



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Características y usos de los diagramas de Pourbaix

Apellidos, nombre	Muñoz Portero, María José (mjmunoz@iqn.upv.es)
Departamento	Ingeniería Química y Nuclear
Centro	Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales



1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a aprender qué es un **diagrama de Pourbaix**, cuales son sus principales características, cuál es su utilidad y cómo se interpretan los datos que contienen. Todo ello lo veremos a través de ejemplos prácticos para facilitar el aprendizaje de los conceptos básicos descritos en el presente documento.

2 Objetivos

Una vez que el alumno se lea con detenimiento este documento, será capaz de:

- Interpretar los datos representados en un diagrama de Pourbaix.
- Predecir las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal en un medio agresivo determinado.

3 Introducción

¿Cómo podemos determinar las regiones de estabilidad termodinámica de las especies de un metal en un medio dado?. Esto podemos hacerlo a través de los diagramas potencial-pH, conocidos como diagramas de Pourbaix, debido a que fue el primero en sugerirlos en 1945, los cuales serán descritos en el presente documento.

4 Desarrollo

4.1 Definición de diagrama de Pourbaix

Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abscisa) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas standard (usualmente agua a 25 °C). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrólito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros. Tales diagramas puedes construirlos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos [1-4].

A modo de ejemplo en la Figura 1 puedes ver el diagrama de Pourbaix para un sistema metal-agua, como es el caso del sistema níquel-agua a 25 °C. En dicho diagrama puedes observar las regiones de estabilidad termodinámica de las especies de níquel en agua: Ni, NiH_{0,5}, β-Ni(OH)₂, NiOOH (fase-beta), NiO₂ (fase-gamma), Ni⁺², NiOH⁺, Ni(OH)₃⁻ y Ni(OH)₄⁻².

La presencia de agentes complejantes, como por ejemplo, cloruros, bromuros, cianuros, amoníaco, carbonatos, etc., puede modificar apreciablemente los diagramas de Pourbaix debido a la formación con el metal de complejos altamente estables en disolución o de sales insolubles. Como consecuencia, en los diagramas aparecen nuevos dominios para las especies iónicas en disolución que



ocupan espacios más amplios que los correspondientes a los sistemas metal-agua. En la Figura 2 puedes ver un ejemplo de un diagrama de Pourbaix para el sistema ternario níquel-bromuro-agua a 25 °C, correspondiente al níquel en una disolución acuosa de bromuro de litio (LiBr) de 850 g/l a 25 °C. En dicho diagrama puedes observar la región de estabilidad termodinámica de una nueva especie acuosa: NiBr_2 .

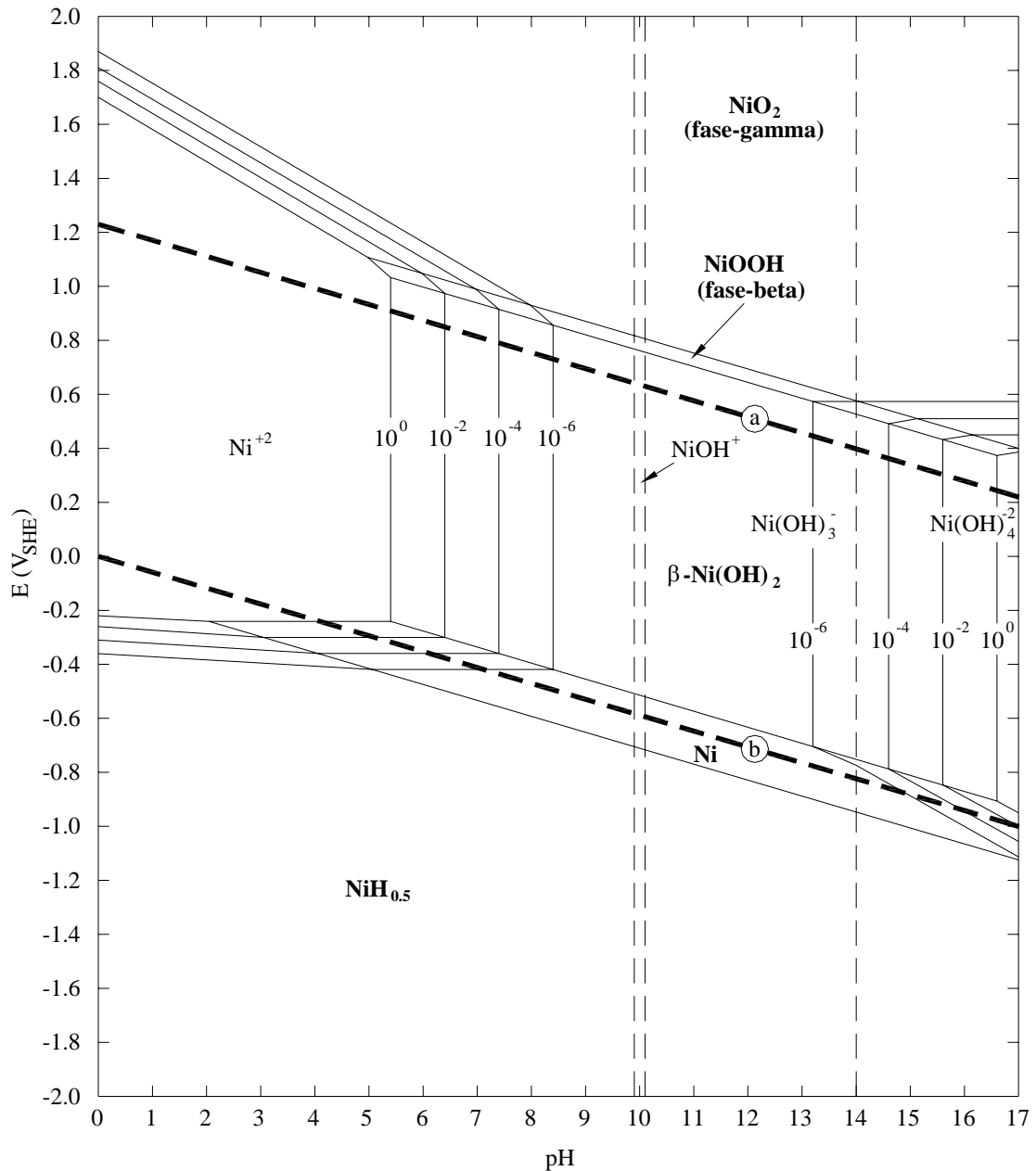


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-agua a 25 °C.

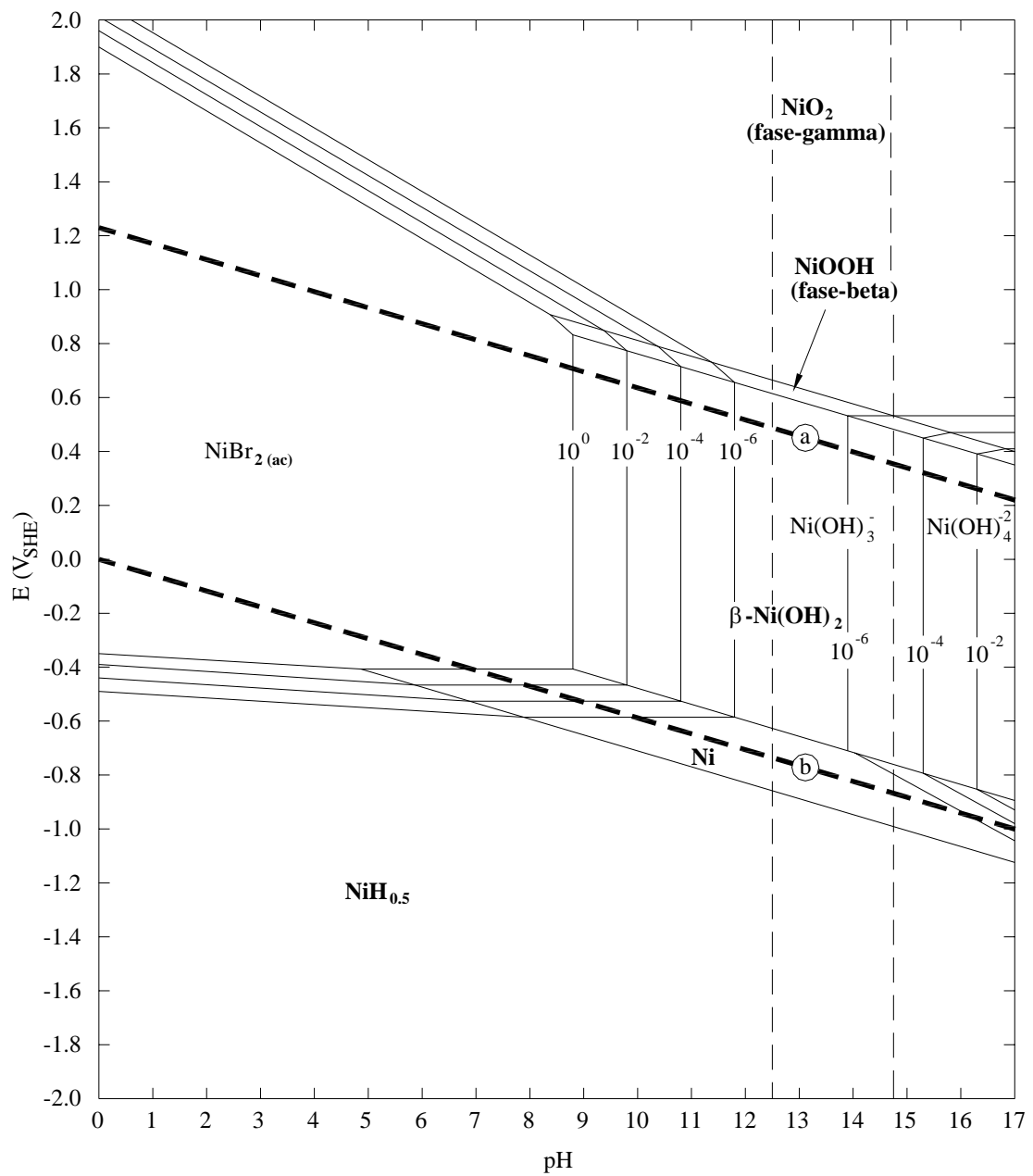


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-bromuro-agua a 25 °C, correspondiente al níquel en una disolución acuosa de LiBr de 850 g/l a 25 °C.



4.2 Características de los diagramas de Pourbaix

Como puedes observar en las Figuras 1 y 2, hay tres tipos generales de líneas en los diagramas de Pourbaix, cada una representa un equilibrio entre dos especies:

- **Líneas horizontales.** Indican reacciones con dependencia solamente del potencial.
- **Líneas verticales.** Indican reacciones con dependencia solamente del pH.
- **Líneas oblicuas.** Indican reacciones con dependencia tanto del potencial como del pH.

También puedes observar que estos tres tipos de líneas aparecen representadas en el diagrama con dos tipos de trazado: continuo y discontinuo fino. Si aparecen con trazado continuo indican un equilibrio bien entre dos especies sólidas o bien entre una especie sólida y una especie soluble con distintos valores de actividad (10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} y 10^0). Si aparecen con trazado discontinuo fino indican un equilibrio entre dos especies solubles.

Por último, verás que en los diagramas aparecen dos líneas discontinuas gruesas señaladas como "a" y "b", que representan el equilibrio de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno e hidrógeno, respectivamente. La región entre las dos líneas representa una zona donde el agua es estable con respecto al oxígeno y al hidrógeno. Por encima de la línea "a" (condiciones oxidantes), el agua se descompone por desprenderse oxígeno en forma de gas. Por debajo de la línea "b" (condiciones reductoras), el agua se descompone por desaparecer los protones en forma de hidrógeno gaseoso.

4.3 Usos de los diagramas de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix son útiles en el campo de la corrosión, además de en otros muchos campos, tales como electrolisis industrial, recubrimiento, electroobtención y electrorefinado de metales, celdas eléctricas primarias y secundarias, tratamiento de aguas e hidrometalurgia, etc. [2].

Los diagramas de Pourbaix son particularmente útiles en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de materiales metálicos, ya que permiten predecir las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal en un medio agresivo determinado. Si el metal en su forma elemental es la fase termodinámicamente estable, esto indicará condiciones de **inmunidad**. La **corrosión** ocurrirá si un catión soluble del metal es la fase termodinámicamente estable. Si un anión complejo soluble del catión en medio alcalino es la fase termodinámicamente estable, lo que ocurre en el caso de metales anfóteros, como por ejemplo, hierro, aluminio, cinc, etc., esto indicará condiciones de **corrosión alcalina**. La **pasivación** ocurrirá si un compuesto sólido del metal es la fase termodinámicamente estable, como por ejemplo, óxido, hidróxido o hidruros. Esta es la razón por la cual habitualmente en los estudios de corrosión los diagramas de Pourbaix aparecen de forma simplificada mostrando las regiones descritas y sin precisar cuales son las especies estables en cada condición.

En la Figura 3 puedes ver un diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema níquel-agua a 25 °C, mientras que en la Figura 4 puedes ver un diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema níquel-bromuro-agua a 25°C, correspondiente al níquel en una disolución acuosa de LiBr de 850 g/l a 25 °C. Dichos diagramas



normalmente los tienes que representar considerando una actividad de 10^{-6} para las especies de níquel solubles, la cual se considera como delimitación neta entre las regiones de corrosión, por una parte, y las regiones de inmunidad y pasivación por otra. Las áreas de corrosión aparecen sombreadas para diferenciarlas de las áreas de inmunidad y pasivación.

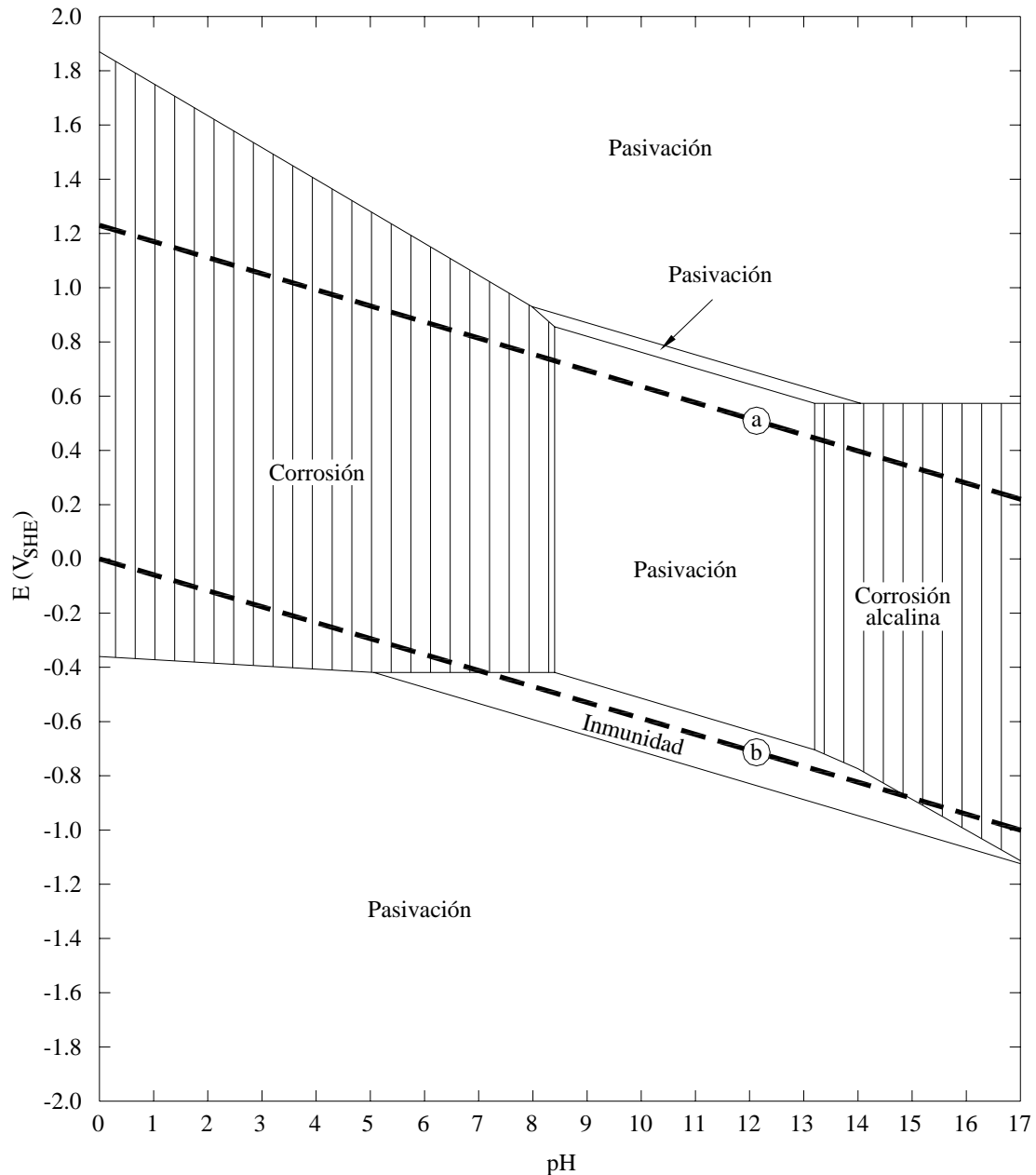


Figura 3. Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema níquel-agua a 25 °C.

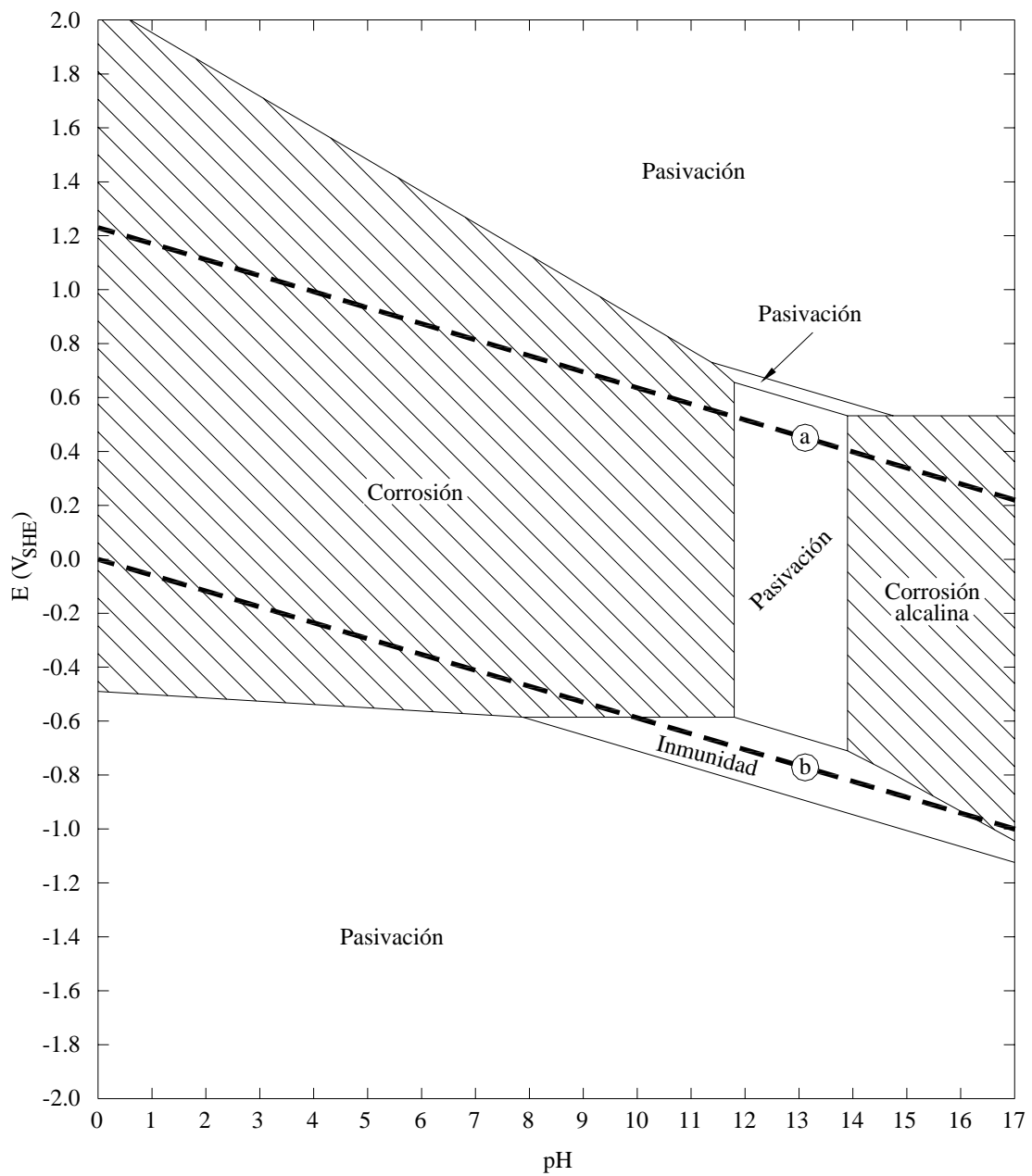


Figura 4. Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema níquel-bromuro-agua a 25 °C, correspondiente al níquel en una disolución acuosa de LiBr de 850 g/l a 25 °C.



4.4 Interpretación de los diagramas de Pourbaix

Una vez visto qué son, cuales son las principales características y cuál es la utilidad de los diagramas de Pourbaix, ahora vamos a ver cómo se interpretan los datos representados en dichos diagramas.

En primer lugar, vamos a interpretar el diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-agua a 25 °C (Figura 1). Dicho diagrama muestra que el níquel es un metal relativamente noble, debido a que su zona de inmunidad tiene un parte en común con la zona de estabilidad del agua. Esto significa que el níquel no podrá reducir al agua en este área. Sin embargo, la resistencia a la corrosión del níquel depende fuertemente del pH y de la presencia de agentes de oxidación. En disoluciones ácidas y neutras, el níquel se corroe a través de la predominancia del ion Ni^{+2} . En disoluciones débiles y fuertemente alcalinas, el níquel se pasiva con formación del compuesto sólido $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Si aumentamos la actividad de Ni^{+2} de 10^{-6} a 10^0 esto nos lleva a una disminución del valor de pH para la formación de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ a partir de Ni^{+2} . En disoluciones fuertemente alcalinas, el níquel se corroe a través de la formación de los iones Ni(OH)_3^- y Ni(OH)_4^{2-} . A potenciales muy altos, Ni^{+2} , $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, Ni(OH)_3^- y Ni(OH)_4^{2-} se oxidan para formar las especies sólidas NiOOH (fase-beta) y NiO_2 (fase-gamma). A bajos potenciales, el níquel y el ion Ni^{+2} pueden reducirse para formar el compuesto sólido $\text{NiH}_{0.5}$.

Ahora vamos a interpretar el diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-agua a 25 °C considerando sólo las zonas de estabilidad de las especies solubles (líneas discontinuas finas en la Figura 1). Para el sistema níquel-agua las especies de níquel solubles son: Ni^{+2} , NiOH^+ , Ni(OH)_3^- y Ni(OH)_4^{2-} . En este caso las zonas de predominancia de las especies de níquel solubles dependen sólo del pH, debido a que el diagrama contiene únicamente especies solubles con el estado de oxidación +2.

Ahora vamos a interpretar el diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-bromuro-agua a 25 °C (Figura 2). La comparación del diagrama de Pourbaix para el sistema simple níquel-agua a 25 °C en la Figura 1 con el diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-bromuro-agua a 25 °C (Figura 2) muestra que la formación de la especie acuosa NiBr_2 extiende el rango de solubilidad del níquel a valores de pH más altos y a potenciales más bajos, especialmente en disoluciones ácidas, neutras y débilmente alcalinas, como resultado de la desestabilización de la especie sólida $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ y la promoción de un comportamiento más activo del níquel.

Finalmente, vamos a interpretar los diagramas de Pourbaix simplificados para el níquel en agua a 25 °C en ausencia y en presencia de ion bromuro (Figuras 3 y 4). La comparación de los diagramas de Pourbaix simplificados para el níquel en agua en ausencia de ion bromuro (Figura 3) y en presencia de ion bromuro (Figura 4) muestra que el tamaño de las áreas de inmunidad, corrosión y pasivación cambia con la presencia de ion bromuro. Así, el área de corrosión en disoluciones ácidas, neutras y débilmente alcalinas aumenta, mientras que las zonas de inmunidad, corrosión alcalina y pasivación disminuyen en presencia de ion bromuro.



5 Cierre

A lo largo de este documento hemos aprendido qué son, cuales son las principales características y cuál es la utilidad de los diagramas de Pourbaix, además de cómo se interpretan los datos representados en dichos diagramas.

6 Bibliografía

[1] Pourbaix, M.: "Lecciones de corrosión electroquímica, tercera edición", Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, 1987.

[2] "ASM Handbook, vol. 13: Corrosion, ninth edition.", Ed. ASM International, 1996, pág. 24.

[3] Fontana, M.G.: "Corrosion Engineering, third edition", Ed. McGraw Hill, 1988, pág. 453.

[4] Otero Huerta, E.: "Corrosion y degradación de materiales", Ed. Síntesis, 1997, pág. 36.