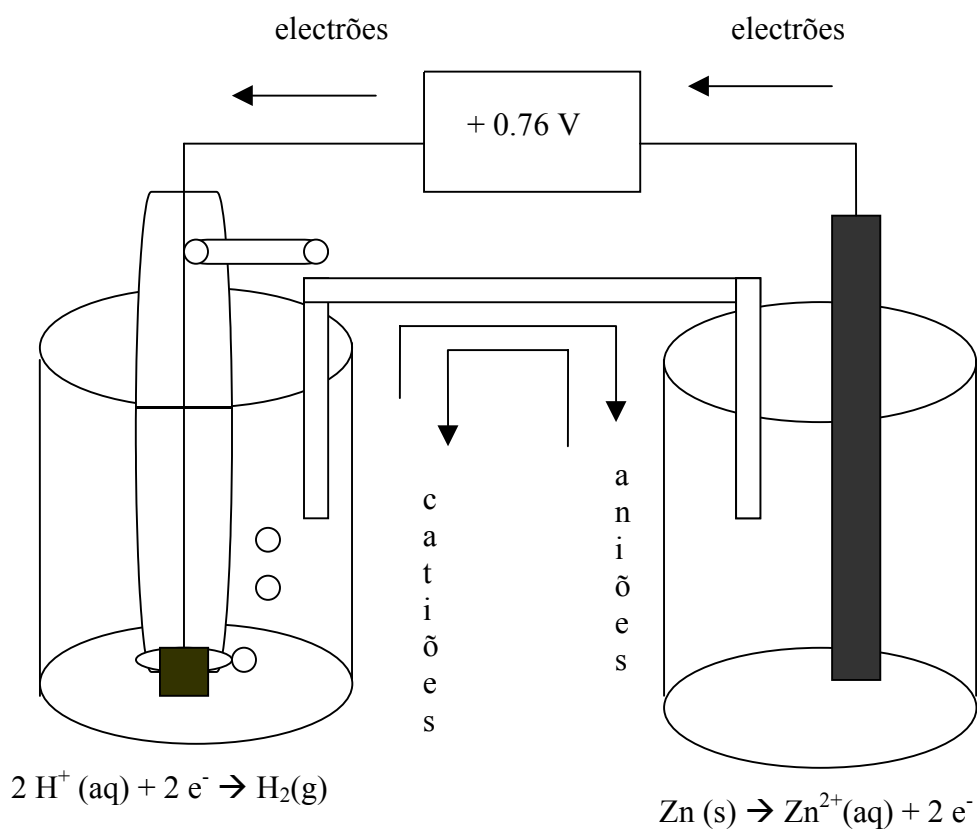


A *f.e.m.* de uma pilha é dada por:

$$E^\circ_{\text{pilha}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}}$$

em que os potenciais se referem ao processo de redução.

Consideremos agora a seguinte célula:



A *f.e.m.* ou potencial desta pilha, em condições padrão, é de 0.76 V. Como se pode observar, a redução dá-se no eléctrodo de hidrogénio, que constitui o cátodo da pilha. Assim temos:

$$E^\circ_{\text{pilha}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}}$$

$$E^\circ_{\text{pilha}} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$0.76 = 0 \text{ V} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = - 0.76 \text{ V}$$

Medições deste tipo permitiram estabelecer uma tabela de potenciais de redução padrão para diferentes semi-elementos de pilhas. A tabela seguinte mostra alguns exemplos:

Tabela: Alguns potenciais de redução padrão a 25 °C*

Semi-reacção	E° / V
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	- 3.05
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	- 2.93
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	- 2.90
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	- 0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	- 0.76
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	- 0.31
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+ 0.34
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+ 0.40
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+ 0.80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+ 1.50
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1.70
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+ 2.87

* Espécies dissolvidas com concentração 1 M e pressão de 1 atm para os gases

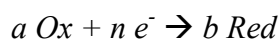
Esta tabela permite comparar quaisquer dois eléctrodos. Por exemplo: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$. Como $0.80 > 0.34 \text{ V}$, os iões de prata serão reduzidos e o cobre oxidado, em condições padrão. Consideremos agora uma pilha constituída pelos eléctrodos Zn^{2+}/Zn e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Os potenciais de redução padrão são: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$. *A.f.e.m.* será então:

$$E^\circ_{\text{pilha}} = 0.77 - (-0.76) = 1.53 \text{ V}$$

Repare-se que a reacção global acertada é $\text{Zn} + 2 \times \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \times \text{Fe}^{2+}$. Para acertar a reacção multiplicamos por dois a semi-reacção de redução, mas para calcular o potencial não, pois esta é uma propriedade intensiva!

4. Equação de Nernst

O potencial varia com a concentração das espécies que participam nas reacções. Esta dependência é dada pela equação de Nernst. Consideremos a seguinte reacção genérica:



O potencial de redução, E , é dado por:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

Em que E^0 é o potencial de redução padrão, R é a constante dos gases perfeitos, $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, F é a constante de Faraday, $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$, n é o número de electrões trocados, T é a temperatura absoluta em Kelvin e $[\text{Red}]$ e $[\text{Ox}]$ são as concentrações das espécies reduzida e oxidada, respectivamente.

Para a reacção, $M^{n+} + n e^- \rightarrow M(s)$, a aplicação da equação de Nernst resulta:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1}{M^{n+}} \right]$$

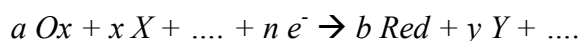
ou

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

À temperatura de 25 °C (298 K) e a passando para logaritmos decimais a equação anterior pode escrever-se de forma simplificada:

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}]$$

Para uma reacção genérica que ocorra numa pilha, do tipo:



A aplicação da equação de Nernst resulta em:

$$E_{pilha} = E_{pilha}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Em que Q é o quociente da reacção determinado a partir de:

$$Q = \frac{[Red]^b [Y]^y}{[Ox]^a [X]^x}$$

Quando uma reacção atinge o equilíbrio (concentrações mantêm-se constantes no tempo) a expressão de Q passa a ser igual à constante de equilíbrio da reacção, K , e nestas condições obtém-se:

$$0 = E_{pilha}^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

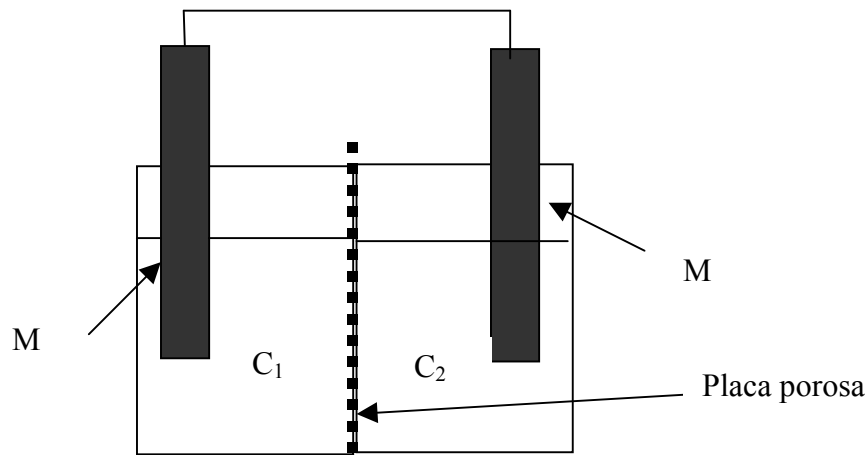
ou

$$E_{pilha}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Assim, o potencial padrão de uma pilha está relacionado com a constante de equilíbrio da reacção de funcionamento da pilha.

5. Células ou pilhas de concentração

Numa célula de concentração os eléctrodos são da mesma natureza mas a concentração dos electrólitos é diferente. Consideremos a seguinte pilha:



em que C_1 e C_2 são as concentrações dos electrólitos do mesmo tipo. Se $C_1 < C_2$, obtemos:

$$E_{pilha} = 0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

A 298 K temos então:

$$E_{pilha} = -\frac{0.0591}{n} \log \frac{C_1}{C_2}$$

6. Lei de Faraday

Faraday verificou que existe uma relação proporcional entre a massa de reagentes ou produtos envolvidos no funcionamento de uma célula galvânica e a quantidade de electricidade fornecida. A quantidade de electricidade, Q é dada por:

$$Q = I \times t$$

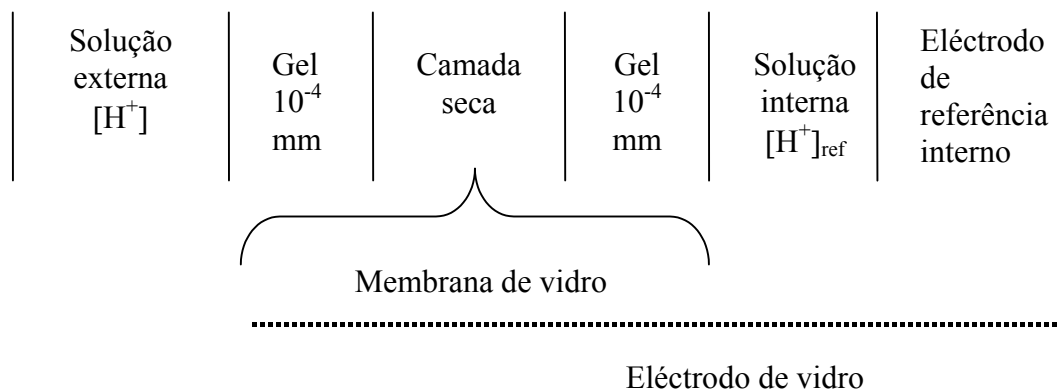
onde I é a intensidade de corrente e t o tempo de funcionamento (admitindo I constante). O número de moles de reagente consumido ou produto formado é dado por Q/nF , e a respectiva massa é então:

$$m = \frac{I \times t \times M}{nF}$$

onde M é a massa molar da respectiva espécie química, n o número de electrões em jogo e F a constante de Faraday.

7. Tipos de eléctrodos

- Eléctrodo electroactivos – sempre que um metal é oxidável, como por exemplo o Mg, Zn, Cu, etc. Este metal sofre alterações ao longo do processo, com perda de massa ou alteração da composição química.
- Eléctrodos inactivos – são quimicamente inertes, como por exemplo a Pt. Estes eléctrodos funcionam como simples transmissores ou receptores de electrões de forma a permitir as reacções redox. O EPH é um eléctrodo gasoso deste tipo!
- Eléctrodo de vidro medidor de pH – este é um eléctrodo de tipo especial que permite medir o pH de soluções. O funcionamento deste eléctrodo pode esquematizar-se da seguinte forma.



Aplicando a equação de Nernst obtemos:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+]$$

Ou a 298 K:

$$E = E^0 + 0.0591 \times \log[H^+]$$

Esta expressão mostra que é possível determinar o pH de uma solução medindo o potencial de um eléctrodo deste tipo imerso nessa solução!

8. Pilhas

A expressão “pilha eléctrica” designa geralmente um dispositivo electroquímico que gera corrente eléctrica. Estes dispositivos são capazes de transformar energia química em energia eléctrica podendo ser ou não recarregáveis. No segundo caso são designados por **pilha** ou pilha primária, e no primeiro por **bateria** ou **acumulador**. Têm diversas aplicações, sobretudo em aparelhos portáteis e locais afastados da rede de fornecimento eléctrico. O termo pilha deve-se à primeira pilha descrita por VOLTA e que era constituída por um empilhamento de discos (daí o termo) de cobre e zinco alternados, separados por um pano ou cartão embebido numa solução electrolítica. Outro exemplo típico é a pilha de Daniell (estudada atrás).

8.1. Principais características das pilhas

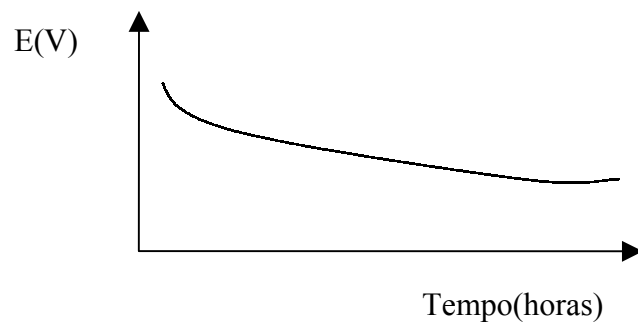
O desempenho de uma pilha depende de vários factores, como a temperatura de trabalho, geometria, peso, facilidade de armazenamento, etc. Descrevem-se seguidamente algumas das características principais de uma pilha.

8.1.1. Capacidade

A capacidade de uma pilha é medida em Ampère - hora (Ah), e depende da quantidade de reagentes disponível na pilha. Geralmente um dos reagentes está em excesso. A capacidade nominal corresponde à capacidade da pilha em condições normais de utilização. Pode ainda caracterizar-se um determinado material pela sua capacidade específica, em Ah/kg.

8.1.2. Tensão e curvas características

A *f.e.m.* de uma pilha depende das condições de utilização. Geralmente diminui com o tempo. As curvas de descarga assumem genericamente o seguinte aspecto:



8.1.3. Potência

A potência de uma pilha é medida em Watts (W) e é o produto da tensão, E , pela intensidade de corrente, I :

$$P = E \times I$$

Não é aconselhável fazer funcionar uma pilha em contínuo a mais de $\frac{1}{4}$ da sua potência máxima, devido ao aquecimento da pilha. A energia fornecida por uma pilha é o integral em relação ao tempo da potência da pilha:

$$W = \int E \times I . dt$$

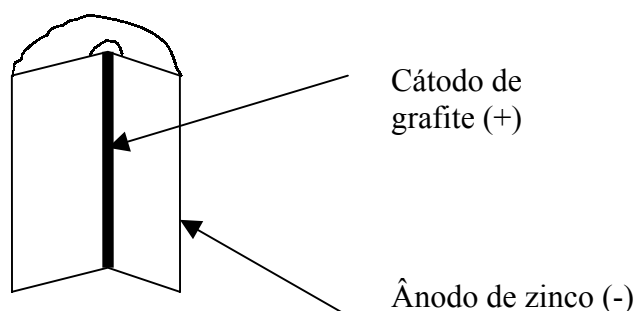
A energia é geralmente máxima para fracas potências a E elevado o que corresponde a uma descarga completa. É também usual utilizar a energia específica (Wh/kg) ou volúmica (Wh/dm³) para caracterizar uma pilha.

8.1.4. Efeito da temperatura

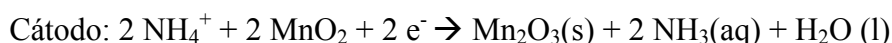
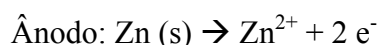
Uma temperatura mais elevada corresponde a um aumento da condutividade eléctrica e consequentemente a uma maior potência máxima da pilha. Inversamente a potência diminui com o abaixamento da temperatura, podendo a pilha deixar de funcionar. Contudo, todas as pilhas têm uma temperatura máxima de funcionamento para evitar acidentes.

8.2. Pilha de Leclanché

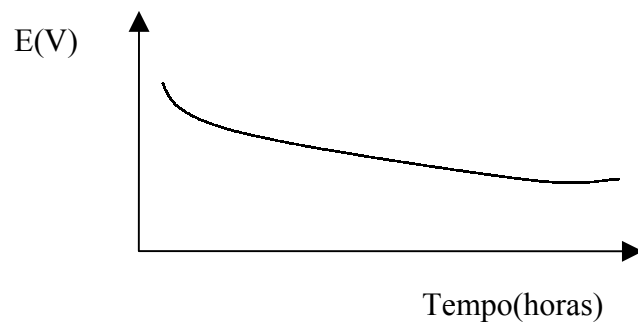
A pilha de Leclanché é um dos exemplos de pilhas mais utilizadas no mercado, em aparelhos, como rádios, brinquedos, relógios, etc. O ânodo é constituído por zinco em contacto com óxido de manganês (II), MnO_2 e um electrólito contendo cloreto de amónio, NH_4Cl . O cátodo é constituído por um tubo de grafite. A figura seguinte mostra um esquema (em corte) de uma pilha vulgar:



As reacções envolvidas numa pilha de Leclanché são as seguintes:



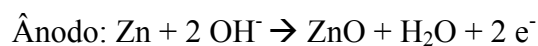
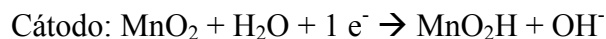
A tensão em circuito aberto é de cerca de 1.5 V. O electrólito está gelificado para impedir a fuga para o exterior da pilha, designando-se por vezes esta pilha de pilha seca. O próprio invólucro da pilha constitui o ânodo que vai sendo corroído, constituindo um dos principais problemas destas pilhas. Outro dos inconvenientes é a formação de NH_3 junto do cátodo o que faz diminuir progressivamente a *f.e.m.* da pilha, como se pode observar na figura seguinte:



Esta maior ou menor diminuição depende da intensidade de corrente debitada. A capacidade nominal de uma pilha de Leclanché é de aproximadamente 4 Ah que corresponde a 40 mA durante 100 horas. Abaixo dos $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ deixa de funcionar devido à solidificação do electrólito.

8.3. Pilhas alcalinas

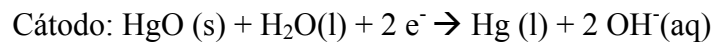
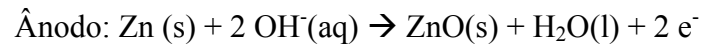
A pilha Zn-MnO₂ alcalina está particularmente adaptada para aparelhos electrónicos, máquinas fotográficas, etc. O electrólito é uma solução aquosa de hidróxido de potássio saturada. Este electrólito pode conduzir corrente eléctrica a temperaturas extremamente baixas, ao contrário da pilha de Leclanché. As reacções que ocorrem são as seguintes:



A tensão em circuito aberto varia de 1.55 a 1.0 V de acordo com a carga. Em relação à pilha de Leclanché a descarga é menos acentuada, os fenómenos de corrosão são menos importantes e a energia volúmica é superior (aprox. 230 Wh/dm³).

8.4. Pilhas de mercúrio

São geralmente de pequeno tamanho (tipo botão) e são especialmente utilizadas na indústria electrónica, dada a sua *f.e.m.* bastante estável (cerca de 1.35 V) durante longos períodos de tempo. O ânodo é constituído por zinco e o cátodo é constituído por aço, em contacto com o óxido de mercúrio, HgO. As reacções são:



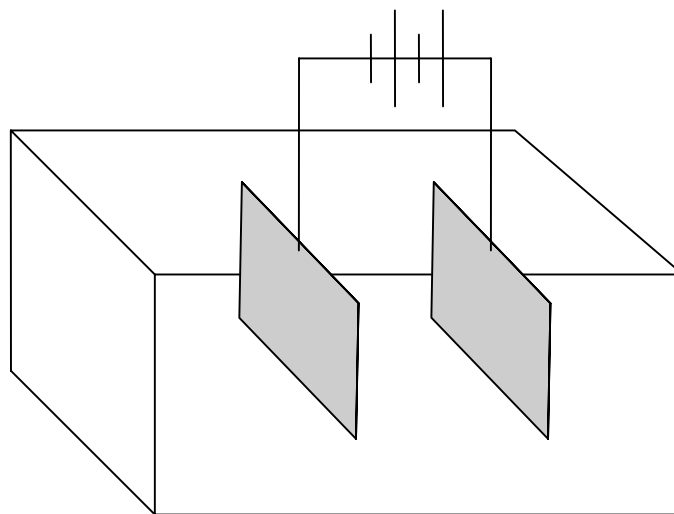
Como a concentração de electrólito é mantida aproximadamente constante, estas pilhas têm vida mais longa, sendo utilizadas por exemplo em *pacemakers*.

9. Acumuladores e Baterias

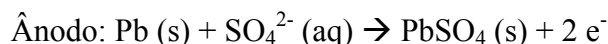
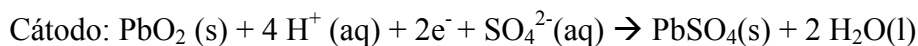
Uma bateria é uma pilha electroquímica ou conjunto de pilhas ligadas em série, que pode ser utilizada como fonte de corrente eléctrica directa a voltagem constante. Uma característica importante é que são recarregáveis. Durante a descarga temos a transformação de energia química em energia eléctrica, e durante a carga temos o processo inverso.

9.1. Bateria (ou acumulador) de chumbo

Uma bateria ou acumulador de chumbo é constituída por seis pilhas ligadas em série. O ânodo e cátodo são constituídos por placas de chumbo, contendo uma pasta de óxido de chumbo, PbO, e imersas numa solução 6 M de ácido sulfúrico. Às extremidades das placas é aplicada uma tensão de forma a ocorrerem as seguintes reacções (ver figura)



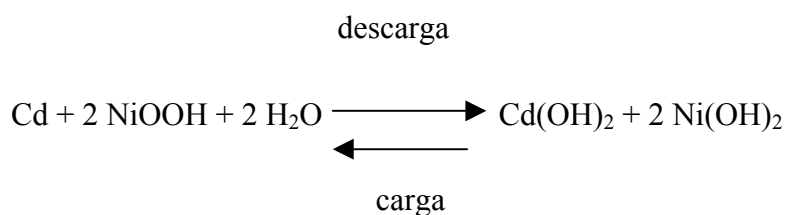
Obtêm-se assim dois eléctrodos modificados que vão actuar como eléctrodos da bateria de chumbo. A voltagem de cada um destes pares de eléctrodos é de cerca de 2 V, pelo que as baterias dos automóveis têm em série 6 pares de eléctrodos para obter 12 V. As reacções que ocorrem são:



Durante a descarga forma-se PbSO_4 , polarizando os eléctrodos e aumentando as resistências internas. Quando a bateria deixa de funcionar, isso significa que uma das massas esgotou. Nesse caso aplicamos uma diferença de potencial nos extremos da bateria de forma a inverter o processo (processo electrolítico que estudaremos adiante) repondo as massas activas. Isto é possível porque as reacções são reversíveis. A capacidade de uma bateria destas é bastante variável podendo atingir milhares de Ah. O seu funcionamento é deficiente a baixas temperaturas devido á diminuição da viscosidade.

9.2. Baterias de Ni-Cd

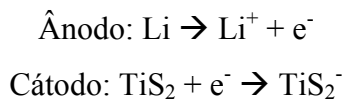
Estas baterias mantêm um bom funcionamento a baixas temperaturas. O electrólito utilizado é KOH e as reacções que ocorrem são:



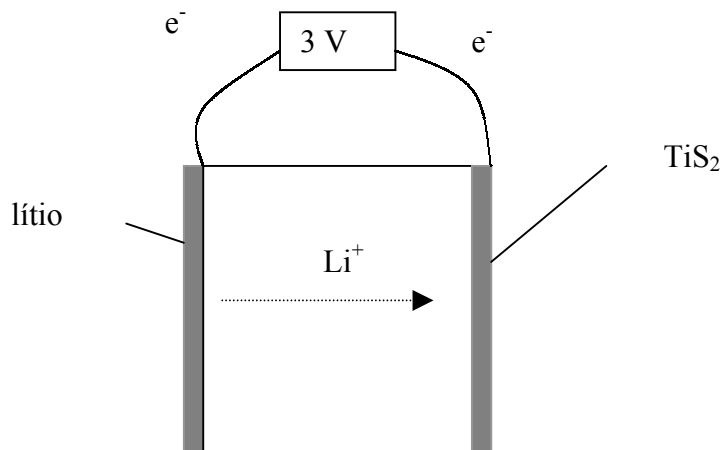
A f.e.m. é de cerca de 1.3 V e é relativamente constante durante a descarga.

9.3. Baterias sólidas de lítio

Contrariamente as baterias anteriores, as baterias sólidas utilizam um sólido como electrólito entre os eléctrodos. Geralmente o ânodo é constituído por lítio, dado o seu potencial de redução padrão e o facto de ser um metal extremamente leve. A tensão de pilha destas baterias pode atingir os 3 V. As reacções envolvidas são:



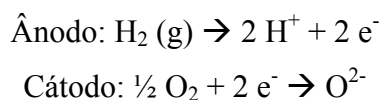
A figura mostra um esquema desta bateria



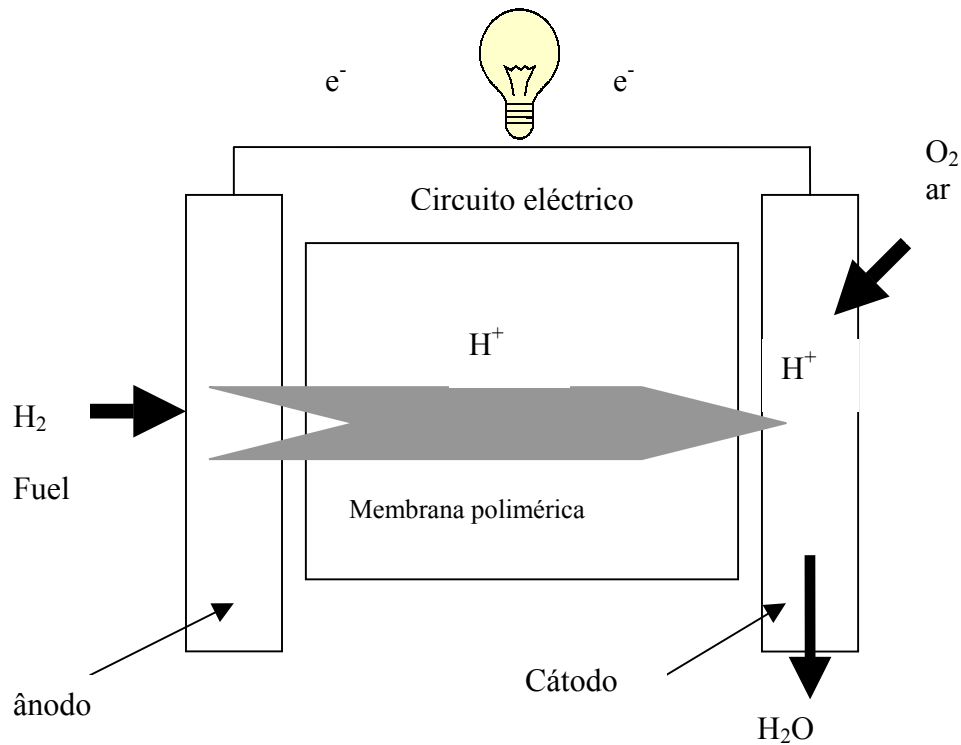
10. Células de combustível (Fuel Cells)

Uma reacção de combustão (que, lembre-se, é uma reacção redox!) pode ser levada a produzir electricidade, mas o rendimento é da ordem de 40% (vapor \rightarrow turbina \rightarrow gerador). Uma pilha de combustível pode produzir energia eléctrica através de um processo electroquímico, com formação de água, tal como no processo de combustão clássico.

Numa célula de combustível de H_2/O_2 (hidrogénio - oxigénio), o oxigénio, obtido através do ar, alimenta o cátodo da pilha, e o hidrogénio o ânodo da pilha. Estes eléctrodos devem ser inertes, e catalizadores da reacção (exemplo: platina, níquel ou ródio). As reacções que ocorrem na célula são as seguintes:

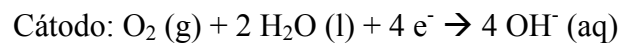
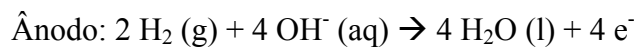


Ao nível do electrólito os iões H^+ e O^{2-} combinam-se para formar H_2O . A figura seguinte mostra um esquema da célula de combustível:



Uma pilha de combustível é formada por várias células sobrepostas. O hidrogénio pode ser utilizado puro ou através de um processo de *reforming* que pode ocorrer no interior da própria célula.

As pilhas de combustível alcalinas desenvolvidas pela NASA para os seus programas espaciais utilizam um electrólito de KOH. Estas pilhas possuem elevada (cerca de 2.2 kW) e tempos de vida mais elevados. As reacções de eléctrodo são:



Um dos problemas tecnológicos no desenvolvimento destes dispositivos é a eficaz transferência de protões entre os dois eléctrodos. As *fuel cells* com membrana permutadora de protões parecem ser uma alternativa com futuro. Os principais mercados são a indústria, as centrais eléctricas, a aplicação em veículos automóveis e aparelhos portáteis.

Em conclusão, as pilhas de combustível não armazenam energia química (ao contrário das baterias!). Os reagentes são continuamente renovados e os produtos removidos da pilha. Estes sistemas, quando aplicados em veículos de transporte evitam o ruído e reduzem a poluição constituindo por isso uma área de investigação e desenvolvimento bastante promissora.