MECANISMOS DE CORROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS

APOSTILA PARA A DISCIPLINA **PMT 2507**

2ª. Parte

Neusa Alonso-Falleiros

Mar/2008

Diagramas de Pourbaix

A representação gráfica do potencial reversível em função do pH é chamada de *diagrama potencial-pH ou diagrama de Pourbaix*. Para traçar tais diagramas é necessário fixar a concentração das espécies dissolvidas.

A Figura 1 apresenta o diagrama de Pourbaix para o zinco.

Os números (ao lado de cada linha) correspondem ao logarítmo decimal das diferentes concentrações das espécies dissolvidas, por exemplo, 10^{-2}, 10^{-4} mol/L. Neste caso, o diagrama mostra os valores limites onde são formados o hidróxido de zinco, o Zn^{+2} e os íons zincatos $HZnO_2^{-1}$ e ZnO_2^{-2}. Para altos potenciais, ZnO_2 pode ser formado, no entanto, como os dados termodinâmicos disponíveis apresentam incertezas, seus limites não estão apresentados no diagrama. As linhas tracejadas indicam o domínio termodinâmico de estabilidade da água.

Os diagramas de Pourbaix são muito usados em corrosão porque permitem que se identifique as espécies predominantes no equilíbrio para um dado potencial e pH. Por outro lado, sendo baseados em dados termodinâmicos, eles não fornecem qualquer informação sobre a velocidade das reações de corrosão.

Construção do Diagrama de Pourbaix

O diagrama de Pourbaix é a representação gráfica dos *equilíbrios* das espécies que reagem com a água em função do pH e do potencial de eletrodo. Por isso, sua construção depende apenas do estudo do equilíbrio das reações.

As reações podem ser separadas em dois grupos, em função de sua dependência, ou não, do potencial elétrico.

Quando a reação não depende do potencial elétrico, o estudo do equilíbrio é feito através da expressão $\Delta G^o = -RT.ln\ K$; e, quando depende, através da Equação de Nernst.

Exemplos dos dois casos estão apresentados a seguir. Quando for o caso, os dados se referem à Figura 1.

<u>Reações que não dependem do Potencial Elétrico</u>

São aquelas que não apresentam elétrons entre seus reagentes e produtos. Tais reações são representadas no Diagrama de Pourbaix, como uma linha vertical definida pelo pH

e pela concentração iônica. Por exemplo: seja a reação entre o Zn^{+2} e a água, gerando $ZnO_{hidratado}$[1]

Equação 1 $\mathbf{Zn^{+2} + H_2O = ZnO + 2H^+}$

o equilíbrio entre o $\mathbf{Zn^{+2}}$ e o **ZnO** é dado por $\Delta G^o = -RT.ln\ K$ desta equação. O resultado disto é a expressão:

Equação 2 $\mathbf{\log(Zn^{+2}) = 10{,}96 - 2pH}$

para o hidróxido de zinco ε-$Zn(OH)_2$, branco, ortorrômbico (equação *6. a*, POURBAIX, p. 408).

Desse modo tem-se as linhas indicadas na Figura 1 como ***6*** , para concentrações de 10^0 M de Zn^{+2}, 10^{-2} M, 10^{-4} M, 10^{-6} M.

<u>Reações que dependem do Potencial Elétrico</u>

São aquelas que apresentam elétrons entre seus reagentes ou produtos. Por exemplo, as linhas ***9*** da Figura 1 são para a reação:

Equação 3 $\mathbf{Zn = Zn^{+2} + 2e}$

Neste caso, basta aplicar a Equação de Nernst, que fornece:

Equação 4 $\mathbf{E = -0{,}763 + 0{,}0295\ \mathit{log}\ (Zn^{+2})}$

Como neste caso o potencial depende apenas da concentração do íon Zn^{+2}, tem-se uma linha horizontal na Figura 1, cuja altura depende apenas da concentração de Zn^{+2}. No caso das linhas ***5***, ***10*** e ***11***, a Equação de Nernst origina uma expressão para o potencial que é dependente da concentração do íon e do pH, daí a origem de sua inclinação (vide as equações em Pourbaix, p.408).

---

[1] $ZnO_{hidratado}$ resulta em ε-$Zn(OH)_2$ ou $Zn(OH)_{2,amorfo}$ (ver Pourbaix , p.407).

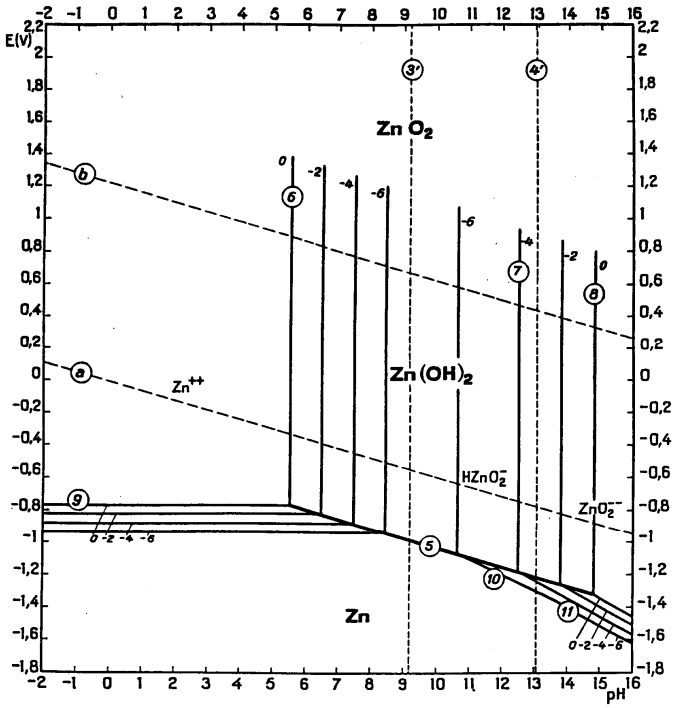

Figura 1. Diagrama de equilíbrio Potencial-pH para o sistema zinco-água, a 25°C, considerando ε-$Zn(OH)_2$. Para esclarecimento completo das indicações apresentadas nesta figura consulte a referência POURBAIX, M. <u>Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions</u>. Houston : NACE, 2. ed., 1974.

<u>Exercícios</u>

O Diagrama de Pourbaix para o Ti pode ser construído de duas formas: considerando a passivação do Ti pela formação de óxido anidro TiO_2 (rutilo) ou assumindo a passivação do Ti pela formação de óxido hidratado $TiO_2.H_2O$, (vide figuras anexas). A partir destes diagramas responda:

1. Você aconselharia o uso de Ti em meio ácido? Discuta.

2. Sabendo que $E°_{Ti+2/Ti}$ = -1,630 V_{EH}, determine a equação que representa o grupo de linhas número 17.

3. Considerando os Diagramas de Pourbaix, como é o comportamento à corrosão esperado para uma liga Ti-Nb, comparativamente ao Ti puro.

Para o Diagrama de Pourbaix do Al:

4. Determine a equação da linha 2 do diagrama (considerando a formação de hidrargilita, o potencial de equilíbrio padrão vale: $E°_{Al+3/Al}$ = -1,550 V_{EH}).

5. Discuta a variação da resistência à corrosão em função do pH.

6. Faça um Diagrama de Pourbaix simplificado para o Al. O Al corrói em soluções ácidas ou básicas?

Considere os Diagramas de Pourbaix do Al e do Cu:

7. Esquematize os Diagramas de Pourbaix simplificados para o Al e para o Cu.

8. Comente o comportamento do Cu numa solução com pH na faixa aproximada de 5,5 a 6,5.

9. Qual o comportamento esperado para uma liga Cu-Al nas mesmas condições?