

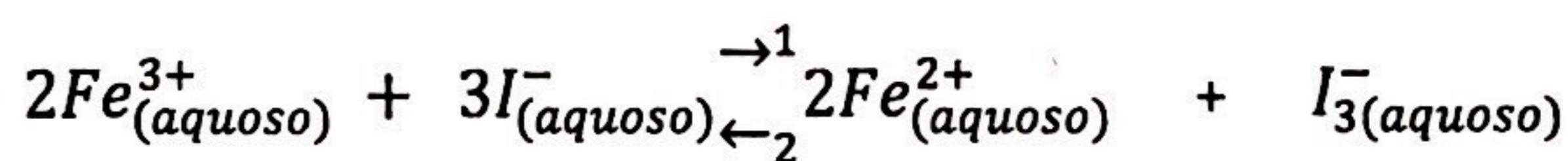
PROCESSO SELETIVO 03 / 2022

PROVA ESCRITA - QUESTÕES DISSERTATIVAS

Na sequência são apresentadas as questões dissertativas elaboradas pela banca, a serem respondidas pelo candidato (GABARITO) conforme a Área de Conhecimento QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Questão 1: Analisar adequadamente apresentando as reações químicas para a cinética da reação abaixo que se segue no tempo $t=0$; $t \neq 0$ e $t=t_e$ (tempo de equilíbrio) nas seguintes condições:

- a) Sentido 1 (dos reagentes para os produtos)
- b) Sentido 2 (dos produtos para os reagentes)



(cor amarelada) cor preta

Fonte: LENZI, Ervim; LUCHESE, Eduardo Bernardi; FAVERO, Luzia Otilia Bortotti. Introdução à química da água: ciência, vida e sobrevivência. Rio de Janeiro: LTC, 2009. p. 89-92.

Padrão de Resposta Esperado:

2) Análise da reação no sentido 1 (para a direita)

Preparam-se as soluções de Fe^{3+} e I^- , nas proporções das concentrações de 2 mol para 3 mol respectivamente. A propriedade medida para a avaliação da velocidade é a cor preta do produto I_3^- que no tempo $t=0$ não existe, ou seja a absorbância é igual a zero.

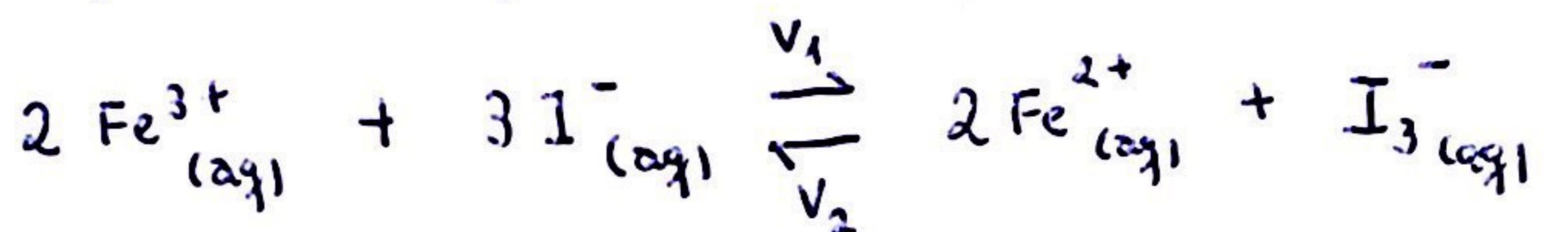
- No tempo ($t_1=0$)

Lei de velocidade: $v_1 = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{I}^-]^3$ (01)

$2\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{I}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow$ No instante $t=0$ não forma produto

(R01)

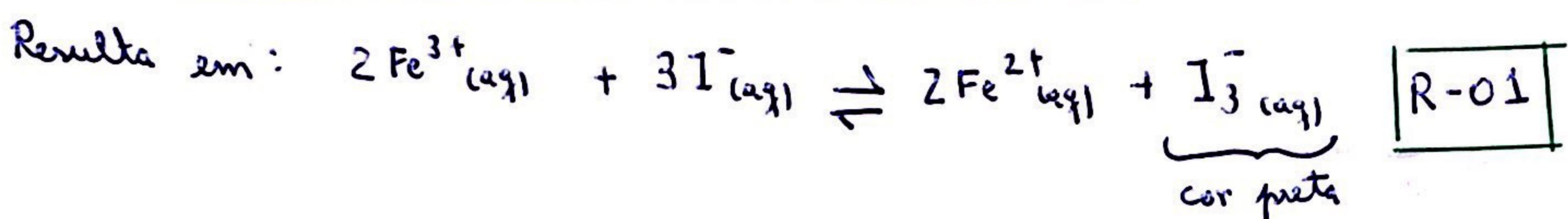
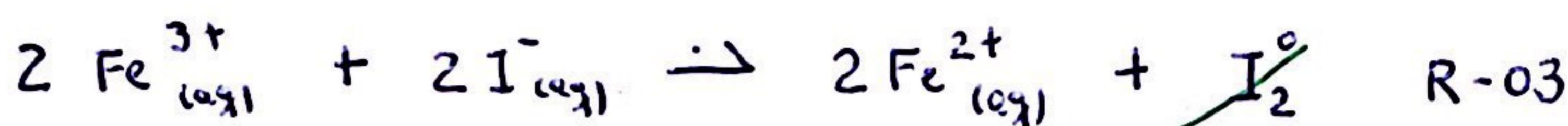
- No tempo ($t_1 \neq 0$) é pequeno, nenhuma cor, já se formou uma certa quantidade de produtos conforme (R-02).



R02

(preto - absorbância medida)

$V_1 \neq V_2$, a reação (R02) se desmembra em (R-03) e (R-04):



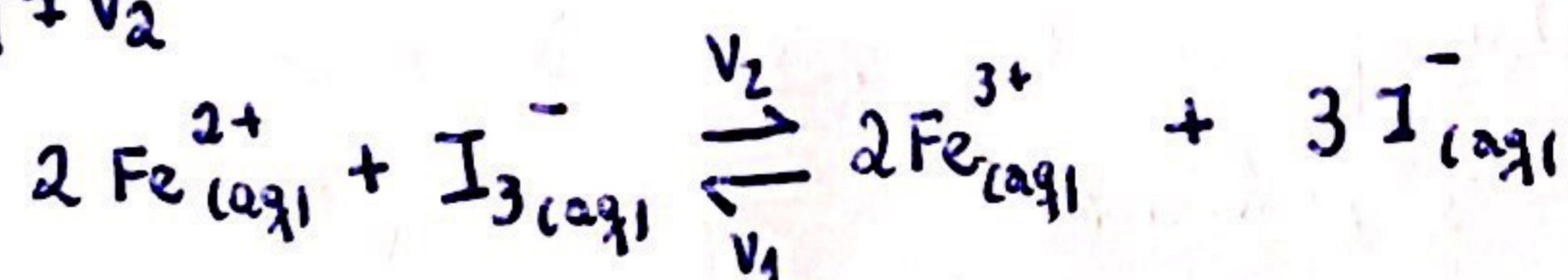
- No tempo ($t = t_e$) de equilíbrio, pelo ion I_3^- , pode-se observar um aumento da cor preta até uma determinada concentração, ou intensidade de cor onde se estabiliza. Esta estabilização da cor acontece após o tempo de equilíbrio t_e (sentido 1)

b) A máscara da reação no sentido (2) (da direita para a esquerda)

- tempo t_0 $2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_3^- \rightarrow$ não formam produtos neste instante

$$V_2 = k_2 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{I}_3^-]$$

- No tempo ($t_2 \neq 0$) $V_1 \neq V_2$



- No tempo ($t_2 = t_e$): equilíbrio

$$V_1 = V_2 \quad k_1 [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{I}^-]^3 = k_2 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{I}_3^-]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{I}^-]^3} = K$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{I}^-]^3}$$

Onde K é a constante que mede o estado de equilíbrio do sistema reagente.

Questão 2: A alcalinidade da água é a medida da capacidade da água para neutralizar íons H^+ ou de captar prótons. A alcalinidade das águas naturais tem sua origem em sais de ácidos fracos e algumas bases fortes. Neste aspecto, será realizada a elaboração de um possível experimento laboratorial físico-químico da água, empregando via técnica da titulação da alcalinidade da água buscando a melhor compreensão e interesse no tema por parte do estudante. Responda conforme solicitação abaixo:

- a) Apresente os materiais, vidrarias, reagentes e a técnica de preparação dos reagentes a serem empregadas neste procedimento experimental.
- b) Apresente no formato de tópicos, de forma sequencial, o procedimento laboratorial proposto.

Fonte: LENZI, Ervim; LUCHESE, Eduardo Bernardi; FAVERO, Luzia Otilia Bortotti. Introdução à química da água: ciência, vida e sobrevivência. Rio de Janeiro: LTC, 2009. p. 565-568.

Padrão de Resposta Esperado:

a) Materiais e reagentes

Materiais:

- 3 erlenmeyer de 250 mL
- 1 bureta de 50 mL
- 1 suporte universal
- 1 garra
- 2 balões volumétricos de 1000 mL
- 1 pipeta volumétrica de 10 mL
- conta-gotas
- 1 proveta de 50 mL
- 1 pipeta volumétrica de 100 mL

Reagentes

- ácido clorídrico (HCl)
- fenolftaleína

- alaranjado de metila

Preparação

Solução de ácido clorídrico 0,2 mol L⁻¹

Diluir 17,0 mL de ácido clorídrico concentrado com água destilada até 1000 mL em balão volumétrico. Padronizar. **Observação:** É necessário padronizar esta solução com uma solução-padrão básica. Geralmente a solução-padrão de carbonato de sódio é a mais usada.

Solução de ácido clorídrico 0,02 mol L⁻¹

Preparar a partir de uma solução estoque 0,2 mol L⁻¹, diluindo em balão volumétrico na proporção de 1 em 10 com água destilada.

Solução alcoólica de fenolftaleína

Dissolver 1 g de fenolftaleína em 60 mL de álcool e diluir para 100 mL com água destilada.

Faixa de pH em que ocorre a viragem de cor: 8,3 (incolor) – 9,8 (vermelha).

Solução de alaranjado de metila

Dissolver 0,2 g em água quente. Filtrar se necessário e diluir até 100 mL com água destilada.

Faixa de pH em que ocorre a viragem de cor: 4,1 (vermelho) – 4,4 (laranja amarelado)

b) Procedimento Laboratorial

1.. Alcalinidade à fenolftaleína

- Em um erlenmeyer de 250 mL adicionar 100 mL (V_A) da amostra de água e acrescentar 3 a 5 gotas de fenolftaleína.

- Se o líquido tomar a coloração rosa-vermelho indica a presença de alcalinidade à fenolftaleína.

- Titular a amostra com solução de ácido clorídrico 0,02 mol L⁻¹ (C_p), até o descoramento. Registrar o volume gasto (V_p).

- Repetir as titulações em triplicatas.

2. Alcalinidade ao alaranjado de metila – Alcalinidade total

- Transferir 100 mL da amostra (V_A) em análise para um erlenmeyer de 250 mL, juntar 3-5 gotas da solução de alaranjado de metila. A amostra deverá ficar amarelada.

- Em paralelo, para efeito de comparação de cores, transferir 100 mL da água da mesma amostra que está sendo analisada para outro erlenmeyer de 250 mL e adicionar o mesmo número de gotas de indicador alaranjado de metila. Deixá-lo em local próprio para visualizar sua cor e compará-la com o primeiro onde será realizada a titulação.

-Titular a solução (amostra + indicador) do primeiro frasco com ácido clorídrico 0,02 mol L⁻¹ (C_p), até coloração vermelho-rosa. Observar a mudança da cor mediante a cor inicial da solução do segundo frasco. Registrar o valor do volume lido (V_p).

-Repetir as titulações em triplicatas.

Questão 3: Metalurgia consiste em um conjunto de processos e técnicas para extração, fabricação, fundição e tratamento dos metais e suas ligas. Portanto, contempla uma área de conhecimentos relacionados aos metais e ligas metálicas. Metais sólidos consistem de átomos arranjados em reticulados tridimensionais cujas propriedades são substancialmente alteradas pelas imperfeições e defeitos na sua rede cristalina. Com base nestas informações responda:

- a) Conceitue os três tipos comuns de defeitos na rede cristalina (lacuna, intersticial, discordância), e apresente por meio de figura comparativa a diferença entre os defeitos citados.
- b) Da mesma forma, outro defeito presente nos metais é o contorno de grão. Apresente uma descrição da sua formação.

Fonte: HILSDORF, J. W.; et. al. Química Tecnológica. Pioneira Thomson Learning, 2003. P.254-256

Padrão de Resposta Esperado:

- a) Em relação aos defeitos da rede cristalina, o defeito do tipo lacuna no retículo cristalino consiste na ausência de um átomo da sua posição normal, como ilustra a Figura (1a). O defeito intersticial consiste em um átomo adicional localizado entre as linhas normais de átomos no retículo cristalino, Figura (1b). O defeito do tipo discordância no retículo cristalino do metal representa um desarranjo nas linhas de átomos que formam o retículo, Figura (1 c).
Todos estes defeitos produzem tensões no retículo cristalino, de forma que os átomos nas regiões dos defeitos estão em um estado menos estável do que os outros átomos do retículo cristalino conforme podem ser observados na Figura abaixo.

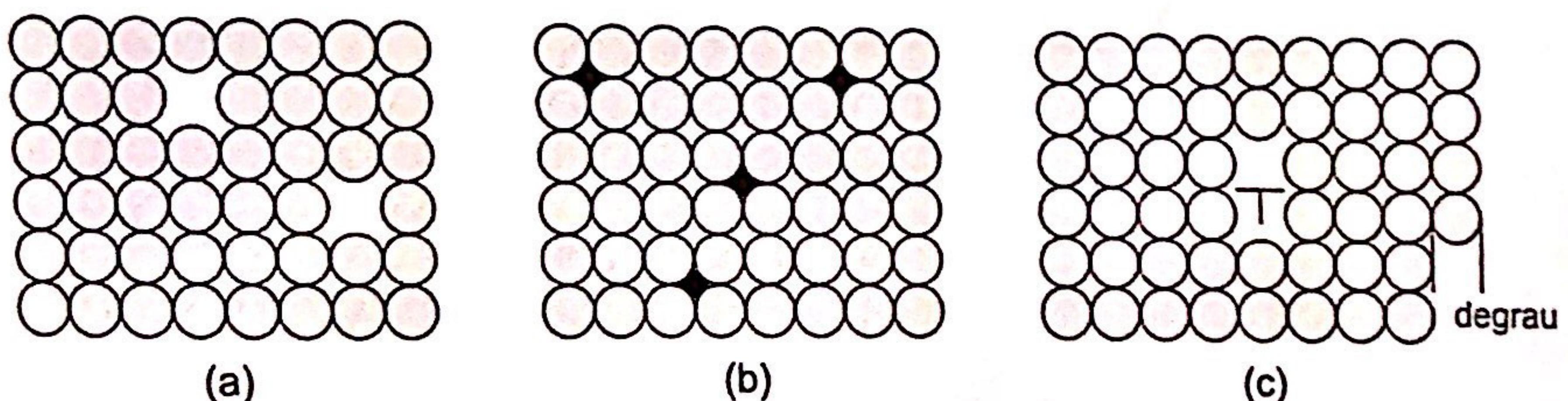


Figura 1 – Defeitos no retículo cristalino: (a) lacuna, (b) intersticial, (c) discordância

- b) Outro defeito presente nos metais é o contorno de grão. Quando metais no estado fundido se solidificam, o crescimento do retículo cristalino ocorre a partir de diversos núcleos e, nas regiões onde os cristais em crescimento se encontram, são formados contornos de grãos. Essas regiões são de maior energia, e nelas há uma alta probabilidade de ocorrer segregação de maior proporção de impurezas do que no interior dos grãos. Neste aspecto, tais regiões são mais suscetíveis ao ataque corrosivo. O comportamento dessas regiões é, portanto, de grande interesse no estudo da corrosão. A maior tendência à corrosão dessas regiões é usada em metalografia para revelar a microestrutura do material, utilizando-se soluções corrosivas apropriadas.

Questão 4: A corrosão química é um processo que se realiza na ausência de água, em geral em temperaturas elevadas devido à interação direta entre o metal e o meio corrosivo. Considerando que estes processos são acompanhados de temperaturas elevadas, responda:

- a) Indique e aponte a presença dos principais meios corrosivos químicos relacionados a alta temperatura.
- b) Disserte sobre os casos especiais de corrosão em altas temperaturas (Catastrófica, Corrosão por metais líquidos e carbonatação/descarbonatação).

Fonte: NUNES, P. Laerce. Fundamentos de Resistência à Corrosão. Rio de Janeiro: EditorialInterciênciac, 2007.p. 102-104.

Padrão de Resposta Esperado:

a) Meios corrosivos

Os principais meios corrosivos químicos relacionados a alta temperatura podem ser citados abaixo:

1. Oxigênio: presente nas atmosferas oxidantes de modo geral.
2. Enxofre e gases contendo enxofre: presentes em fornos, caldeiras, unidades de processo, nas chamadas atmosferas sulfurosas. O enxofre e o H_2S formam sulfetos de metal, que são não-protetores e agravam o processo corrosivo por formarem eutéticos de baixo ponto de fusão com os óxidos de alguns metais. Em ligas contendo níquel, o sulfeto localiza-se nos contornos de grão, formando um eutético com o Ni, que funde a $645^{\circ}C$, tornando estas ligas pouco resistentes a atmosferas sulfurosas.
3. Vapor d'água: em temperaturas elevadas, o vapor d'água pode atacar certos metais, formando óxidos e liberando hidrogênio, que pode provocar fragilização.
4. Cinzas: a queima de combustível em fornos, caldeiras, turbinas a gás, promovendo sérios problemas de corrosão devido a cinzas contendo vanádio e sulfato de sódio. O vanádio presente no combustível oxida-se a V_2O_5 e forma eutéticos de baixo ponto de fusão com os óxidos do metal, destruindo as películas protetoras das superfícies metálicas. O sulfato de sódio origina-se de reações de SO_2 com o $NaCl$ presente no combustível. Este sulfato de sódio reage posteriormente com os óxidos formados, destruindo também as películas protetoras. A ação combinada do vanádio e sulfato de sódio é muito acentuada sobretudo em cinzas, contendo cerca de 85 % de V_2O_5 e 15 % de Na_2SO_4 .

b) Corrosão a altas temperaturas

1. Corrosão Catastrófica:

É um tipo de corrosão que se manifesta em alguns aços e outras ligas onde ocorre uma oxidação extremamente rápida, conduzindo a destruição da liga. A corrosão ou oxidação catastrófica ocorre particularmente em aços contendo molibdênio e aços com alto teor de vanádio, devido ao baixo ponto de fusão de seus óxidos.

2. Corrosão por Metais Líquidos:

Este tipo de corrosão ocorre em situação em que se trabalha com um metal líquido em contato com outro sólido, como por exemplo em reatores nucleares. A corrosão pode ocorrer devido à dissolução do metal sólido no líquido ou à penetração intergranular do metal líquido no sólido do recipiente. Em ambos os casos há a formação de uma liga com a perda de material do recipiente.

3. Carbonatação e Descarbonatação:

Consiste na entrada de carbono (carbonatação) ou saída daquele elemento (descarbonatação). O primeiro caso ocorre quando ligas ferrosas são aquecidas em atmosferas contendo hidrocarbonetos ou monóxido de carbono. O carbono vai se difundir para o interior do metal, formando uma camada rica em carbono na superfície. O segundo caso ocorre quando ligas, principalmente o aço de baixa liga, são colocados em ambientes com agentes descarbonetantes como o H₂ e o CO₂. Neste caso a liga vai se deteriorando e perdendo a dureza superficial. A carbonatação e a descarbonatação podem ser causas importantes de deterioração associada à corrosão.

Questão 5: No estudo da corrosão as pilhas eletroquímicas são de grande importância, sendo bastante influentes nos processos corrosivos. Portanto, nos processos de corrosão podem ser destacados alguns tipos de pilhas eletroquímicas nas quais se verifica que as reações criam espontaneamente uma força eletromotriz. Considerando os apontamentos anteriores, discorra conceitualmente sobre os seguintes tipos de pilhas:

- a) Pilha de ação local
- b) Pilha de temperaturas diferentes.

Fonte: GENTIL, Vicente. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. p. 37/38 e p. 41/42.

Padrão de Resposta Esperado:

a) Pilhas de ação local

Observa-se experimentalmente que o zinco de alta pureza resiste mais à ação de ácido sulfúrico diluído que o zinco comercial. Aparentemente, o ataque é feito uniformemente sobre toda superfície do zinco comercial, mas caso seja observado em uma lente de aumento, verifica-se que o desprendimento do hidrogênio gasoso ocorre somente em determinados pontos da superfície de zinco. As impurezas (ferro, carbono, cobre) normalmente presentes no zinco funcionam como microcatodos, funcionando o zinco com anodo. Quando os anodos e os catodos estão em contato direto, em presença de um eletrólito, formam o que alguns autores chamam de **pilha de ação local**. Quando em um sistema existe a tendência a desenvolver-se esse tipo de processo, inúmeras pilhas de ação local podem ser observadas sobre a mesma superfície.

b) Pilhas de Temperaturas Diferentes

Pilhas constituídas de eletrodos de um mesmo material metálico, porém os eletrodos estão em diferentes temperaturas. É chamada também de pilha termogalvânica e é responsável pela corrosão termogalvânica. Este tipo de pilha costuma ocorrer quando se tem o material metálico imerso em eletrólito que apresenta áreas diferentemente aquecidas. Neste sentido, a elevação de temperatura aumenta a velocidade das reações eletroquímicas, bem como a velocidade de difusão, pode-se então, admitir que a elevação de temperatura torna mais rápido o processo corrosivo. Entretanto, outros fatores devem ser considerados para explicar os casos nos quais a velocidade do processo corrosivo diminui com a elevação de temperatura. Um deles é a influência da elevação de temperatura na eliminação de gases dissolvidos, como, por exemplo, oxigênio, diminuindo consequentemente o processo corrosivo. Outro fato a ser considerado é o da influência da elevação de temperatura sobre as partículas protetoras formadas sobre os materiais metálicos. Se as propriedades como porosidade, volatilidade e plasticidade dessas películas variarem com a temperatura, pode-se atribuir a esse fato a variação da velocidade de corrosão.

Luciano André Deitos Koslowski

Presidente da Banca Examinadora