

Escola Politécnica da USP

Departamento de Engenharia Química

---

PQI 3120 – Química Tecnológica

**Aula 2 – Velocidade de Corrosão Passivação e Diagramas de Pourbaix**

---

# VELOCIDADE DE CORROSÃO

# Medida da velocidade de corrosão

## Medida de perda de massa – técnica gravimétrica

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{A \times \text{tempo exposição}} = \frac{\Delta m}{A \cdot \theta}$$

Em projetos de Engenharia, para dimensionar espessura de parede de tanques e tubulações, o que importa é a perda de espessura

perda de espessura  $\left[ \frac{L}{\theta} \right]$  =  $\frac{\text{perda de massa} \left[ \frac{M}{L^2 \theta} \right]}{\text{massa específica} \left[ \frac{M}{L^3} \right]} \cdot \frac{v_{corr}}{\rho}$

Perda de espessura	Desempenho
< 25µm/ano	Excelente
500 - 1000 µm/ano	Bom
1000 - 5000µm/ano	Fraco

# Medida da velocidade de corrosão

da Lei de Faraday:

$$1F \rightarrow 1Eq$$

$$I.t \rightarrow m$$

Então, por análise e por perda de massa:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot Eq}{1F} \rightarrow I = \frac{m \cdot F}{t \cdot Eq}$$

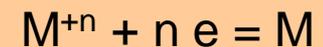
E a densidade de corrente  $i_{\text{corr}}$  será dada por:

$$i_{\text{corr}} = \frac{I}{A} = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \cdot \frac{F}{E_g \text{ metal}}$$

E como  $m / A \cdot t = v_{\text{corr}}$ :

$$i_{\text{corr}} = v_{\text{corr}} \cdot \frac{96500}{E_g \text{ metal}}$$

onde  $E_g$  é o equivalente grama do metal.



$$Eq_g = MA/n^0 \text{ eletrons}$$

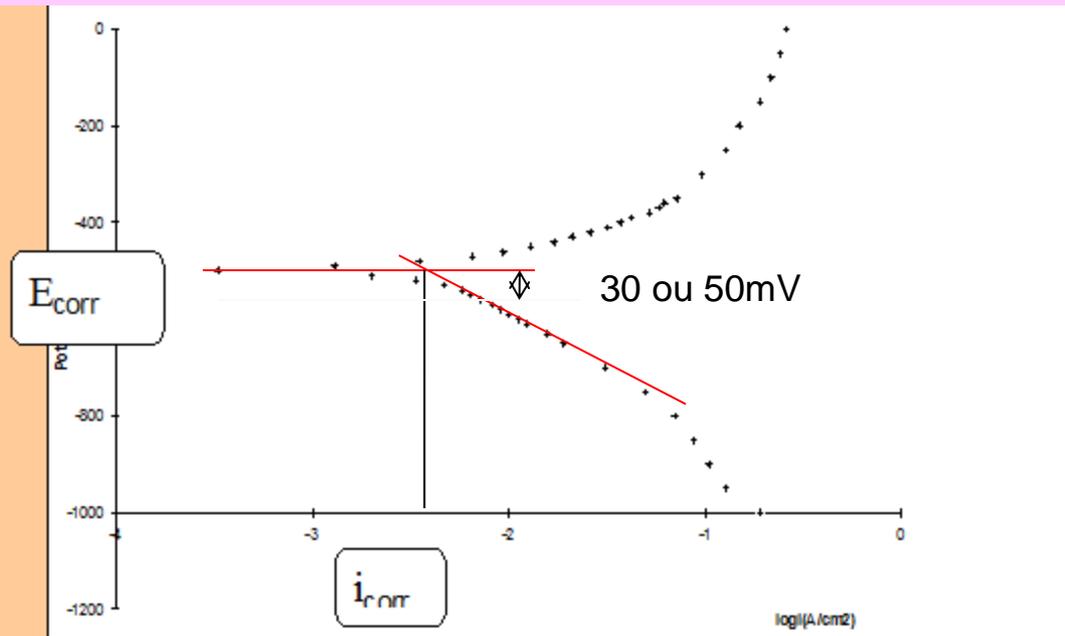
# Medida da velocidade de corrosão

## *Determinação de $i_{corr}$*

- ensaios de perda de massa (Faraday)
- análise de íons metálicos em solução: espectrofotometria, absorção atômica (Faraday)
- evolução de  $H_2$  (medir volume) quando for o caso (Faraday)
- técnicas eletroquímicas de corrente contínua:
  - curvas de polarização potencioestáticas – extrapolação das retas de Tafel
  - curvas de polarização potenciodinâmicas (velocidade de varredura)
  - polarização linear

# Medida da velocidade de corrosão

## Medidas de $i_{\text{corr}}$ a partir de curvas de polarização



**Fig. 1 – Curvas potencioestáticas de polarização de ferro ARMCO em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M**

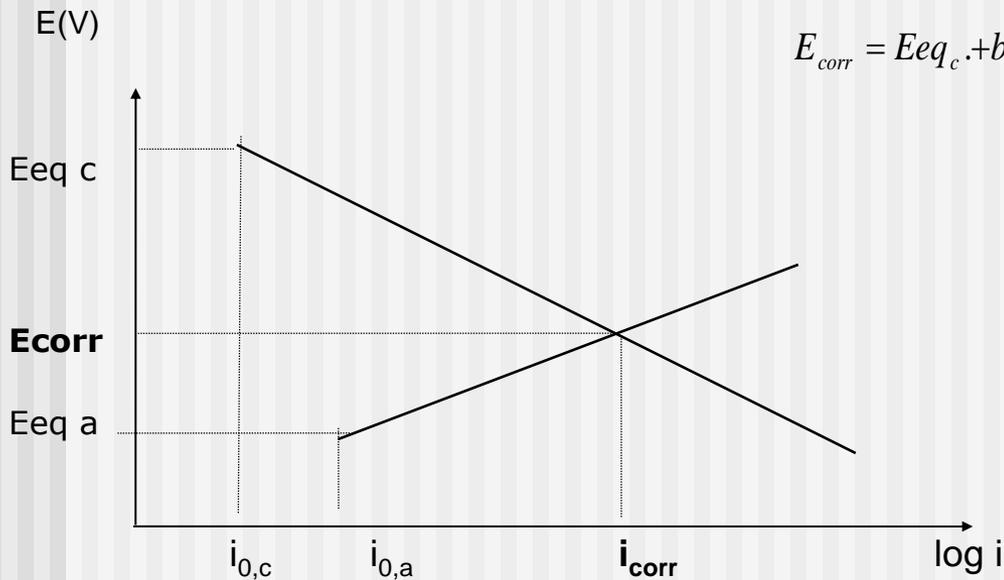
# Determinação de $i_{corr}$ ou $E_{corr}$

Para o **processo catódico de redução da espécie oxidante do meio**, tem-se:

$$E_{corr} = E_{eq_a} + b_a \log \frac{i_{corr}}{i_{0,a}}$$

Assim, para o **processo anódico de dissolução do metal** pode-se escrever:

$$E_{corr} = E_{eq_c} + b_c \log \frac{i_{corr}}{i_{0,c}}$$



Sistema de 2 equações e 2 incógnitas, fácil de resolver!

Figura 3 – Esquema de curvas de polarização indicando a densidade de corrente de corrosão,  $i_{corr}$  e o potencial de corrosão,  $E_{corr}$

# Medida da velocidade de corrosão

## A partir de curvas de polarização

### ***Vantagens***

- mede correntes de corrosão extremamente pequenas
- medida rápida
- sob condições ideais, precisão igual ou maior que de ensaios de perda de massa
- pode-se determinar (nunca medir)  $i_0$  do processo anódico e do processo catódico

### ***Desvantagens:***

- pode haver interferência por polarização de concentração e queda ôhmica
- só vale quando se tem um só processo de oxidação ou redução (é preciso desaerar soluções ácidas)
- erros para curvas não verdadeiras onde  $i_{\text{aplicado}}$  não é muito maior que  $i_{\text{oxidação}}$
- a região de Tafel deve se estender por pelo menos uma ordem de grandeza de corrente

---

# PASSIVAÇÃO

# Fenômeno de Passivação

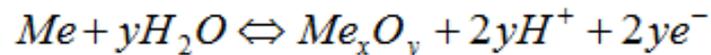
Metal num meio agressivo - podem ocorrer duas possibilidades:

a) dissolução do metal gerando cátions hidratados, em solução. No equilíbrio, tem-se:



$$E_{eq} = E^0_{Me^{+n}/Me} + \frac{0,059}{n} \cdot \log a_{Me^{+n}}$$

b) dissolução do metal gerando produtos de corrosão pouco solúveis, como óxidos, por exemplo. No equilíbrio, tem-se:



$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} - \frac{0,059}{2y} \cdot \log \frac{(a_{Me})^x \cdot (a_{H_2O})^{2y}}{(a_{H^+})^{2y} \cdot (a_{Me_xO_y})}$$

$a(Me_xO_y) = a(Me) = a(H_2O) = 1$  e portanto:

$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} + 2y \cdot \frac{0,059}{2y} \cdot \log a_{H^+}$$

$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} - 0,059 \cdot \log a_{H^+}$$

# Fenômeno de Passivação

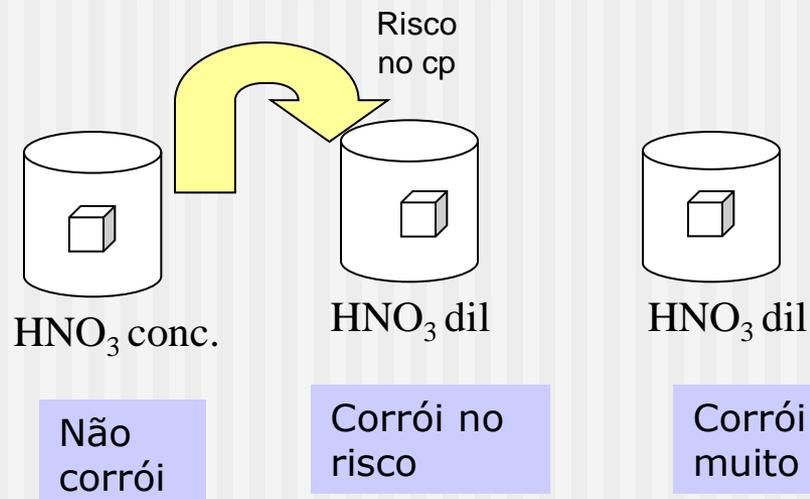
Tabela 2 - Classificação de metais e não-metais por ordem de nobreza termodinâmica

Metais nobres		Metais não-nobres	
1	Ouro	Ródio	1
2	Índio	Níquel	2
3	Platina	Tântalo	3
4	Ródio	Ouro	4
5	Rutênio	Índio	5
6	Paládio	Platina	6
7	Mercurio	Titânio	7
8	Prata	Paládio	8
9	Ósmio	Rutênio	9
10	Selênio	Ósmio	10
11	Telúrio	Mercurio	11
12	Potássio	Gálio	12
13	Cobre	Zinco	13
14	Tecnécio	Prata	14
15	Bismuto	Estanho	15
16	Antimônio	Cobre	16
17	Ársênio	Háfnio	17
18	Carbono	Berílio	18
19	Chumbo	Alumínio	19
20	Rênio	Índio	20
21	Níquel	Cromo	21
22	Cobalto	Selênio	22
23	Tálio	Tecnécio	23
24	Cádmio	Telúrio	24
25	Ferro	Bismuto	25
26	Estanho	Potássio	26
27	Molibdênio	Tungstênio	27
28	Tungstênio	Ferro	28
29	Germano	Níquel	29
30	Índio	Cobalto	30
31	Gálio	Antimônio	31
32	Zinco	Ársênio	32
33	Níquel	Carbono	33
34	Tântalo	Chumbo	34
35	Cromo	Rênio	35
36	Vanádio	Cádmio	36
37	Manganês	Zinco	37
38	Zinco	Molibdênio	38
39	Alumínio	Germano	39
40	Háfnio	Vanádio	40
41	Titânio	Magnésio	41
42	Berílio	Tálio	42
43	Magnésio	Manganês	43

Metais não-nobres  
A  
Nobreza Termodinâmica  
Imunidade

B  
Nobreza Prática  
Imunidade e Passivação

## 1843- Faraday demonstrou



Que o ferro se passivava em meio muito oxidante (ácido concentrado) e era fortemente atacado em ácido diluído

# Fenômeno de Passivação

## Características desejáveis do filme passivador

a) **Estabilidade termodinâmica** - deve ser estável numa longa faixa de potenciais, garantindo uma maior região de passividade para o metal

b) **Baixa solubilidade** – garantindo sua ação de barreira física protetora

c) **Espessura** - a espessura mínima pra garantir uma eficiente passivação varia muito de metal para metal.

Ex: Au, Pt, Ni ou Fe – monocamada de óxido

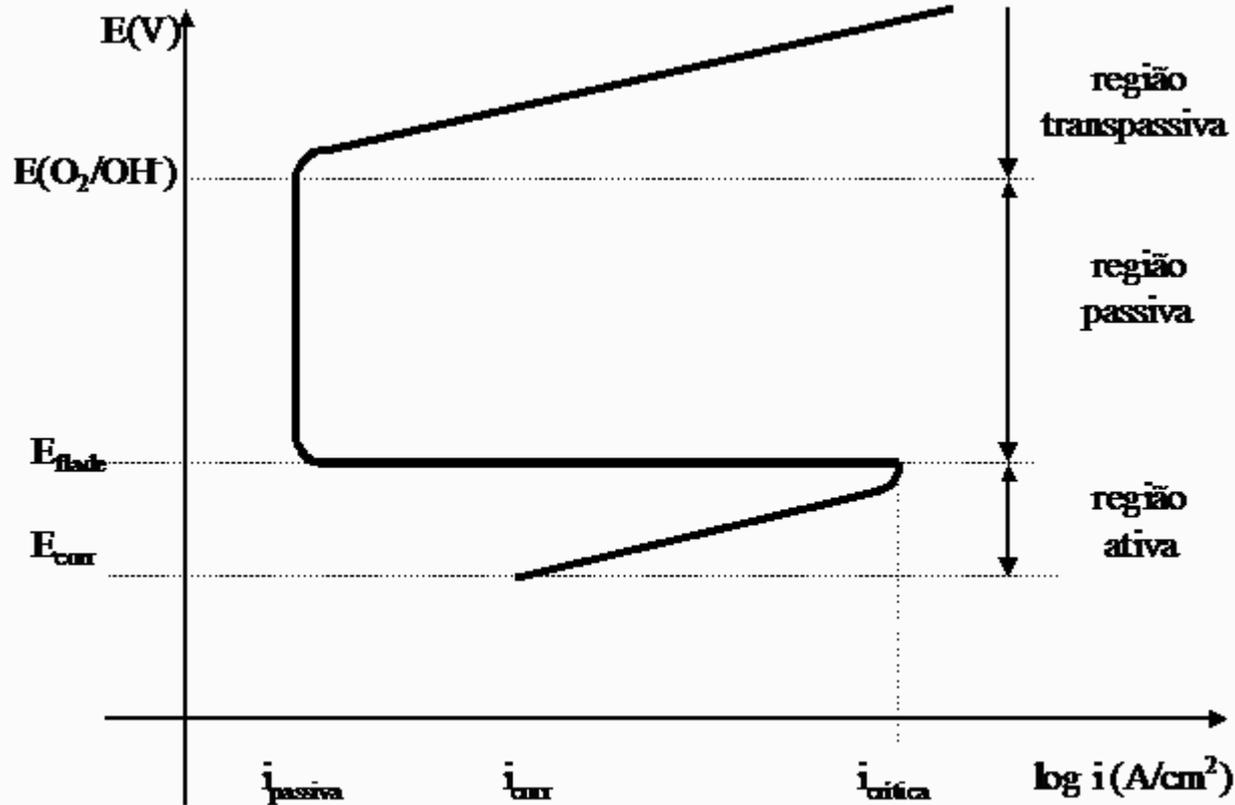
Cu e Ag – quatro camadas de óxido  
em solução alcalina

Pb – camada visível branca, em sol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

d) **Aderência** – deve ser elevada pois é a propriedade fundamental para a camada conferir proteção, estando solidária ao metal

# Fenômeno de Passivação

Curva de polarização anódica do metal que pode se passivar num meio



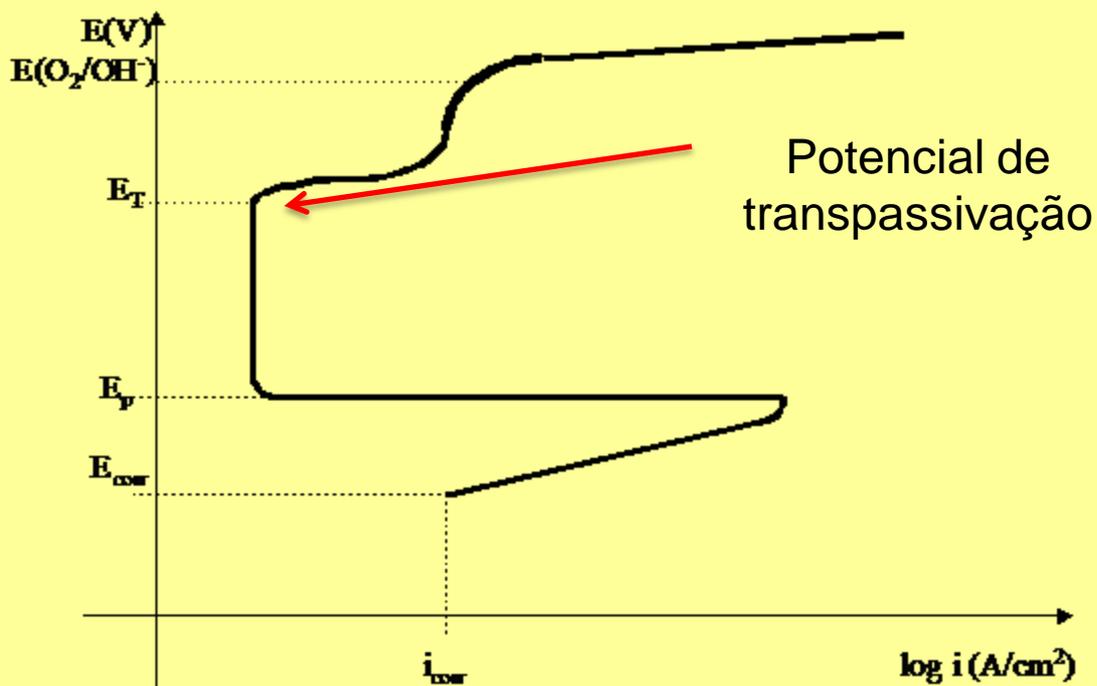
Corrente passiva é constante porque: campo elétrico é constante

$$E = \frac{V}{d} = cte.$$

e se  $V$  aumenta,  $d$  aumenta

# Fenômeno de Passivação

Curva de polarização mostrando transpassivação – destruição da camada passiva em elevados potenciais ou desprendimento de  $O_2$



O potencial em que há transição passivo-ativo é chamado de potencial de transpassivação e a região de potenciais acima desse é chamada de região transpassiva.

# Fenômeno de Passivação

## Teorias para a formação dos filmes passivos finos

1) **Teoria de formação de um filme de óxido ou produtos de corrosão** –  
Esse filme tem uma espessura de várias camadas moleculares (equivalente a uma cela unitária) e é encarado como uma fase de óxidos (tridimensional). Quanto mais perfeita a estrutura do óxido e menor o número de defeitos ou trincas dessa camada, melhores qualidades do filme em relação à proteção oferecida. A validade dessa teoria é provada pelo fato de que para vários metais como o cobre, chumbo, prata e platina, os potenciais de passivação estão próximos dos valores de potencial de eletrodo metal/óxido. Os dados analíticos de difração eletrônica, XPS e investigação óptica confirmam a existência do filme

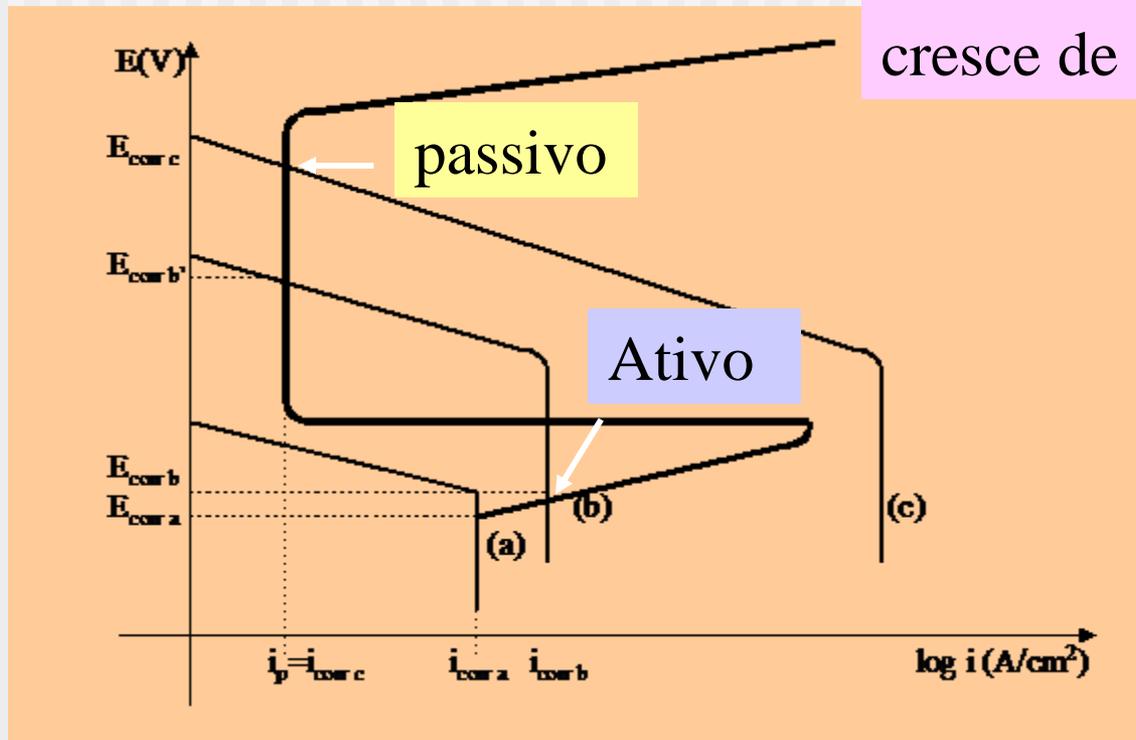
### 2) **Teoria da adsorção**

O filme passivo é uma camada monomolecular (bidimensional), quimicamente adsorvida, de oxigênio ou outra espécie passivante (inibidores). As espécies passivantes desalojam moléculas de água ou íons OH<sup>-</sup> necessários para a dissolução anódica (solvatação), retardando o processo corrosivo.

# Fenômeno de Passivação

Influência do poder oxidante do meio

A concentração cresce de a) para c)

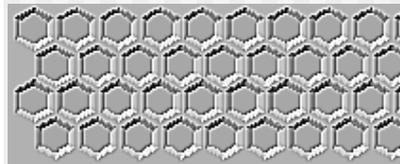
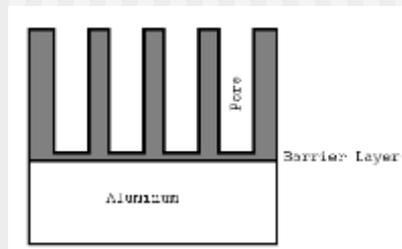


# Fenômeno de Passivação

## Outras formas de se obter passivação de metais e ligas

a) **Uso de inibidores de corrosão:** chamados de inibidores anódicos, que são substâncias fortemente oxidantes como cromatos, nitritos e molibdatos que passivam o metal a ser protegido, isto é, levam-no para potenciais dentro da região passiva.

b) **Anodização:** tratamento de superfície que promove o crescimento da película passiva naturalmente formada ao ar, através da imersão do metal em soluções oxidantes e imprimindo um potencial anódico (bastante positivo) na peça, fazendo-a funcionar como ânodo, numa cuba eletrolítica. Ex.: anodização de Al, aço inoxidável e Ti. Pode-se agregar cor ao anodizado, antes de sua selagem.



## Camada de anodização do Al



# Fenômeno de Passivação

**Tabela 4 - Potencial de Flade em pH=0**

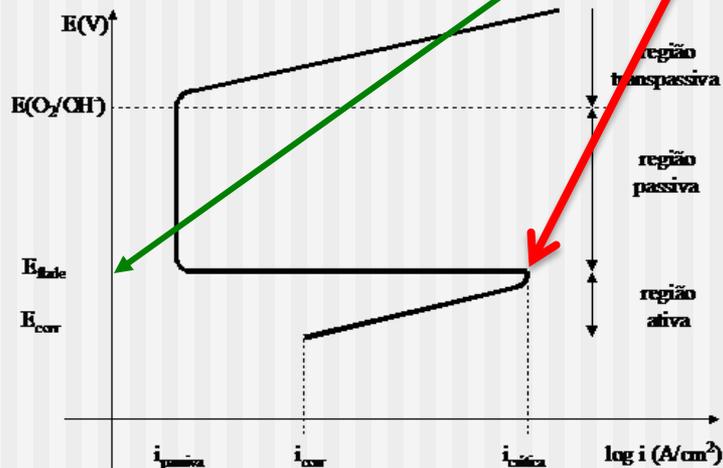
<i>Metal</i>	<i>Potencial de Flade</i>	<i>Observações</i>
<b>Au</b>	<b>+1,36</b>	$\approx \text{Au/Au}_2\text{O}_3$
<b>Pt</b>	<b>+0,87</b>	$= \text{Pt/PtO}$
<b>Fe</b>	<b>+0,58</b>	<b>0,62V acima de Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Ag</b>	<b>+0,40</b>	$= \text{Ag/Ag}_2\text{O}$
<b>Ni</b>	<b>+0,36</b>	<b>0,24V acima de Ni/NiO</b>
<b>Cr</b>	<b>-0,22</b>	<b>0,54V acima de Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Ti</b>	<b>-0,24</b>	<b>0,94V acima de Ti/TiO<sub>2</sub></b>

# Fenômeno de Passivação

**Tabela 5- Valores de  $i_{critica}$  para passivação e potencial de Flade para liga Fe-Cr**

Composição % peso Cr	$i_{crit}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{flade}$ (V, ENH)
0	1000	+0,58
2,8	360	+0,58
6,7	340	+0,35
14	19	-0,03
16	12	-0,02
18 Cr-8 Ni	2	-0,10

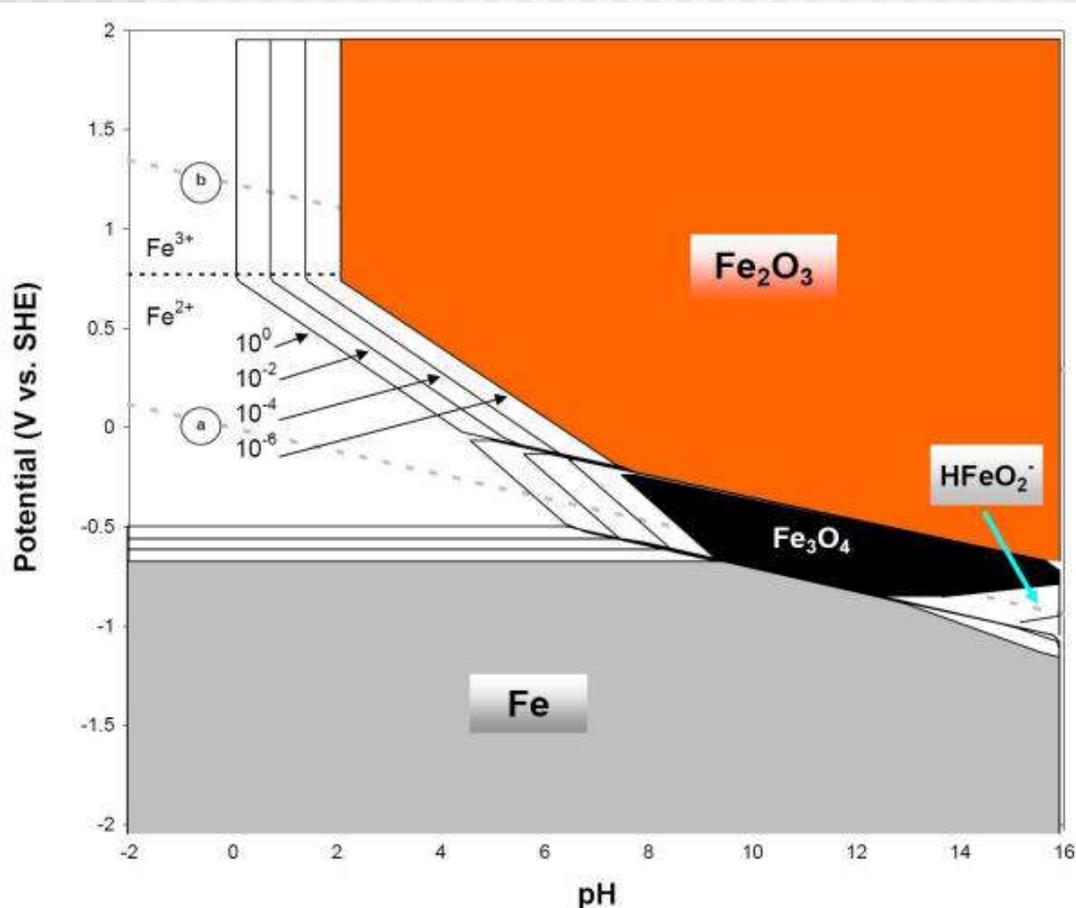
**Figura 8 - Curva de Polarização Anódica**



---

# DIAGRAMAS DE POURBAIX

# Diagramas de Pourbaix

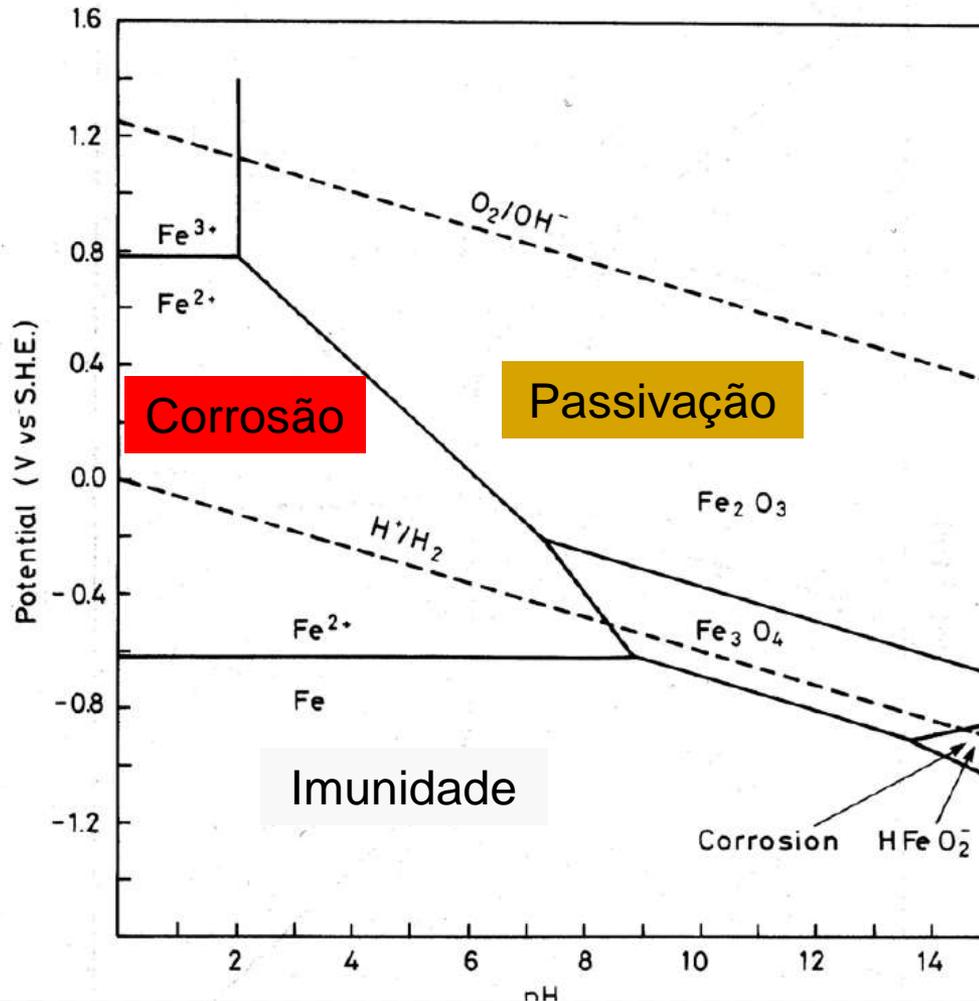


Para ferro em água contendo várias concentrações de Fe<sup>+2</sup>

São diagramas constituídos de **linhas verticais** que representam o equilíbrio de reações químicas (equilíbrios de solubilidade que só dependem do pH)

Também são constituídos de **linhas horizontais** que representam equilíbrios eletroquímicos (equilíbrios que só dependem do potencial do metal) e que são calculados pela equação de Nernst

# Diagramas de Pourbaix

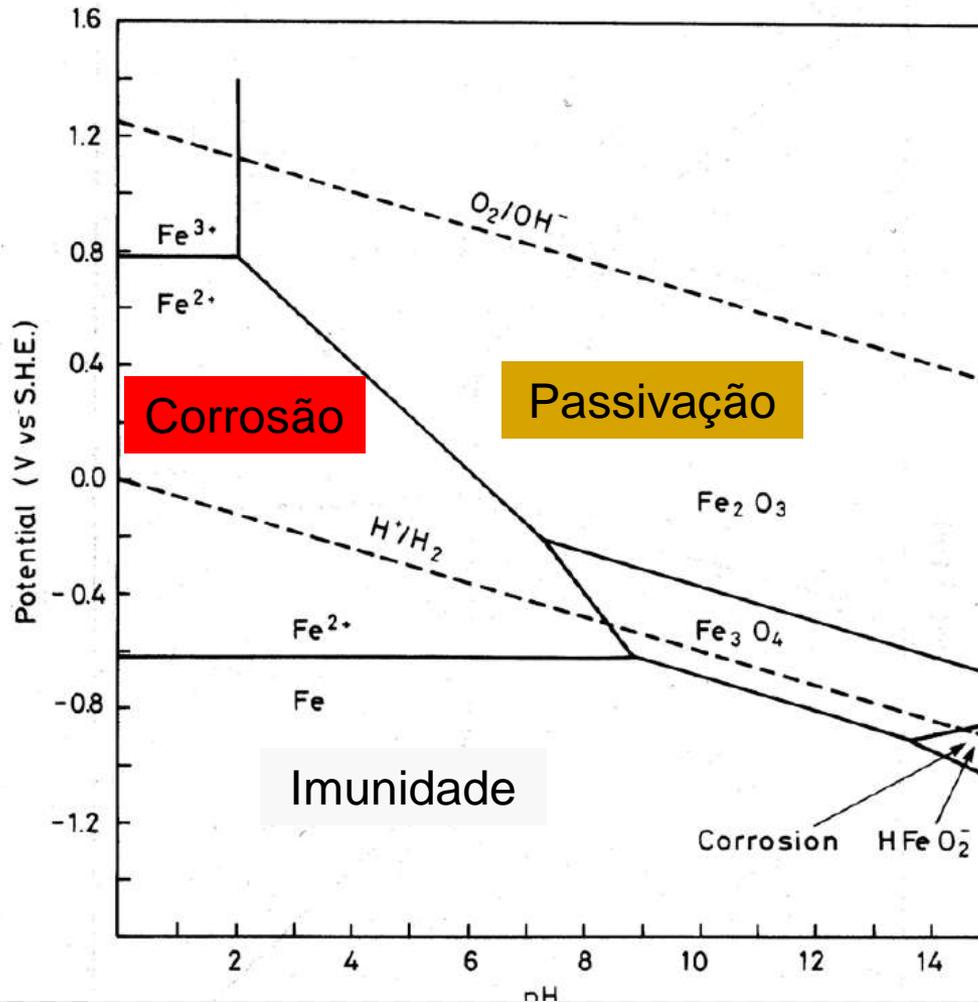


Para ferro em água contendo  $10^{-6}\text{M}$  de  $\text{Fe}^{2+}$

São diagramas constituídos de **linhas verticais** que representam o equilíbrio de reações químicas (equilíbrios de solubilidade que só dependem do pH)

Também são constituídos de **linhas horizontais** que representam equilíbrios eletroquímicos (equilíbrios que só dependem do potencial do metal) e que são calculados pela equação de Nernst

# Diagramas de Pourbaix



Para ferro em água contendo  $10^{-6}$  M de  $\text{Fe}^{2+}$

São diagramas constituídos de **linhas inclinadas** que representam equilíbrios de reações químicas e eletroquímicas (equilíbrios de que dependem do pH e do potencial do metal)

O traçado e o encontro de linhas de equilíbrio determinam **alguns domínios** onde algumas espécies são termodinamicamente estáveis.

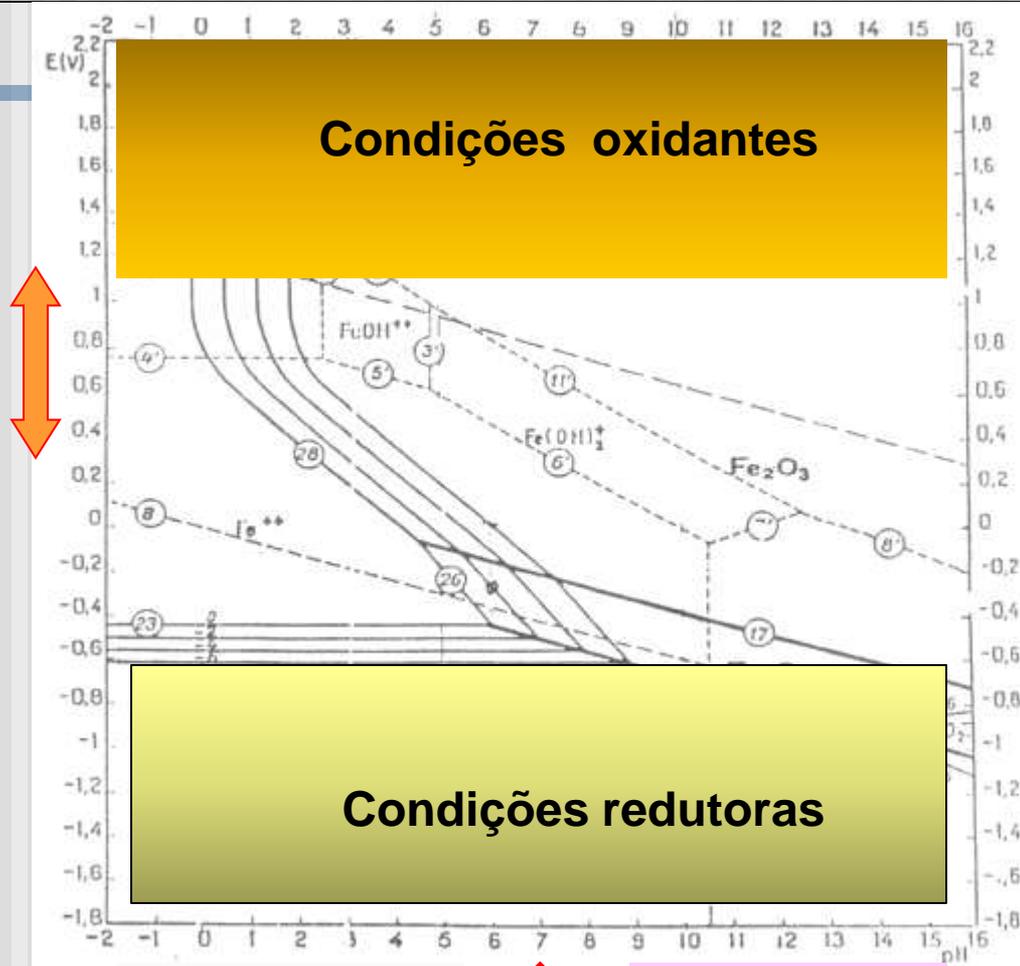
Estado metálico estável – domínio de imunidade

**Espécies iônicas do metal estáveis - domínio de corrosão**

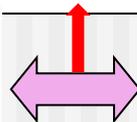
**Compostos insolúveis do metal – possível domínio de passivação**

# Diagramas de Pourbaix

Figura 14 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C

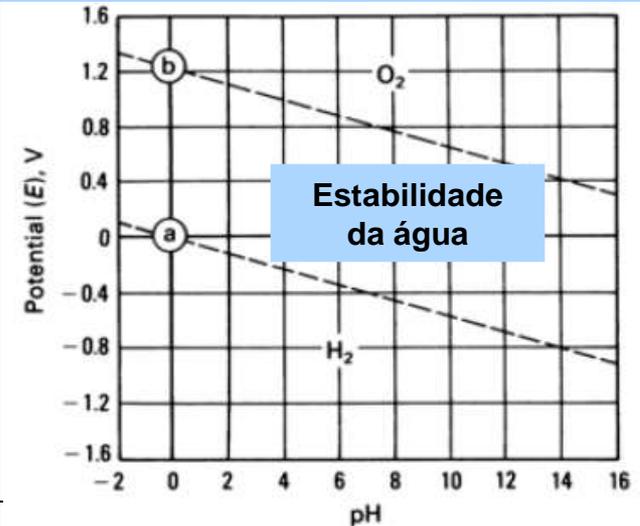


Condições  
ácidas



Condições  
alcalinas

O diagrama completo para várias concentrações das espécies iônicas:  $10^0\text{M}$ ,  $10^{-2}\text{M}$ ,  $10^{-4}\text{M}$  e  $10^{-6}\text{M}$ . Aparecem várias linhas paralelas.



## Diagramas de Pourbaix

para se chegar na linha horizontal nº23. Essa linha representa o equilíbrio:



O potencial de equilíbrio é dado pela equação de Nernst:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{a_{Fe}}{a_{Fe^{2+}}}$$

*como  $a(Fe)=1$ , então:*

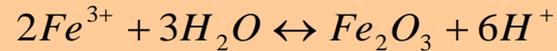
$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 + 0,0295 \cdot \log a_{Fe^{2+}} \text{ (V)}$$

Assim esse equilíbrio independe do pH e apenas do potencial que variará com diferentes  $a_{Fe^{2+}}$ . Para  $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}M$ :

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 + 0,0295 \cdot (-6) = -0,440 - 0,177 = -0,617V$$

# Diagramas de Pourbaix

No diagrama para ferro-água, a linha vertical nº20 representa o equilíbrio químico abaixo:



Sua constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Fe^{3+}})^2} \cdot \frac{(a_{Fe_2O_3})}{(a_{H_2O})^3} \text{ e como } a(H_2O) = a(Fe_2O_3) = 1, \text{ então:}$$

$$K = \frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Fe^{3+}})^2}$$

$$e - \log a_{H^+} = pH$$

$$\log K = 6 \cdot \log a_{H^+} - 2 \cdot \log a_{Fe^{3+}}$$

$$1,43 = -6 \cdot pH - 2 \log a_{Fe^{3+}}$$

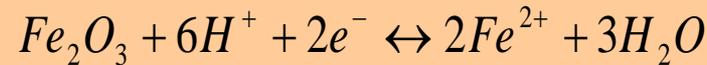
$$\text{fixando } [Fe^{3+}] = 10^{-6} M$$

$$pH = \frac{(-1,43 + 2 \cdot 6)}{6}$$

$$pH = 1,76$$

# Diagramas de Pourbaix

A linha inclinada nº28 representa o equilíbrio:



A constante de equilíbrio para essa reação é expressa por:

$$K = \frac{(a_{Fe^{2+}})^2 \cdot (a_{H_2O})^3}{(a_{H^+})^6} \text{ e como } a(H_2O) = a(Fe_2O_3) = 1, \text{ então:}$$

$$K = \frac{(a_{Fe^{2+}})^2}{(a_{H^+})^6}$$

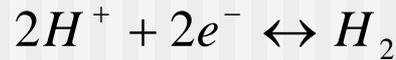
$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = E^0_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log K = E^0_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{(a_{Fe^{2+}})^2}{(a_{H^+})^6}$$

$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = +0,728 - \frac{2 \cdot 0,059}{2} \log a_{Fe^{2+}} + \frac{6 \cdot 0,059}{2} \log a_{H^+}$$

$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = +0,728 - 0,059 \log a_{Fe^{2+}} - 0,177 \text{ pH}$$

# Diagramas de Pourbaix

A linha (a) representa o equilíbrio:



$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{pH_2}{(a_{H^+})^2}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0,0 - 0,0295 \log pH_2 - 0,0590 pH$$

**Abaixo da linha a) pode ocorrer desprendimento de H<sub>2</sub>**

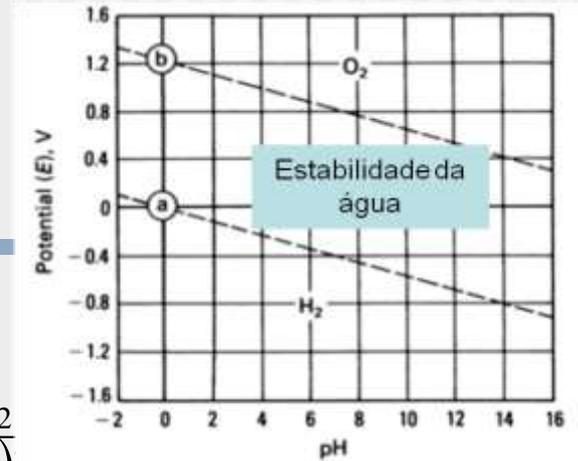
A linha (b) representa o equilíbrio:

**Acima da linha b) pode ocorrer desprendimento de O<sub>2</sub>**



$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{0,059}{4} \log \frac{(a_{H_2O})^2}{pO_2 \cdot (a_{H^+})^4} = 1,228 + \frac{0,059}{4} \log pO_2 + \frac{4 \cdot 0,059}{4} \log a_{H^+}$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1,228 - 0,059 pH + 0,0147 \log pO_2$$



# Diagrama de Pourbaix de cromo em água

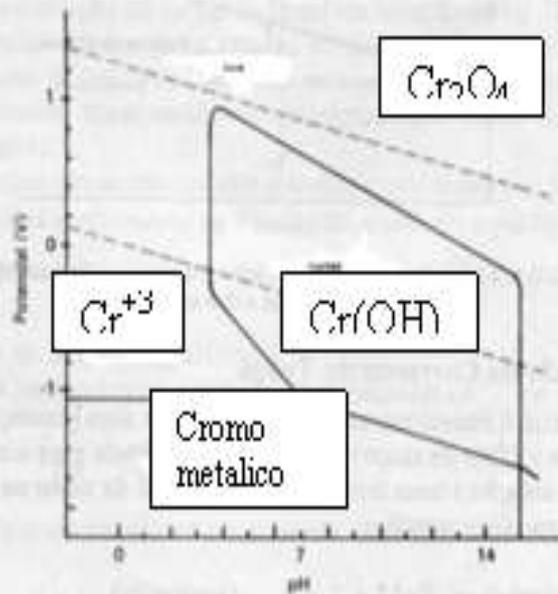


FIGURA 2.10. Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema cromo-água



FIGURA 2.10. Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema cromo-água.

**O cromo apresenta boa faixa de passividade, mas não resiste a meios muito ácidos ou muito básicos.**

# Diagramas de Pourbaix para diferentes metais

