

## DOMÍNIOS DE PREDOMINÂNCIA ESTÁVEL DOS CONSTITUINTES DOS SISTEMAS QUÍMICOS ENVOLVENDO SOLUÇÕES AQUOSAS

POR ISABEL MARIA MELEÇAS GAGO

Eng. Quím.-Industrial (I. S. T.)  
(Assistente do I.S.T.)E PELOS ALUNOS DO 6.º ANO DO CURSO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA

Os diagramas E — pH constituem uma base importante para a previsão do comportamento químico dos constituintes dum dado sistema, perante determinadas condições.

Porém uma objecção se lhes opõe, visando a sua generalidade restrita: pensa-se, se o trabalho um tanto árduo, que o seu cálculo e a sua construção implicam, não será infrutífero ou pouco rendoso pois dele apenas resultam indicações prováveis. De facto, os diagramas E — pH, como todos os métodos que se apoiam apenas sobre Estática Química não poderão nunca informar de modo completo as condições reais duma evolução química nem tão pouco traduzir o comportamento daqueles factores, como por exemplo os de natureza catalítica, cuja influência sobre a velocidade das reacções, se manifesta na maioria das vezes, de forma imprevisível.

Contudo, embora constituindo sòmente uma primeira aproximação do problema, a sua utilidade e portanto o seu interesse não deixa de ser grande, não só porque em certo número de casos podem mesmo fornecer indicações reais como porque constituem quase sempre uma primeira directriz, ou seja, uma orientação segura para resolver o problema. Demonstram-no o número já relativamente elevado de publicações e em especial a do Atlas Geral dos diagramas (1) correspondentes aos equilíbrios electroquímicos dos sistemas constituídos por cada um dos elementos do quadro periódico e pela água, publicação esta iniciada e dirigida por Marcel Pourbaix, a quem se devem a estruturação do método e os primeiros traçados destes diagramas, quando da publicação da sua tese (2) feita em 1945.

Pourbaix e outros autores têm ainda estabelecido diagramas mais completos do que aqueles, mas que não figuram no Atlas recentemente publicado, e nos quais participam, além dos iões da água outros iões complexantes como o  $CN^-$  ou precipitantes como o  $CO_3^{=}$  etc.

Sob o ponto de vista corrosionístico apresentam especial interesse os diagramas em que intervêm os aniões do ácido carbónico, assim como ele próprio; portanto os diagramas

do tipo  $M - CO_2 - OH_2$  podem ser considerados como muito importantes. O presente estudo diz respeito a este último caso e visa a divulgação dos diagramas deste tipo mas, análogo ao que já se fez numa anterior publicação (3) semelhante a esta, o que se procura aqui essencialmente é mostrar como podem ser adaptadas, aos diversos casos reais, algumas das informações por ele fornecidas. Trata-se além disto também, dum estudo de carácter didáctico.

Porque se encontram descritos em diversos trabalhos (1) (2) (3) os métodos de cálculo e do traçado dum diagrama E — pH afigura-se-nos desnecessário repetir os respectivos pormenores.

Há apenas a notar que nos diagramas ternários tem de se atender a um novo parâmetro o qual, no caso presente, é a concentração de  $CO_2$  cuja variação não é susceptível de ter um novo eixo coordenado num plano E — pH visto se tratar agora de quatro variáveis. Isto obriga portanto a que se tracem tantos diagramas individuais quantos forem os valores das concentrações a considerar, fixando em cada um deles ou a concentração do ião metálico ou a concentração do  $CO_2$ .

Nós optamos por fixar esta última.

## 1 — O Sistema $CO_2 - OH_2$

Embora se trate de relações extremamente simples convém considerar primeiro com mais pormenor certos aspectos dos equilíbrios do tipo ácido-base, envolvendo apenas formas dissolvidas bem como os equilíbrios heterogéneos em que podem estar presentes três fases: sólida, líquida e gasosa e um constituinte dissolvido pelo menos, além dos hidrogeniões.

No primeiro caso, representando a forma mais alcalina por A, a qual irá funcionar como aceitante de protões, pode-se traduzir um equilíbrio ácido-base pela equação:



com

$$\log \frac{(A)^a}{(D)^a} = \log K - m p H \quad (1-2)$$

onde K representa a constante de dissociação da forma ácida D.

Se se tratar dum equilíbrio heterogéneo a expressão anterior modifica-se facilmente. Assim no caso dum equilíbrio entre uma fase líquida em que a forma dissolvida A resulta dum gás D em contacto com aquela, e possuindo carácter de anidrido pode-se escrever:

$$\log (A) = \left( \frac{1}{a} \log K \right) - \frac{m}{a} p H + \frac{1}{a} \log p_D \quad (1-3)$$

expressão que é ainda verdadeira no caso de estar também presente uma forma sólida.

Quer dizer (1-2) e (1-3) traduzem analiticamente a influência do pH e da pressão dum gás solúvel sobre a concentração, ou proporção relativa das concentrações das formas dissolvidas ou ainda, quando uma fase sólida está presente, a

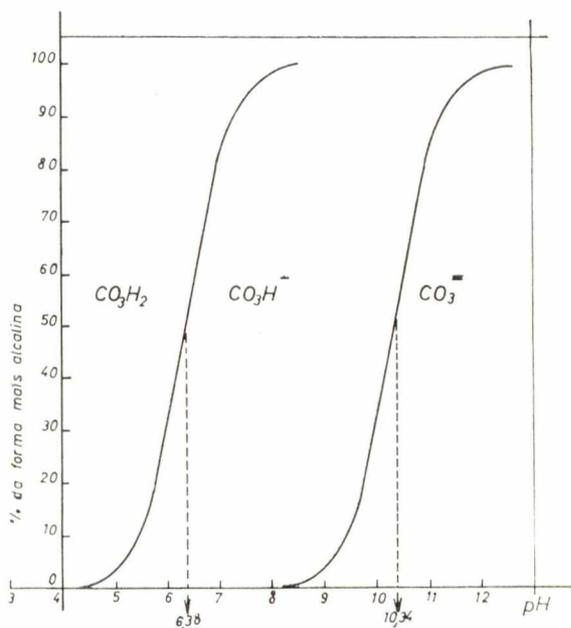


Fig. 1 — Representação gráfica da variação do pH com a % da forma alcalina dos equilíbrios traduzidos pelas equações (1-4) e (1-5)

influência da pressão do gás e do pH sobre a respectiva solubilidade.

No caso, que presentemente interessa, deste ser o  $CO_2$ , ter-se-á portanto, a 25 °C:



E por ser  $a = b = m = 1$ :

$$\log \frac{(\text{CO}_3\text{H})}{(\text{CO}_3\text{H}_2)} = -6,38 + \text{pH} \quad (1-4)$$

$$\log \frac{(\text{CO}_3^{=})}{(\text{CO}_3\text{H}^-)} = -10,34 + \text{pH} \quad (3-5)$$

Uma situação geral, ao longo de toda a escala do pH é melhor posta em evidência por meio de representações gráficas. Assim vê-se pelo gráfico da fig. 1, representativo das equações (1-4) e (1-5) que para concentrações de 50 % de qualquer das formas o pH da mistura é igual a pK, facto este bem conhecido; portanto as misturas equimolares de ácido carbónico e hidrogenocarbonato e tem o pH 6,38 e a mistura hidrogenocarbonato carbonato o pH 10,34.

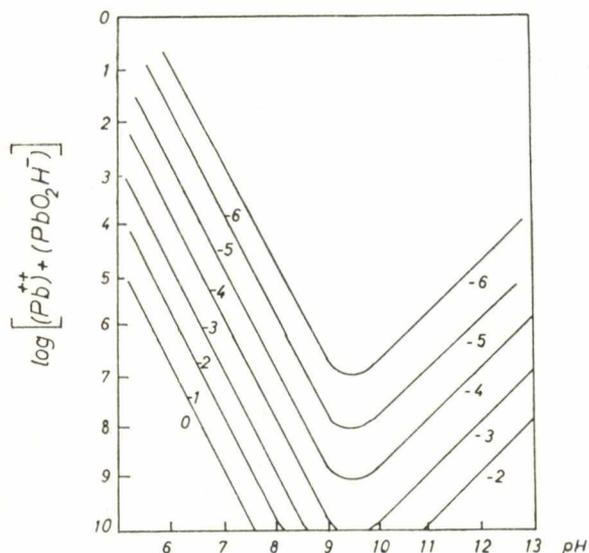


Fig. 2 — Curvas de solubilidade do  $\text{CO}_3\text{Pb}$  em função do pH, às pressões parciais do  $\text{CO}_2$  de  $10^0$  até  $10^{-6}$  (M. Pourbaix, P. Delahay, P. van Rysselberghe (9))

Se se quiser fazer esta representação num plano E—pH, os domínios de estabilidade de cada constituinte terão pois por fronteiras linhas paralelas ao eixo das tensões passando pelas

\*  $K_1$  e  $K_2$  constantes de dissociações das formas ácidos. Valores calculados a partir das energias úteis de formação do  $\text{CO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_3\text{H}^-$  e  $\text{CO}_3^{=}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

abscissas 6,38 e 10,34 as quais traduzem os equilíbrios entre formas com iguais concentrações.

Estas duas rectas estão figuradas nos diagramas do Fe e do Pb por linhas a ponteadas.

Quando intervém na reacção também uma forma sólida, à equação representativa do equilíbrio (1.3) poderá ainda ser aplicada e por se tratar de equilíbrios independentes da tensão, convirá usar gráficos log (A) em função de pH e de  $p_D$  onde A representa a concentração do ião metálico resultante da dissolução da forma sólida.

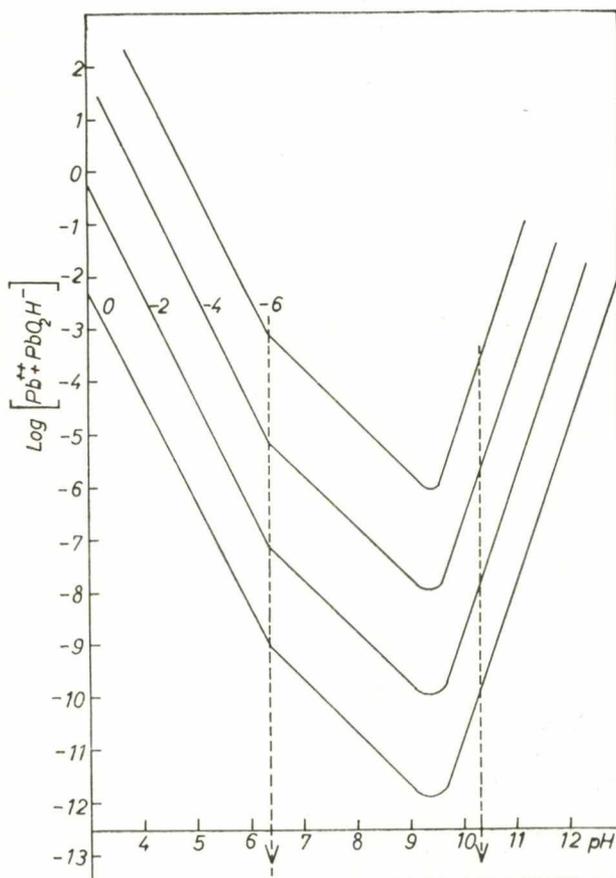


Fig. 3 — Curvas de solubilidade do  $\text{CO}_3\text{Pb}$  em função do pH considerando os valores de  $\log [(\text{CO}_3\text{H}_2) + (\text{CO}_3\text{H}^-) + (\text{CO}_3^{=})]$  iguais a  $10^0$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$

As curvas correspondentes traduzirão pois a solubilidade desta.

No caso de  $\text{CO}_2$ , como este origina por dissolução uma forma ionisável, poder-se-á também aplicar a equação (1-3) aos cada um dos equilíbrios de ionização, dentro da região do pH correspondente à estabilidade de cada uma destas.

Exemplificando de modo concreto com  $\text{CO}_3\text{Pb}$  podemos escrever:



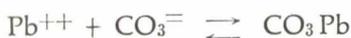
$$\log [\text{Pb}^{++}] = 5,31 - 2,00 \text{ pH} - \log p_{\text{CO}_2}$$



$$\log [\text{Pb}^{++}] = 3,76 - 2,00 \text{ pH} [\text{CO}_3\text{H}_2]$$



$$\log [\text{Pb}^{++}] = -2,66 - \text{pH} - \log [\text{CO}_3\text{H}]$$



$$\log [\text{Pb}^{++}] = -21,4 - \log [\text{CO}_3^-]$$

Nas figs. 2 e 3 estão representadas as solubilidades do  $\text{CO}_3\text{Pb}$  correspondentes, respectivamente aos dois casos mencionados.

\* \* \*

O modo como o sistema  $\text{CO}_2-\text{OH}_2$  modifica os sistemas  $\text{M}-\text{OH}_2$  é portanto tão simples que dispensa comentários. Os cálculos e os diagramas a seguir indicados demonstram facilmente aquela mútua influência. Porém, as conclusões a tirar devem ser feitas com reserva pois embora na maior parte das vezes resultem películas insolúveis, a sua protecção apenas será efectiva quando elas não sejam porosas. Mas este aspecto do problema não pode ser resolvido pelos diagramas.

## 2 - DIAGRAMA DO SISTEMA FERRO - ANIDRIDO CARBÓNICO - ÁGUA A 25 °C

POR JOEL WAHNON

JORGE LIBERMANN RIBEIRO

LUÍS TAVARES QUEIMADO

RUI PEREIRA VIANA

A extrema importância do ferro como metal levou-nos a estudar este diagrama e a intenção de o divulgar levou-nos a inclui-lo aqui embora soubéssemos que E. Deltombe e M. Pourbaix o tivessem já publicado em 1954 (4).

Tal como adiante se faz para o caso do chumbo, o nosso diagrama foi obtido partindo do sistema  $\text{Fe}-\text{OH}_2$ , que portanto aqui também incluímos, tendo para isso utilizado cálculos já previamente feitos. Embora este diagrama tenha já sido inúmeras vezes publicado em diversas revistas e alguns livros não nos parece demasiado reproduzi-lo de novo e discuti-lo também, dadas as indicações úteis que fornece.

Tal como é hábito corrente agruparam-se os diversos constituintes em dois grupos-tipo: o que

é constituído pelo metal e seus hidróxidos e o do metal e os seus óxidos. Quando o  $\text{CO}_2$  interfere há a considerar também o carbonato de ferro (II), como único constituinte cuja energia de formação se conhece. Este, como se vê na fig. 7 a 10, sobrepõem-se parcialmente aos domínios dos hidróxidos e dos óxidos.

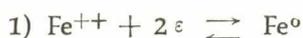
Traçamos, pois, quatro diagramas, dois correspondentes a cada grupo-tipo e a duas concentrações do  $\text{CO}_2$ , arbitrariamente escolhidas mas suficientemente afastadas  $10^0$  e  $10^{-4}$ , a fim de bem pôr em evidência a sua influência sobre o sistema  $\text{Fe}-\text{OH}_2$ . As linhas que neles figuram marcadas 0,-2,-4,-6 correspondem, como habitualmente, às concentrações dos iões metálicos e não às do  $\text{CO}_2$ .

## 2.1 – Dados termodinâmicos

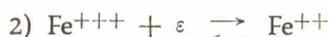
Fórmulas das espécies químicas	Energia útil de formação a 25°C em Kcal/mole ( $\Delta G^\circ_f$ )	Referências
<b>a) formas sólidas</b>		
Fe (s)	0,000	W. Latimer
(OH) <sub>2</sub> Fe	-115,57	»
(OH) <sub>3</sub> Fe	-166,0	»
O <sub>3</sub> Fe	-177,1	»
O <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub>	-242,4	N. B. S.
CO <sub>3</sub> Fe	-161,06	W. Latimer
<b>b) formas dissolvidas</b>		
H <sub>aq.</sub> <sup>+</sup>	0,000	W. Latimer ( )
OH <sub>aq.</sub> <sup>-</sup>	-37,595	»
OH <sub>2liq.</sub>	-56,69	»
Fe <sub>ap.</sub> <sup>+++</sup>	-20,3	»
Fe O <sub>2</sub> H <sub>aq.</sub> <sup>-</sup>	-2,53	»
Fe O <sub>2</sub> H <sub>aq.</sub> <sup>-</sup>	-90,63	»
Fe O <sub>4aq.</sub> <sup>-</sup>	-111,685	»
CO <sub>3aq.</sub> <sup>=</sup>	-126,22	»
CO <sub>3</sub> H <sub>aq.</sub> <sup>-</sup>	-140,31	»
CO <sub>3</sub> H <sub>2aq.</sub>	-149,00	»

## 2.2 – Equações químicas e equações E – pH

a) Equações referentes aos diagramas cujas formas sólidas se admitiu serem apenas o ferro metal, os hidróxidos e o carbonato.



$$E_1 = -0,44 + 0,0295 \log [\text{Fe}^{++}]$$



$$E_2 = 0,771 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$



$$E_3 = -0,047 - 0,059 \text{pH}$$



$$E_4 = 0,271 - 0,059 \text{pH}$$



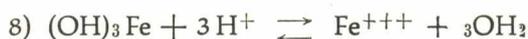
$$E_5 = 0,493 + 0,0295 \log [\text{Fe O}_2\text{H}^-] - 0,088 \text{pH}$$



$$E_6 = -0,809 - 0,059 \log [\text{Fe O}_2\text{H}^-]$$



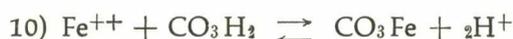
$$\text{pH}_7 = 18,3 + \log [\text{Fe O}_2\text{H}^-]$$



$$\text{pH}_8 = 1,61 - 0,333 \log [\text{Fe}^{+++}]$$



$$E_9 = 1,60 - 0,059 \log [\text{Fe}^{++}] - 0,177 \text{pH}$$



$$\text{pH}_{10} = 3,03 - 0,500 \log [\text{Fe}^{++}] - 0,500 \log [\text{CO}_3\text{H}]$$

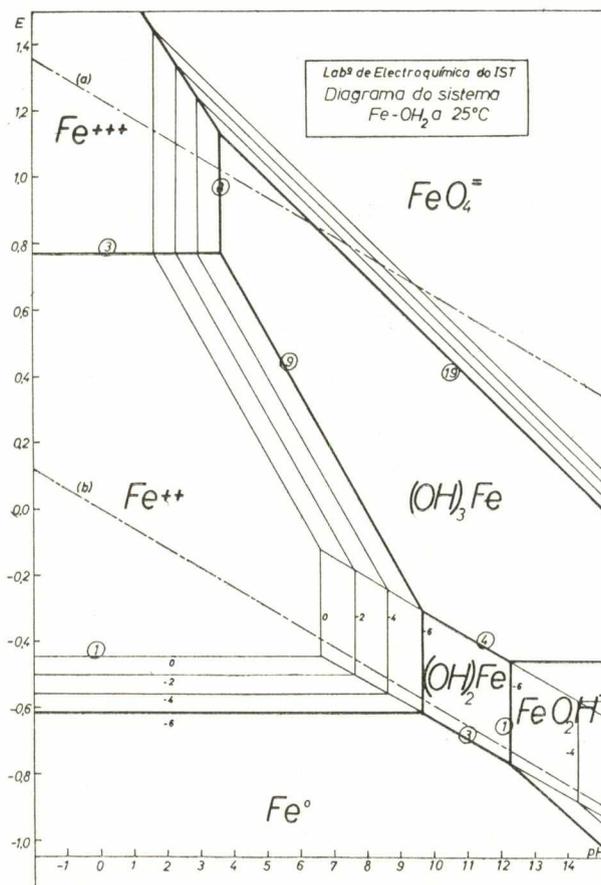


Fig. 4 – Diagrama do sistema Ferro-Água a 25°C. Consideradas como formas sólidas apenas o metal e os seus hidróxidos



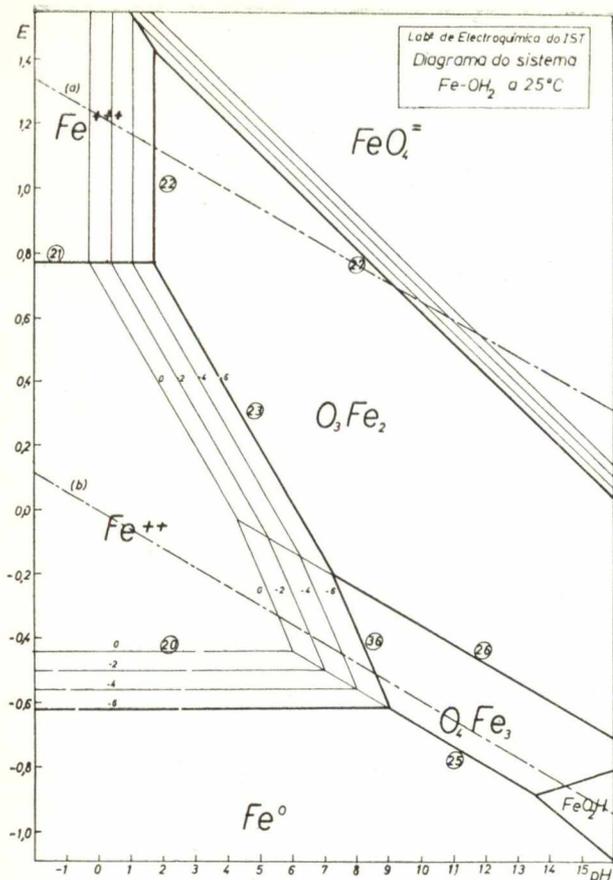


Fig. 7 — Diagrama do sistema Ferro-Água a 25° C. Consideradas como formas sólidas apenas o metal e os seus óxidos



$$E_{21} = 0,771 + 0,059 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$



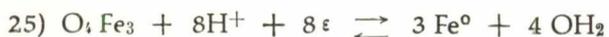
$$pH_{22} = -0,240 - 0,333 \log [Fe^{+++}]$$



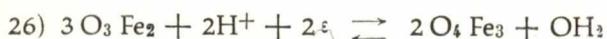
$$E_{23} = 0,728 - 0,059 \log [Fe^{++}] - 0,177 pH$$



$$E_{24} = 0,980 - 0,088 \log [Fe^{++}] - 0,236 pH$$



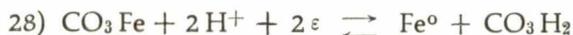
$$E_{25} = -0,085 - 0,059 pH$$



$$E_{26} = 0,221 - 0,059 pH$$



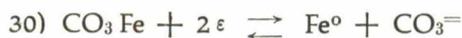
$$E_{27} = 1,714 + 0,0197 \log [Fe O_4^=] - 0,0985 pH$$



$$E_{28} = -0,262 + 0,0295 \log [CO_3 H_2] - 0,059 pH$$



$$E_{29} = -0,450 + 0,0205 \log [CO_3 H^-] - 0,0285 pH$$



$$E_{30} = -0,755 + 0,0295 \log [CO_3^=]$$



$$E_{31} = 1,920 + 0,0885 \log [CO_3^=] - 0,236 pH$$

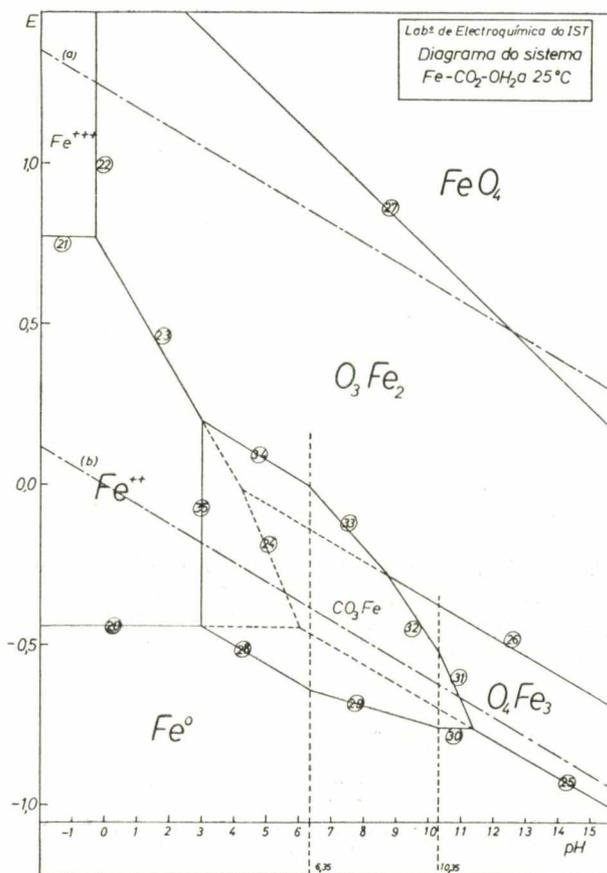
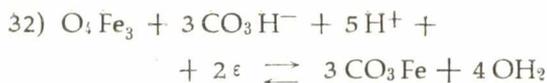
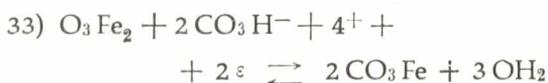


Fig. 8 — Diagrama do sistema Fe - CO<sub>2</sub> - OH<sub>2</sub> a 25° C. Considerou-se o CO<sub>2</sub> dissolvido sob as formas CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> H<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>=</sup> e em concentração molar. Formas sólidas: o metal, os seus óxidos e o carbonato



$$E_{32} = 1,010 + 0,0885 \log [\text{CO}_3\text{H}^-] - 0,148 \text{ pH}$$



$$E_{33} = 0,747 + 0,059 \log [\text{CO}_3\text{H}^-] - 0,118 \text{ pH}$$

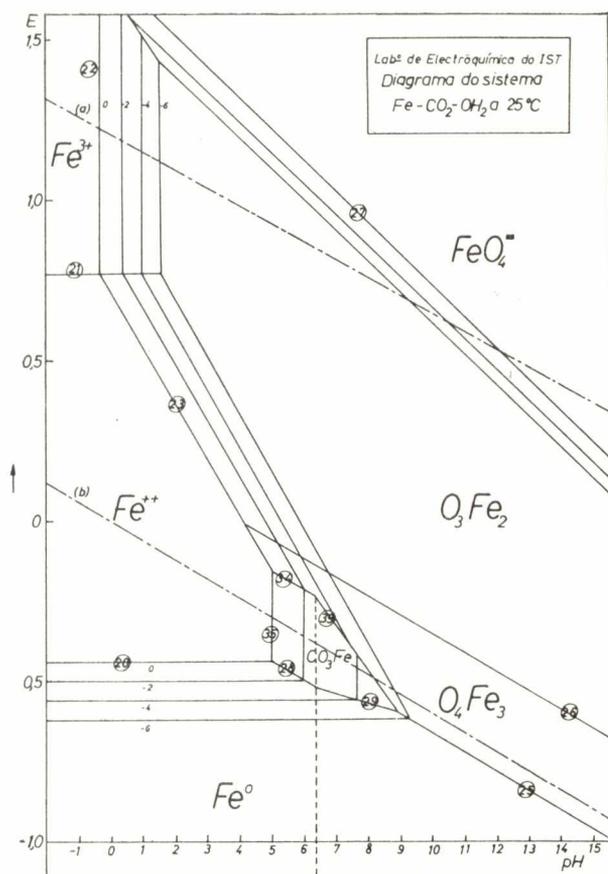
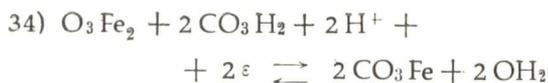


Fig. 9 — Diagrama do sistema Fe - CO<sub>2</sub> - OH<sub>2</sub> a 25° C. Considerou-se o CO<sub>2</sub> dissolvido sob as formas CO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub>= e em concentração 10<sup>-4</sup> M. Formas sólidas: o metal, os seus óxidos e o carbonato



$$E_{34} = 0,370 + 0,059 \log [\text{CO}_3\text{H}_2] - 0,059 \text{ pH}$$



$$\text{pH}_{35} = 3,02 - 0,500 \log \text{Fe}^{++} - 0,500 \log [\text{CO}_3\text{H}_2]$$

### 2.3. Os diagramas como base de interpretação das algumas propriedades do ferro

Sem a preocupação de qualquer sistematização escolhemos algumas propriedades do ferro que nos ocorreram e procuraremos mostrar como elas se enquadram dentro do esquema ideal dos diagramas e estes permitem prevêê-las de modo correcto. Daremos poucos exemplos a fim de não alongar em demasia este estudo.

#### 2.3.1 — Variação da tensão do ferro com o pH. Corrosão do ferro nas soluções ácidas

A simples observação de posição relativa das linhas (b), representativa da redução da água, e a do equilíbrio de ferro metálico com os seus iões, permitem afirmar dada a baixa sobretensão do hidrogénio sobre o ferro, que este quando imerso em soluções ácidas deverá apresentar uma *tensão mista*, situada portanto entre a sua tensão reversível e a dum electrodo de hidrogénio ao pH considerado. Quer dizer, a zona dos pH da região ácida é uma zona de *corrosão do ferro*.

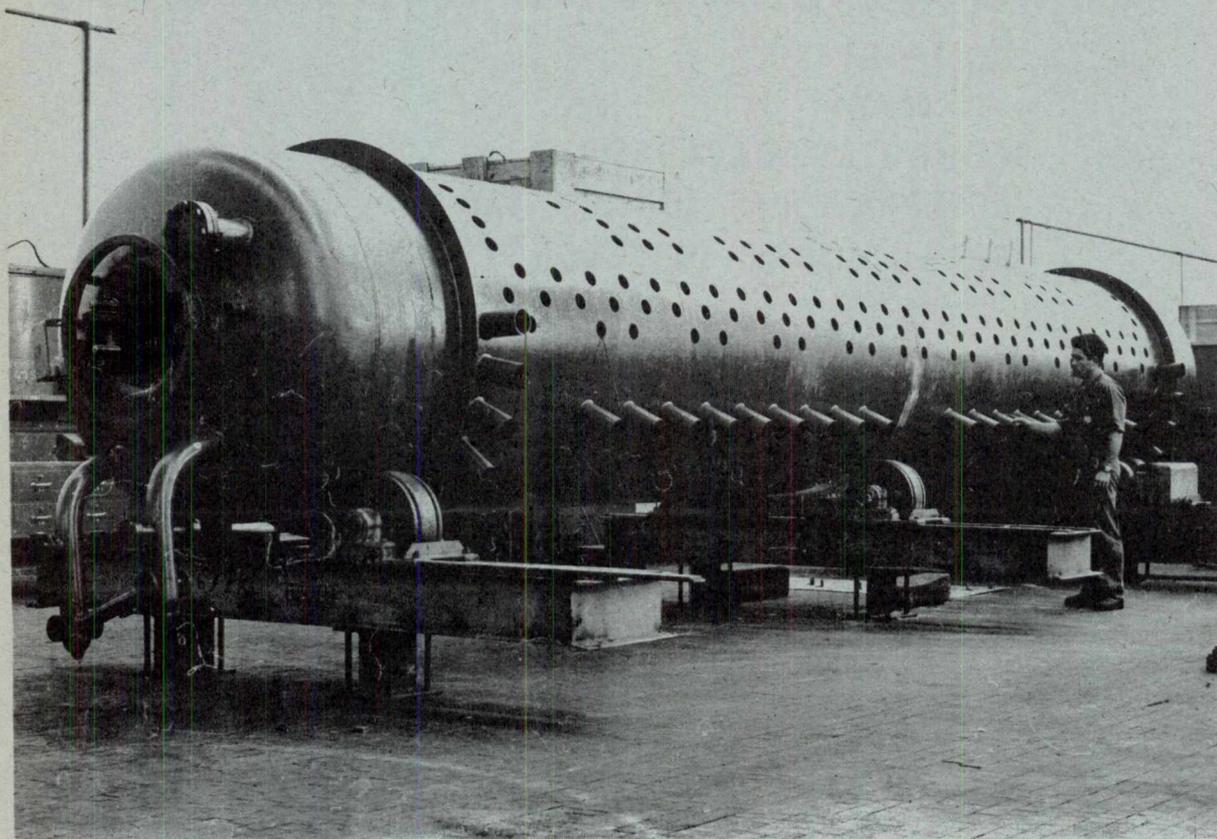
Admitindo que a sobretensão do hidrogénio seja independente do pH o diagrama obrigaria pois a que a variação  $\frac{dE}{dpH}$  da tensão de corrosão deva ser linear e representada por uma recta com o coeficiente angular negativo; somente quer o valor exacto deste, quer a posição da recta relativamente às outras duas, não podem ser previstos com exactidão.

Ora a experiência confirma que, no seu comportamento real, o ferro imerso em soluções ácidas, desarejadas, exhibe de facto uma tensão que segue uma lei de variação linear com o pH como o demonstraram as inúmeras medidas experimentais (5) realizadas durante a década 1924-34.

Todas essas experiências conduziram a variações rectilíneas, somente as inclinações das rectas obtidas variam bastante de autor para autor, facto que pode ser atribuído a deficiências experimentais ou à natureza das impurezas do metal.

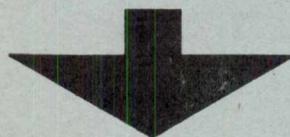
Mais recentemente uma experiência realizada por M. Stern (6) com extremos cuidados (soluções purificadas por pre-electrólise soluções desarejadas, etc.) conduziram aos resultados apresentados na fig. 10. Fica assim demonstrado que a tensão mista (tensão de corrosão) do ferro segue uma lei de variação com o pH muito vizinha da

# MAGUE



Um dos dois Barriletes de Caldeira ( $\varnothing$  1600 mm; 40 Kg / cm<sup>2</sup>; 7 5000 Kg / h.) fornecidos para a central térmica II de Lourenço Marques.

(Colaboração com Sulzer Frères)



PONTES ROLANTES	Projecto e fabrico
GUINDASTES	Projecto e fabrico
APAR. DE ELEVAÇÃO ESPECIAIS	Projecto e fabrico
TURBINAS HIDRÁULICAS	Fabrico segundo licença de A. C. M. de Vevey
TURBINAS A VAPOR	Fabrico segundo licença de Brown Boveri, Cie
EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS	

CONSTRUÇÕES METALOMECAICAS **MAGUE** S.A.R.L.

ALVERCA DO RIBATEJO - PORTUGAL

TECNICA XIII

**aços vazados**  
**ferros meehanite**  
**mecânica** MÉDIA E PESADA  
**construções metálicas**

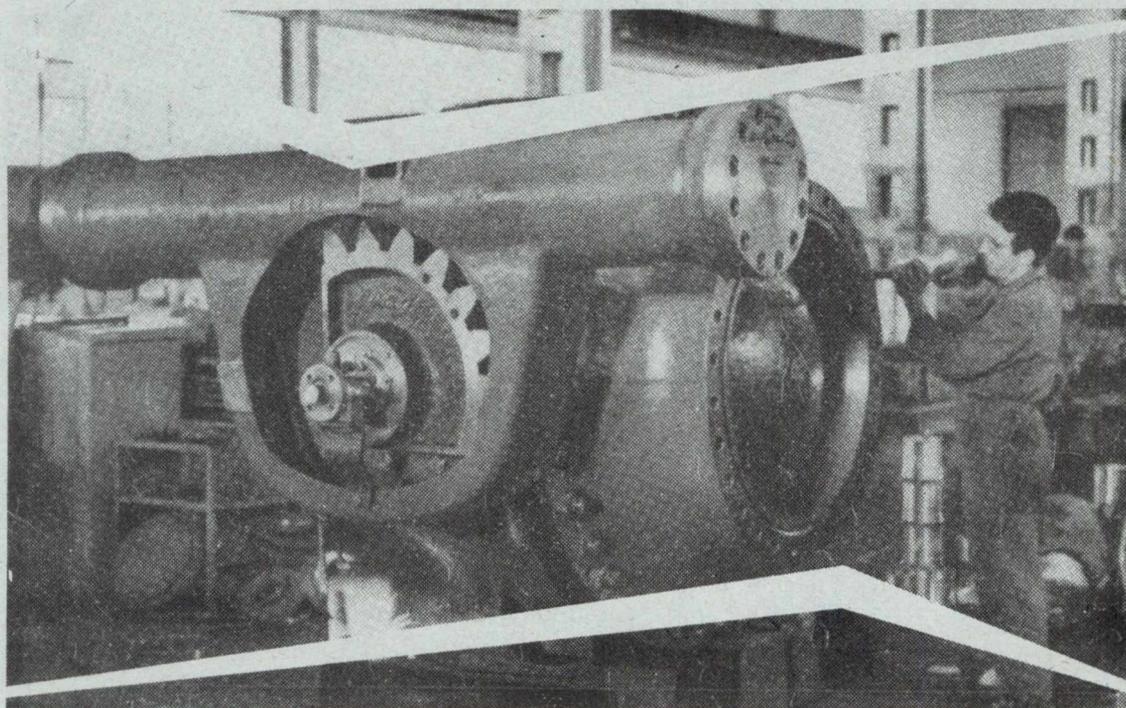
**COMPORTAS**

**TURBINAS**

**CONDUTAS FORÇADAS**

**RESERVATÓRIOS SOB PRESSÃO**

**PERMUTADORES DE CALOR**



**Centrais Hidráulicas**

**Válvula Esférica para Lomaum**



**DIVISÃO METALO-MECÂNICA**  
**COMPANHIA UNIÃO FABRIL**

AVENIDA 24 DE JULHO, 170 — LISBOA 2 ✦ TELEFONES 67 04 21 E 67 20 61 ✦ TELEGRAMAS: METALOFABRIL

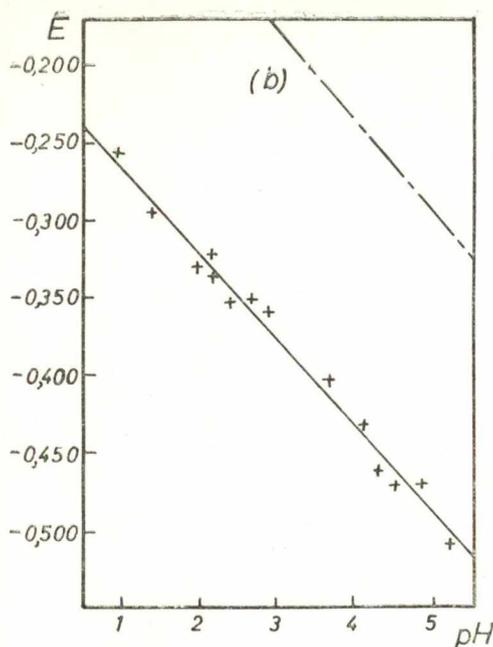


Fig. 10 — Tensão permanente do ferro, ao fim de 3 h de imersão em soluções perfeitamente desarejadas de Cl Na a 4,0% e a 25° C.

Experiências de Milton Stern (6)

$$\frac{dE}{dpH} = -0,056 \text{ Volt/pH}$$

b) Do sistema  $H^+/H_2$

$$\frac{dE}{dpH} = -0,059 \text{ Volt/pH}$$

dum electrodo de hidrogénio, pelo menos até  $pH = 5$ . Assim, como os resultados mostram, esta tensão mista, aos muito baixos valores do  $pH$ , aproxima-se muito mais da dum electro reversível de hidrogénio do que da tensão reversível do ferro,  $-0,62 \text{ V}$  (correspondente à concentração  $10^6$  dos iões ferrosos).

Quer dizer: em soluções não agitadas e perfeitamente desarejadas o ferro comporta-se quase como um electrodo de hidrogénio. Isto é explicável se se admitir o facto, muito provável, de que o hidrogénio descarregado nas zonas catódicas da superfície constitua fina camada adsorvida que restringe as áreas do metal nu. Os diagramas de Evans explicariam relativamente bem o facto, ainda que de modo qualitativo; os diagramas  $E-pH$  prevêm-no pois que as zonas inferiores à recta (b) são zonas de predominância de  $H_2$ .

Continuando a considerar as soluções ácidas vejamos o que se passa quando as soluções são

arejadas, isto é, quando o  $O_2$  interfere. Agora há a considerar a recta de oxidação de água (a) e com mais forte razão será de prever uma tensão mista para o ferro; somente o problema complica-se porque não sendo a forma oxidante ionizada, o seu acesso até à interfase metal-solução será lento (na ausência de agitação). Além disto há duas reacções possíveis: a redução do  $O_2$  e a dos  $H^+$  os quais se podem realizar preferencialmente ou simultaneamente. O problema é, porém, de natureza cinética dependendo essencialmente das condições experimentais, pois está condicionado pela forma como se estabelece a difusão e a convecção do  $O_2$  e portanto fora do alcance dos diagramas  $E-pH$ ; neste caso não é pois fácil prever como se dará a variação de  $E$  com  $pH$ . Contudo aqueles mostram que às tensões de redução dos  $H^+$  o valor de  $rO$  tem de ser extremamente alto o que implica a prática exclusão do  $O_2$  da interfase ferro-solução.

### 2.3.2 — Passivação do ferro

Este problema é extremamente complexo e portanto difícil de tratar resumidamente, focaremos pois apenas certos pormenores.

Entre as diversas teorias da passivação metálica a que ocupa o papel mais destacado é a que pressupõe, como causa principal do fenómeno, a existência de camadas superficiais formadas sobre o metal, constituídas por produtos de corrosão insolúveis, geralmente óxidos de metal.

Alguns adeptos desta teoria chegam mesmo a contestar outras possíveis interpretações do fenómeno. Para estes os diagramas de Pourbaix constituiriam pois uma confirmação e uma boa base de estudo.

Porém o fenómeno é tão complexo que parece não deva ser encarado apenas sob este ângulo, pois até mesmo no caso comprovado da existência de camadas protectoras é por vezes difícil encontrar explicação teórica para os valores das tensões de passivação obtidos experimentalmente.

Na realidade, o que os diagramas  $E-H$  permitem prever, é se determinados inibidores, constituídos por iões metálicos oxigenados, poderão ou não ser efectivos. As circunstâncias teóricas correspondentes a esta possibilidade serão obtidas pela sobreposição do diagrama do ferro e dos metais cujos aniões oxigenados se preten-

dem estudar. Tem especial interesse os aniões do tipo  $\text{MO}_4^{n-}$ .

Pourbaix baseando-se nesta hipótese traçou uma série de diagramas (1) sobrepostos do ferro e de diversos metais capazes de originar aniões oxigenados, como por exemplo os cromatos, molibdatos, volframatos perrenatos, tecnetatos, etc. Quando, destes diagramas mistos, resulta uma zona de passivação do ferro mais vasta, isto é, constituída pela sobreposição total ou parcial das zonas individuais de passivação do ferro e da do metal, então os aniões deste constituirão provàvelmente bom passivante.

Assim por exemplo: é facto sobejamente conhecido que os cromatos em meio neutro são excelentes passivantes e protectores do ferro. Ora a análise, por difracção electrónica e por outros métodos revelou de facto a existência duma película sólida, aderente ao metal, constituída essencialmente por  $\gamma \text{O}_3 \text{Fe}_2$ , mas contendo também  $\text{O}_3 \text{Cr}_2$ , o que vem confirmar plenamente o ponto de vista de Pourbaix: o domínio do  $\text{O}_3 \text{Cr}_2$  é mais vasto do que o dos óxidos de ferro e ao passo que estes formam camadas porosas e portanto não protectoras, quando os  $\text{CrO}_4^{=}$  estão presentes os poros ficam colmatados pelo  $\text{O}_3 \text{Cr}_2$  pois é lógico supor-se que seja através destes que se faça a redução do passivante.

Este esquema, se bem que importante, é contudo pobre por demasiado qualitativo, em nada permitindo esclarecer o mecanismo como se realize a fixação das camadas protectoras e menos ainda permite estabelecer o valor exacto da tensão que o electrodo passivado deve possuir.

Contudo para certos metais, que não o ferro, os diagramas de Pourbaix constituem mesmo sob este último aspecto excelente confirmação da realidade pois a tensão de Flade (1) respectiva segue

---

(1) A designação de tensão de Flade, não universalmente adoptada, mas com tendência a generalizar-se, presta-se a confusão. Segundo alguns autores ela usa-se para representar as tensões de reactivação do ferro exibidos pelo metal passivado quando imerso em soluções reactivantes, variando com o pH destas segundo a lei acima descrita.

Mas recentemente alguns autores aplicam este termo às tensões críticas de passivação correspondente aos pontos de brusca inflexão das curvas de sobretensão anódica, e generalizaram-na para qualquer metal.

Os valores obtidos por polarização anódica e por reactivação divergem por vezes apreciavelmente.

uma lei linear de variação com o pH que é representada nos diagramas dos seus óxidos ou hidróxidos por rectas com o mesmo coeficiente angular  $-0,059 \text{ vol/pH}$  das rectas teóricas, dos quais pouco se afastam na sua localização sobre o diagrama; exemplo: a prata, o chumbo, cobre, etc.

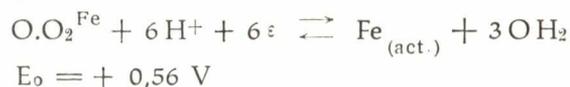
Com o ferro o que se passa é muito mais complexo; a tensão de Flade segue a lei:

$$E_f = 0,58 - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{volt})$$

a qual corresponde a uma recta paralela à recta teórica mas fortemente deslocada no sentido das tensões mais nobres.

Têm sido muito variadas as hipóteses feitas para interpretar este deslocamento; hoje ainda há controvérsia sobre o assunto.

Segundo uns autores, a camada de passivação seria constituída por um óxido «anormal» isto é, não correspondendo às valências habituais do ferro; segundo outros a camada seria constituída por mais dum óxido, possivelmente sobrepostos; finalmente para outros ainda, como Ulich (8), a camada de passivação é apenas resultante do oxigénio quimi-adsorvido segundo a equação



A favor desta hipótese está o valor de  $E_o$  encontrado pelo cálculo admitindo a quimi-adsorção, valor este que se aproxima bastante da tensão de Flade  $+ 0,58 \text{ V}$  obtida a partir das rectas experimentais.

As teorias da adsorção têm igualmente sido confirmadas por ensaios com indicadores radioactivos.

A discussão pormenorizada deste assunto está, contudo, fora da intenção do estudo presente.

Sob o ponto de vista cinético, *um passivante será toda a substância capaz de criar sobre o metal uma tensão mista superior à sua tensão de passivação*, princípio este com carácter bastante geral e que tanto se adapta à teoria das películas sólidas, como à da adsorção.

Este princípio geral não está em contradição com os diagramas, pois as vastas zonas de passivação correspondem a inúmeras condições possíveis de estabilidade das películas de passivação quando em contacto com um dado passivante.

Sòmente uma influência não fica expressa nestes diagramas: a dos aniões presentes (além dos aniões passivantes) pois eles podem afectar as reacções por modificação da dupla camada junto do metal.

No que respeita a outros aniões passivantes além dos da água, estudámos neste caso os  $\text{CO}_3\text{H}^-$  e  $\text{CO}_3^{=}$ .

Ora como se conhece das propriedades do ferro, os iões  $\text{CO}_3^{=}$  precipitam os sais ferrosos com formação de  $\text{CO}_3\text{Fe}$ ; seria portanto de esperar que os diagramas do sistema  $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{OH}_2$  apresentassem zonas de passivação correspondente a este constituinte. A despeito das propriedades que dele conhecíamos, recalculámos e traçámos os quatro diagramas das figs. 4 a 9 a fim de averiguar onde aquele se localizava.

Como se vê, o  $\text{CO}_3\text{Fe}$  ocupa um domínio que se sobrepõe parcialmente ao do hidróxido ferroso e ao da magnetite e muito fracamente ao do hidróxido e óxido férrico, prolongando-se a mais baixos pH pelo domínio de  $\text{Fe}^{++}$ . A zona de passivação do ferro fica portanto alargada, com a presença do carbonato de ferro.

Há contudo que olhar com reserva esta passivação pois duas objecções, pelo menos há a pôr:

1.<sup>a</sup>) A localização do carbonato no plano E — pH sugere imediatamente que aquele, quando em presença de oxidantes fortes (elevada tensão redox), água arejada por exemplo; tende a ser oxidado com passagem a  $(\text{OH})_3\text{Fe}$  ou  $\text{O}_3\text{Fe}_2$ .

De facto, sabe-se que o  $\text{CO}_3\text{Fe}$  obtido em solução aquosa pela precipitação dos  $\text{Fe}^{++}$  pelos  $\text{CO}_3^{=}$  se hidroliza facilmente e oxida-se pela presença do ar dando  $(\text{OH})_3\text{Fe}$ .

Na prática não há conhecimento exacto do que se passa directamente sobre o metal. Nas suas experiências sobre a passivação anódica do ferro Armco e aço macio em solução de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  0,1 M com  $\text{pH} = 8,4$  Pourbaix encontrou o valor de  $-350$  mv para a tensão de passivação atribuindo esta à formação do  $\text{O}_3\text{Fe}_2$  e não ao  $\text{CO}_3\text{Fe}$ .

Aliás, ainda que mesmo fosse o  $\text{CO}_3\text{Fe}$  que se formasse, este só realizaria uma passivação protectora se fosse aderente e não poroso.

2.<sup>a</sup>) — As condições em que o diagrama foi elaborado são extremamente ideais; não se consideraram outros catiões além dos do ferro e os  $\text{H}^+$ .

Assim, ao compararem-se entre si os diagramas correspondentes às concentrações do  $\text{CO}_2$  dissolvido poder-se-ia ser levado a considerar como mais protector um meio aquoso com elevado teor de  $\text{CO}_3\text{H}_2$ . Ora isto é contrário ao que se conhece da prática, pois as águas com elevados teores de  $\text{CO}_2$  podem ser águas «agressivas» o que se sabe é que a protecção efectiva só pode ser realizada pelas águas «duras» bicarbonatadas as quais depositam  $\text{CO}_3\text{Ca}$  precipitado sobre os poros das películas de óxido férrico hidratado. O perigo do  $\text{CO}_2$  «agressivo» resulta exactamente deste poder dissolver a película por existir «em excesso».

O carbonato de ferro não parece pois conseguir a completa protecção do metal, como os diagramas podem sugerir. A interpretação do efeito protector do  $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ , à luz dos diagramas, poderá ser obtida pela sobreposição dos diagramas  $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{OH}_2$  e  $\text{Ca}-\text{CO}_2-\text{OH}_2$ .

### 3 — DIAGRAMA DO SISTEMA CHUMBO — ANIDRIDO CARBÓNICO — ÁGUA A 25°C

POR AURORA DE MENDONÇA MENDES BICHO  
JOSÉ MAURÍCIO DE CAMPOS PEREIRA  
MANUEL DE OREY BOBONE

Em 1951 P. Delahay, M. Pourbaix e P. Van Rysselberghe (9) calcularam um diagrama do chumbo extremamente completo quer apenas em

presença da água, quer ainda quando nesta estão dissolvidos o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{SO}_3$ .

Procuramos calcular de novo o que corresponde

ao caso  $Pb - CO_2 - OH_2$ , utilizando os rectas referentes aos equilíbrios  $Pb - OH_2$ , já previamente estudados (3); houve agora apenas a atender à presença dos constituintes resultantes da dissolução do  $CO_2$  em água, os quais reagindo com os daquele sistema originaram novos constituintes que imprimem ao diagrama presente, acentuada feição como se pode observar nas figs. 11-13.

Dos novos constituintes possíveis pareceu-nos deverem ser considerados dois, em virtude da sua grande estabilidade em meio aquoso: o carbonato neutro e o «carbonato básico» (dihidróxycarbonato de chumbo)  $(CO_3)_2(OH)_2 Pb_3$ .

Os autores citados desprezaram a forma básica. Como os nossos diagramas mostram, se bem que nas regiões dos pH médios haja a quase completa sobreposição dos domínios dos dois carbo-

atos, nas zonas extremas do pH a sua diferenciação é perfeitamente distinta.

Traçamos quatro diagramas, que se encontram representados nas figs. 11-14 dois para cada carbonato. Tal como anteriormente no caso do ferro e pelas mesmas razões apontadas, escolhemos as concentrações do  $CO_2$  iguais a  $10^0$  e  $10^{-4}$ . As linhas que neles figuram marcados 0, -2, -4, -6 correspondem também, como habitualmente às concentrações aos iões metálicos e não às do  $CO_2$ .

Ao considerar a dissolução deste em água admitiu-se também só a forma de  $CO_3 H_2$ ,  $CO_3 H^-$  e  $CO_3^{=}$ , tendo-se abstraído doutros catiões que possam estar presentes além dos de chumbo e portanto da hidrólise ou precipitações dos respectivos sais.

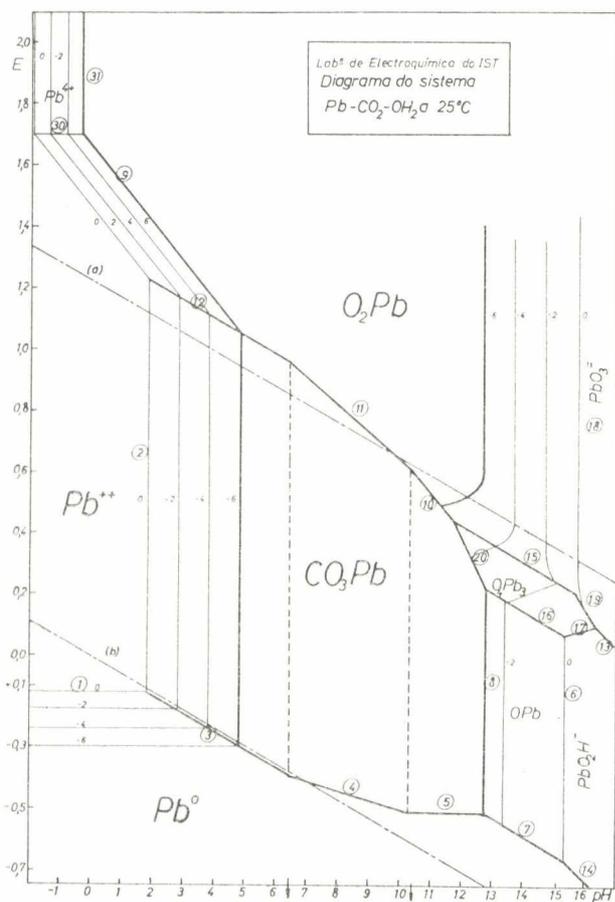


Fig. 11 — Diagrama do sistema  $Pb - CO - CH_2$  a  $25^\circ C$  correspondente ao caso em que a forma carbonatada é o carbonato  $\log [(CO_3 H_2) + (CO_3 H^-) + (CO_3^{=})] = 0$

## 2.1 — Dados termodinâmicos

Fórmula da espécie química	Energia útil de formação a $25^\circ C$ em Kal/mole ( $\Delta G_{of}$ )	Referências
<b>a) Formas Sólidas</b>		
Pb (c)	0.000	
OPb (verm. c)	- 45,55	N. B. S.
$O_4 Pb_3$ (c)	- 147,6	»
$O_2 Pb$ (c)	- 52,34	»
$O_3 Pb_2$ (c)	- 124,17 (cal)	Técnica Latimer
$CO_3 Pb$ (c)	- 149,7	»
$(CO_3)_2(OH)_2 Pb$ (c)	- 409,1	»
<b>b) Formas dissolvidas</b>		
$H_{aq}^+$	0,000	»
$OH_2 liq.$	- 56,699	»
$Pb_{aq}^{++}$	- 5,81	N. B. S.
$Pb O_3_{aq}^{=}$	- 66,33 (cal)	»
$Pb^{4+}_{aq.}$	+ 72,7	»
$Pb O_2_{aq.}^-$	- 80,8	»
$CO_g$	- 92,31	Latimer
$CO_3 H_2_{aq.}$	- 149,0	»
$CO_3 H_{aq.}^-$	- 140,31	»
$CO_3^{=}_{aq.}$	- 126,22	»

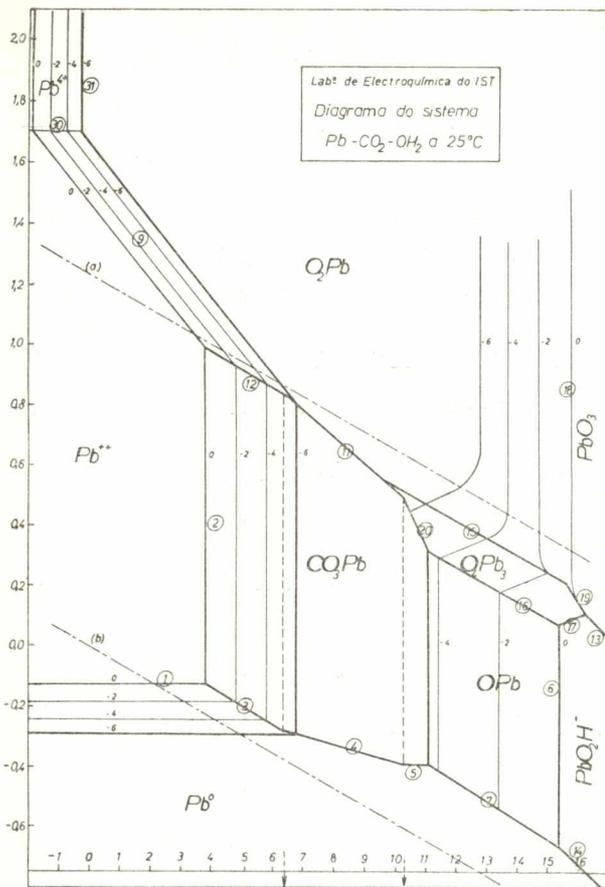


Fig. 12 — Diagrama do sistema Pb - CO<sub>2</sub> - OH<sub>2</sub> a 25 °C correspondente ao caso em que a forma carbonatada é o carbonato  
 $\log [(CO_3 H_2) + (CO_3 H^-) + (CO_3^{=})] = -4$

## 2.2. Equações químicas e equações E — pH

A fim de não alongar demasiadamente este assunto foi omitida a maior parte das equações possíveis; assim além das novas reacções úteis apenas se conservaram as do sistema Pb — OH<sub>2</sub>, previamente calculado (3), que não desapareceram com a presença do CO<sub>2</sub> dissolvido. Adoptou-se porém uma nova numeração para melhor coordenação das formas, o que aliás não torna difícil a comparação dos dois diagramas pois é fácil verificar quais as linhas daqueles que se não modificaram.

Equações em que intervém o carbonato neutro



$$E_1 = -0,126 + 0,0295 \log [Pb^{++}]$$



$$pH_2 = 1,88 - 0,5 \log [Pb^{++}] - 0,5 \log [CO_3 H_2]$$



$$E_3 = -0,0152 - 0,059 \text{ pH} - 0,0295 \log [CO_3 H_2]$$



$$E_4 = -0,200 - 0,0295 \text{ pH} - 0,0295 \log [CO_3 H^-]$$



$$E_5 = -0,510 - 0,0295 \log [CO_3^{=}]$$



$$pH_6 = 15,4 + \log [PbO_2 H^-]$$



$$E_7 = 0,248 - 0,059 \text{ pH}$$

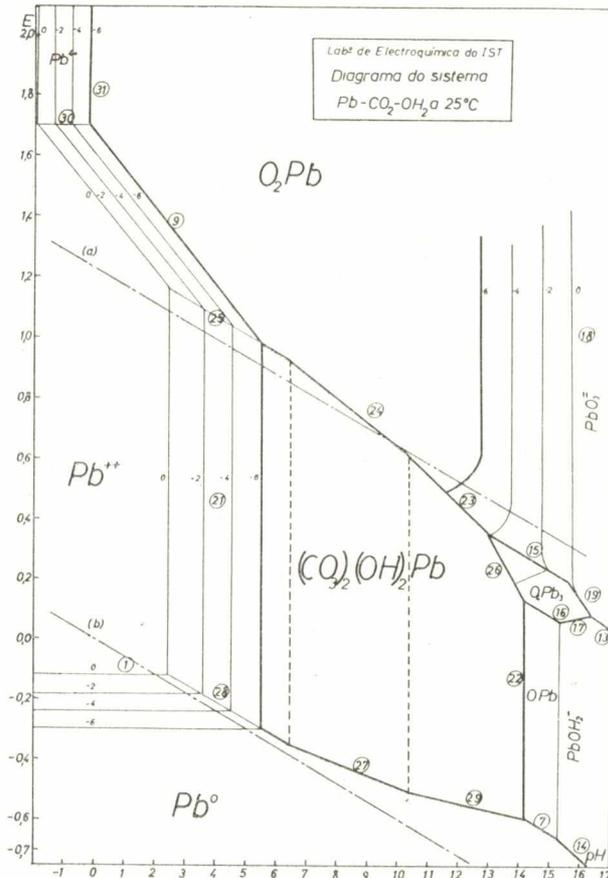


Fig. 13 — Diagrama do sistema Pb - CO<sub>2</sub> - OH<sub>2</sub> a 25 °C  
 Forma carbonatada: o sal básico.  
 $\log [(CO_3 H_2) + (CO_3 H^-) + CO_3^{=}] = 0$

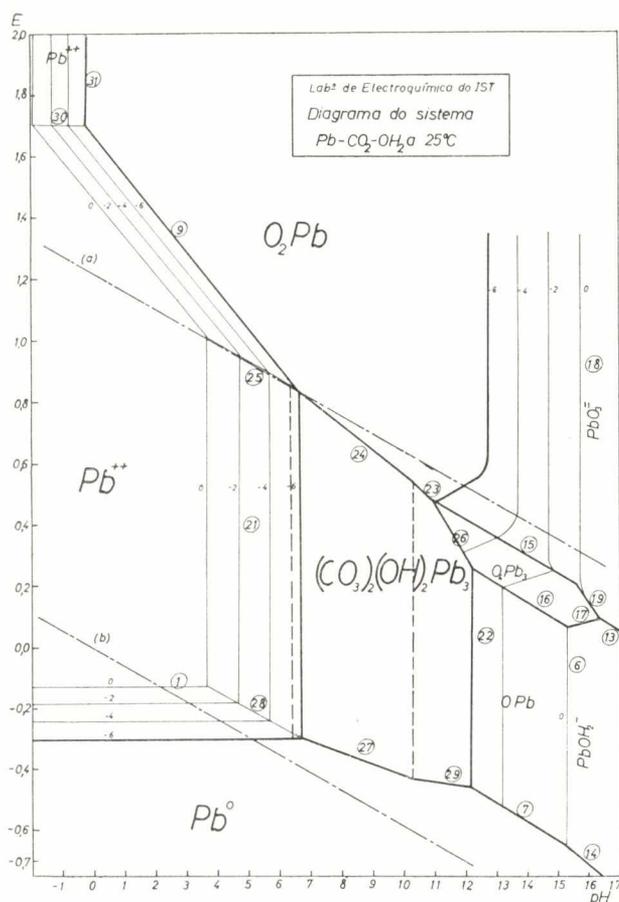
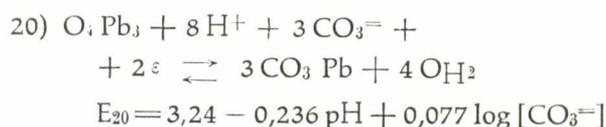
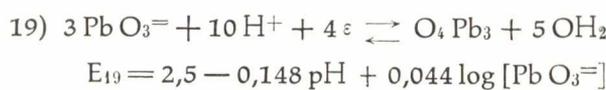
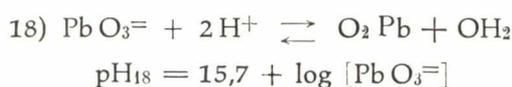
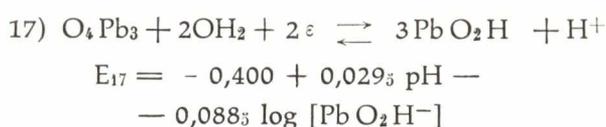
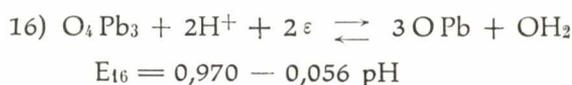
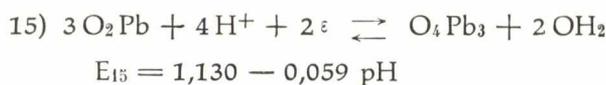
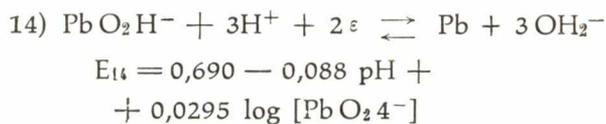
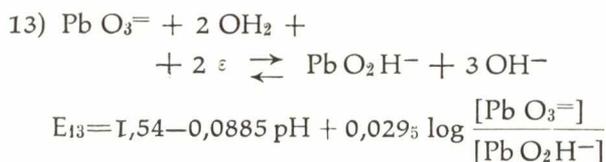
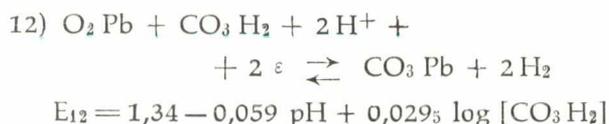
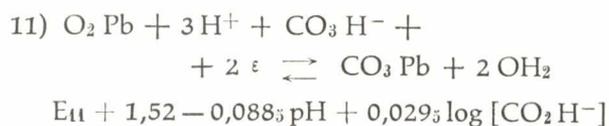
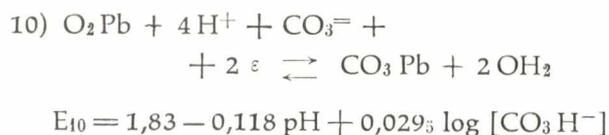
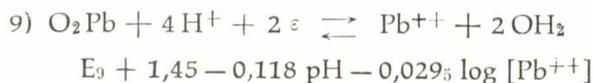
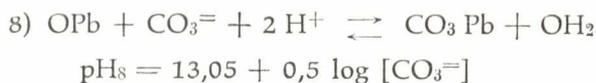
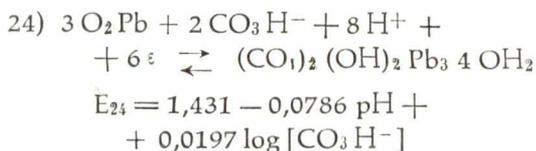
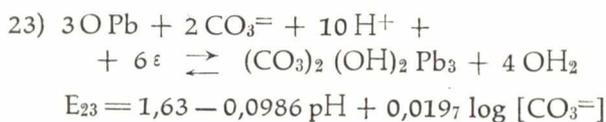
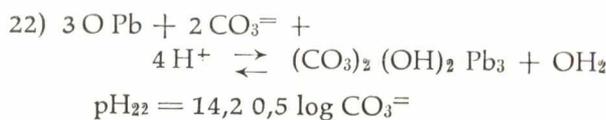
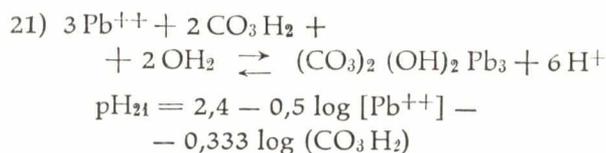


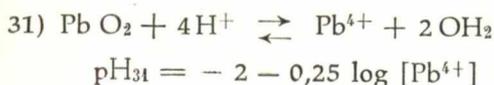
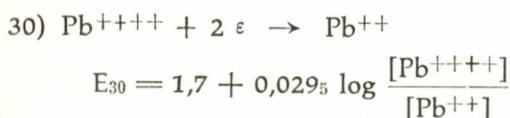
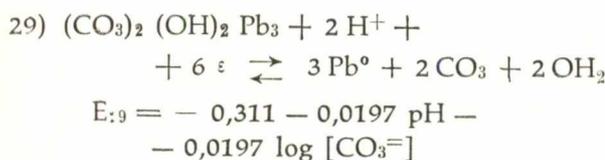
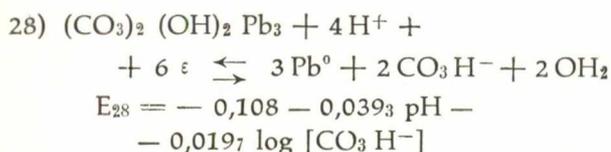
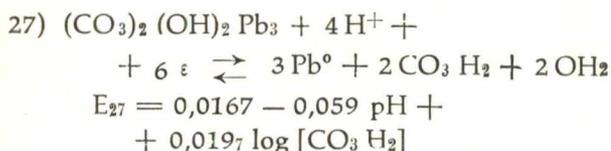
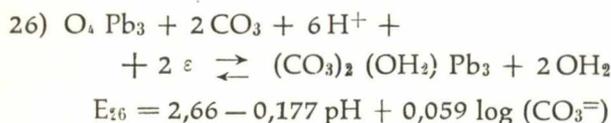
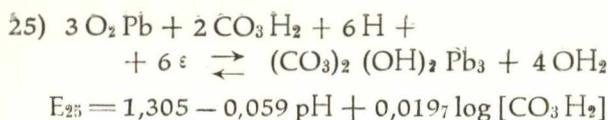
Fig. 14 — Diagrama do sistema Pb - CO<sub>2</sub> - OH<sub>2</sub> a 25 °C  
Forma carbonatada: o sal básico.

$$\log [(CO_3 H)_2 + (CO_3 H^-) + CO_3^{=} ] = -4$$



*Equações relativas ao carbonato básico*





## 2.3 — Interpretação do diagrama

### 2.3.1 — Estabilidade dos constituintes

Segundo o que se conhece das propriedades químicas (10) dos compostos de chumbo (1) tanto o carbonato neutro como o carbonato básico são muito estáveis em meio aquoso (10).

Qualquer deles pode ser preparado laboratorialmente mas aparecem também na natureza constituindo respectivamente a cerusite e a hidrocerusite, o que demonstra a sua inalterabilidade em presença das águas naturais.

A grande estabilidade destes carbonatos é bem posta em evidência por meio dos diagramas pois

(1) A estabilidade dos outros constituintes já foi discutida (3).

que estes compostos ocupam, como se vê nas (figs. 11 a 14), vastos domínios de predominância os quais se sobrepõem ao do hidróxido e aos dos próprios óxidos, até mesmo parcialmente ao  $O_2 Pb$  pois que a estabilidade do dióxido em presença dos carbonatos apenas se verifica a valores da tensão situados já acima da linha de oxidação da água, portanto a tensões bastante altas.

Estes factos estão perfeitamente de acordo com as propriedades químicas do carbonato básico, visto se ter verificado (4) a possibilidade de diversos compostos de chumbo, mesmo quando sólidos com por ex. o sulfato, se transformarem neste composto, embora lentamente.

Para melhor estabelecer as zonas de estabilidade nas quais um ou outro dos carbonatos predomina, fizeram-se diversas representações gráficas onde aqueles figuram separadamente. Vê-se assim que o carbonato básico é menos estável aos baixos valores do pH do que o carbonato neutro, como seria de esperar; contrariamente, este transforma-se naquele aos altos valores do pH, podendo ambos coexistir nas regiões vizinhas da neutralidade.

Vê-se pois que a intervenção do sistema  $CO_2-OH_2$  influencia apenas a região central do diagrama, prolongando nesta o domínio de passivação criado pelo dióxido, pois restringe apreciavelmente os domínios das formas solúveis formadas em contacto directo com o metal: os iões  $Pb^{++}$  e  $Pb O_2 H^-$ . A zona do plumbato  $Pb O_3^=$  fica inalterada visto situar-se a tensões já muito altas.

### 2.3.2 — Corrosão e passivação do chumbo

A simples observação dos diagramas  $Pb-OH_2$  e  $Pb-CO_2-OH_2$  é suficiente para permitir afirmar que perante este último sistema e ainda a muito baixas concentrações de  $CO_2$  (4,4 mg/l) o chumbo fica fortemente passivado na região dos pH médios: basta verificar quanto as formas solúveis do chumbo,  $Pb^{++}$  e  $Pb O_2 H^-$  se sobrepõem aos domínios do óxido de chumbo (II) ou do hidróxido e compará-las com o que se passa no domínio dos carbonatos onde existe uma zona apreciável em que aquelas praticamente não existem a não ser para além dos limites da semi-micro análise; ver também as curvas de solubilidade do  $CO_3 Pb$  (figs. 2 e 3).

Pode-se portanto afirmar, no que respeita à passivação do chumbo que esta confere ao metal comportamento diverso segundo é realizada pelo óxido e hidróxido ou pelos carbonatos. Assim, enquanto que os dois primeiros concerta o não protegem, o carbonato oferece grande probabilidade de o poder proteger.

Contudo esta informação, por si só, é insuficiente porque, como é sabido e atrás já se frizou, uma camada de passivação só pode ser eficaz na sua protecção contra a corrosão se for aderente e não porosa. Ora numa tal informação, por ser de natureza estrutural e não termodinâmica não pode ser dada pelos diagramas.

O caso do chumbo é especialmente delicado dada a toxicidade do metal e por isso o uso deste como conduta de águas naturais, especialmente destinadas a alimentação urbana, tem de merecer cuidados especiais.

Parece à primeira vista ser suficiente que uma água natural contenha os aniões  $\text{CO}_3 \text{H}^-$  e  $\text{CO}_3^{=}$  para poder passivar o chumbo estabilizando-o, pois o  $\text{CO}_3 \text{Pb}$  parece assumir razoável carácter protectivo; contudo este não merece confiança ilimitada por diversas razões.

Primeiro porque o modo de formação de camadas sólidas sobre a superfície metálica depende do estado de superfície desta. Assim por exemplo: o OPb exhibe fraca tendência para a nucleação sobre o metal, portanto os núcleos quando em contacto com os iões  $\text{Pb}^{++}$  tendem antes a crescer. Formem-se assim concreções e não películas contínuas e portanto não permeáveis. A resultante diferenciação da superfície em áreas anódicas e catódicas com aparecimento de  $\text{Pb}^{++}$  nos primeiros e de  $\text{OH}^-$  nos segundos conduz pois à formação de  $(\text{OH})_2 \text{Pb}$  não aderente, além de que dado o seu carácter anfotérico será solúvel; a passivação não é pois protectora.

O carbonato comporta-se de modo diverso; é geralmente aderente embora possa ser também formado em condições de não aderência conduzindo portanto à corrosão do metal.

Por outro lado, verifica-se que perante as águas «agressivas» a protecção não é efectiva, se bem que mais efectiva se no caso do ferro. Segundo Evans (11) formar-se-ia o bicarbonato de chumbo.

Não nos foi possível obter indicações sobre a estabilidade deste composto, nem os valores termodinâmicos respectivos, o que seria conveniente pois este a ser estável deveria encon-

trar-se localizado nos diagramas na região esquerda do domínio dos carbonatos, mostrando então aqueles que o aumento do teor de  $\text{CO}_3 \text{H}_2$  deveria conduzir à dissoluções destes; porém no caso que tivemos de considerar, os diagramas mostram uma estabilização dos carbonatos com o aumento da concentração do  $\text{CO}_2$  o que é ilusório.

Assim a interpretação do diagrama tem de ser feita com reserva.

É porém evidente que no caso do chumbo esta passivação é muito mais efectiva do que a do ferro, dada a vasta área de predominância de qualquer dos carbonatos.

Tal como acontece com o ferro, as águas bicarbonatadas cálcicas, não «agressivas» asseguram uma protecção muito mais completa porque precipitam o  $\text{CO}_3 \text{Ca}$ . Mas os aniões  $\text{Cl}^-$  prejudicam esta acção, assim como outros aniões, especialmente de natureza orgânica quando aptos a formar compostos de chumbo solúveis.

Aos altos valores do pH, como os diagramas mostram, o carbonato básico é já apreciavelmente solúvel e com mais forte razão o carbonato neutro. Esta é uma das razões por que o chumbo não pode ser utilizado em contacto directo com o betão, especialmente quando recente.

É contudo sempre preciso não esquecer que muitos outros factores de natureza diversa e que não pode ser traduzida pelos diagramas concorrem para aumentar a velocidade de corrosão passiva do chumbo: o teor e a natureza dos sais dissolvidos, a velocidade de circulação da água, etc. Portanto sob o ponto de vista de toxicidade as indicações do diagrama são insuficientes e não será nunca de desprezar o estudo das condições experimentais, quando se trate de usar chumbo em condutas destinadas a águas para alimentação urbana.

Aos muito baixos valores do pH o diagrama sugere uma rápida corrosão do chumbo.

A posição relativa das rectas correspondentes aos equilíbrios  $\text{Pb}|\text{Pb}^{++}$  e  $\text{H}_2|\text{H}^+$  faz prever uma tensão mista para o chumbo; porém o problema é agora muito diverso do que se passa com o ferro pois o chumbo é, com o mercúrio e o zinco, um dos metais que maior sobretensão de hidrogénio apresenta, e isto modifica apreciavelmente o seu comportamento.

Por outro lado a natureza dos aniões, oxigenados ou não, passivantes ou não, etc., tem



# JAYME DA COSTA, L<sup>DA</sup>

MECÂNICA E ELECTRICIDADE EM TODAS AS APLICAÇÕES

PORTO

Praça da Batalha, 12

Telef. 2 28 12 (PPC)

LISBOA

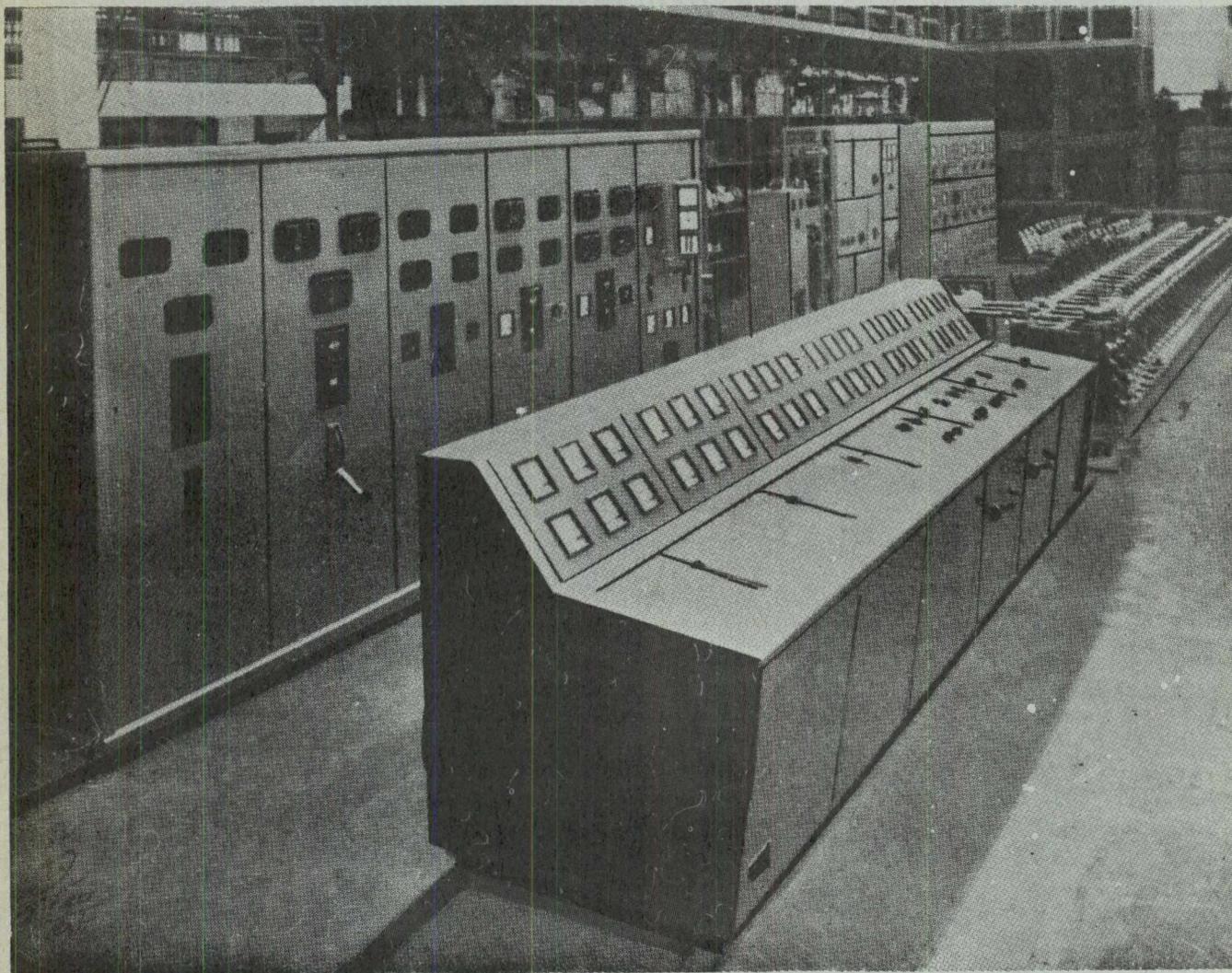
Rua dos Correios, 14

Telef. 32 70 35 (PPC)

LUANDA

Cx. Postal 5174

Telef. 4743



**Material fabricado nas nossas oficinas, pronto para expedição**

- Fabricação de aparelhagem eléctrica de alta e baixa tensão
- Equipamentos electromecânicos completos para centrais e fábricas
- Postos de transformação tipo monobloco
- Quadros blindados, capsulados e em armário
- Armaduras de iluminação de todos os tipos
- Contadores eléctricos e instrumentos de medida
- Telemedida e telecomando
- Instalações elevatórias de água
- Instalações de saneamento e esgotos
- Ferramentas de corte
- Motores Diesel industriais e marítimos
- Fogões eléctricos
- Frigoríficos
- Ventilação e condicionamento de ar
- Aparelhagem de Raios X e electromedicina



**FÁBRICA NACIONAL DE FELTROS INDUSTRIAIS**  
**SOCIEDADE LIMITADA**

APART.: 9  
TELEF.: 52093-52094  
TELEG.: FELTROS

**OVAR**  
PORTUGAL

ESCRITÓRIO E FÁBRICA  
ESTRADA DE S. JOÃO

FELTROS, FILTROS E TECIDOS INDUSTRIAIS PARA TODOS OS FINS:

**EM PEÇAS, PANOS, MANGAS OU SACOS,  
DE QUALQUER FIBRA**

PASTA PARA PAPEL  
P A P E L  
FIBROCIMENTO  
C U R T U M E S  
FIAÇÕES DE ALGODÃO  
L I N H A S  
INDÚSTRIAS QUÍMICAS

T E C E L A G E N S  
A C A B A M E N T O S  
T I N T U R A R I A S  
L A V A N D A R I A S  
E S T A M P A R I A S  
F I L T R O S  
D E S P O E I R A G E M

**Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações, L.<sup>da</sup>**

**(SONDADORA)**

**SONDAGENS** geológicas e geotécnicas — **CAPTAÇÕES** de águas subterrâneas — **REBAIXAMENTOS** do nível freático — **CONSOLIDAÇÕES** E **ESTABILIZAÇÃO** do solo — **INJECCÕES** DE CIMENTO e outros produtos — **INFRAESTRUTURAS** de barragens, túneis e pontes — **FUNDAÇÕES** de todos os tipos

**Única Empresa da especialidade com sede no Ultramar Português**

DELEGAÇÃO - LISBOA  
R.S. Pedro de Alcântara, 1  
Tel. 32 46 93 e 21 32 56

SEDE - LUANDA  
Rua Serpa Pinto, 60  
C.P. 2178 - Tel. 4226

MOÇAMBIQUE  
L. Marques - C.P. 982 - Tel. 74 11 21  
Beira - C.P. 1002 - Tel. 71 49 7

grande influência sobre a velocidade da corrosão e portanto esta não pode ser prevista pela posição relativa do diagrama.

Quanto é elevada a sobretensão do hidrogénio sobre o chumbo em soluções com diversos aniões, como por exemplo:  $\text{SO}_4\text{H}^-$ ,  $\text{CO}_3^{=}$ ,  $\text{CO}_3\text{H}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , etc., provam-no os ensaios feitos no Lab.<sup>o</sup> (11), sobre a corrosão catódica do chumbo.

Com o fim de procurar verificar a exactidão do diagrama na região dos baixos pH, procedemos a alguns ensaios experimentais nesta região.

Não nos foi possível, porém, terminá-los, além de que os valores obtidos não corresponderam a condições de permanência que nos oferecessem garantia.

Contudo desenhava-se certa tendência para se obter uma recta de «indiferença» o que estaria de acordo com a elevada sobretensão de hidrogénio.

Pelo mesmo processo conseguimos verificar praticamente o comportamento do sistema  $\text{Ag}-\text{OH}_2$ , tendo obtido as linhas correspondentes aos equilíbrios  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$  e  $\text{Ag}|\text{OAg}_2$  com os coeficientes angulares muito próximos dos valores teóricos.

A prata é, porém um metal nobre, com comportamento quase normal e portanto os equilí-

brios, em soluções desarejadas são muito mais rápidos.

Laboratório da Electroquímica e Electrometallurgia do I. S. T., Julho de 1965.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) — Marcel Pourbaix — Atlas des Equilibres Electrochimiques a 25 °C. Ed. Gauthiers Villars 1963.
- (2) — Marcel Pourbaix — Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Representation graphique du rôle du potentiel et du pH. These Delft, 1945, Ed. Beranger, Paris.
- (3) — I. Gago e Colaboradores — Técnica n.º 303, pág. 493; n.º 304, pág. 561-1960.
- (4) — Comptes Rendus du C.I.T.C.E. — 6.ª Reunião — 1954 — M. Pourbaix e E. Deltombe, pág. 124.
- (5) — O' Gatty e R. Spoomer — The electrode potential behaviour of Corroding Metals in aqueous solutions 1938, Oxford.
- (6) — M. Stern — J. Elect. Soc., 102, 609, 1955.
- (7) — M. Pourbaix — Cebelcer — Rapport Technique N.
- (8) — U. R. Ulich — J. Elect. Soc. — 106, 1, 1959.
- (9) — P. Delehay, M. Pourbaix, P. Van Rysselberghe — J. Elec. Soc. 98, 57, 1951.
- (10) — P. Pascal — Traité de Chimie Minerale, vol. VII — 1932.
- (11) — R. Sérgio e C. Picoto — Técnica 1964.

## SUMMARY

The ternary diagrams of the  $\text{M}-\text{CO}_2-\text{OH}_2$  system, are here interpreted as the result of two interactive systems:  $\text{CO}_2-\text{OH}_2$  and  $\text{M}-\text{OH}_2$ .

The ternary iron and lead diagrams were recalculated and plotted using Pourbaix's methods. Attending to these diagrams some properties concerning the corrosion of these metals in an aqueous medium containing  $\text{CO}_2$  in solution, are also discussed