

MÉTODO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO APLICADO AO SISTEMA  
AÇO/ÁGUA DA REDE DE DISTRIBUIÇÃO: TAXAS DE CORROSÃO.

Maria de Fátima Calado Varela Reis

LNETI - ITI - DCEAI - SCPM

Rua Buenos Aires, 10

LISBOA

1 - INTRODUÇÃO. DOMÍNIO DE APLICAÇÃO

Este trabalho descreve, duma forma sintética, a aplicação do Método de Resistência de Polarização ao estudo da corrosão do sistema aço não ligado em água da rede de distribuição de Lisboa.

O Método da Resistência de Polarização (MRP), também chamado Métodos de Polarização linear (MPL) é um método que permite obter taxas de corrosão praticamente instantâneas, seguir modificações no metal com o tempo de exposição, seguir variações nas condições ambiente, etc, e que pode ser usado quer no laboratório, quer em Instalações Industriais. Sendo útil no diagnóstico e controle da corrosão, torna-se uma técnica expedita na MONITORAGEM da corrosão.

2 - BASES TEÓRICAS

O princípio deste método é muito simples: se a um me -

tal em livre corrosão se aplicar uma pequena polarização, obtém-se uma corrente. Essa corrente está relacionada com a polarização imposta através duma expressão deduzida por STERN e GEARY a partir das equações das curvas de Polarização e que é:

$$(1) \quad I_{COR} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{\Delta E / \Delta I} \quad \text{em que: } I_{COR} - \text{Intensidade de Corrente de Corrosão}$$

$\Delta E$  - Polarização

$\Delta I$  - Intensidade de Corrente Resultante

$\beta_a, \beta_c$  - Coeficientes de TAFEL

Duma forma mais simplificada pode ter-se:

$$(2) \quad I_{COR} = \frac{B}{R_p} \quad \text{em que: } B - \text{Constante}$$

$R_p$  - Resistência de Polarização

sendo:

$$(3) \quad B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)}$$

e

$$(4) \quad R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

### 3 - DETERMINAÇÃO DE TAXAS DE CORROSÃO PELO MRP

Sabendo que, através da lei de Faraday, se pode converter o valor de  $I_{COR}$  em valores de taxas de corrosão, poder-se-á usar o Método de Resistência de Polarização para a deter-

minação dessas taxas se for possível obter, os valores de  $R_p$  e da constante B.

#### 3.1 - DETERMINAÇÃO DE B

A determinação da constante B pode ser feita por calibração directa, com ensaios de perda de peso ou a partir do conhecimento dos coeficientes de Tafel com os quais se relaciona através da expressão (3). Estes coeficientes são geralmente obtidos através das rectas de Tafel das curvas de polarização em experiência realizada para o efeito mas também podem ser valores teóricos deduzidos ou valores retirados de literatura referente a sistemas semelhantes ao do estudo em questão.

#### 3.2 - DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE $R_p$

Os valores de  $R_p$  podem ser determinados através de circuitos eléctricos muito simples incluindo um potenciostato a trabalhar directamente com um sistema de dois ou de três eléctrodos imersos num líquido corrosivo. Podem também ser determinados por intermédio de aparelhos mais sofisticados que já existem no mercado e que, além de reunirem num único elemento todos os circuitos electrónicos necessários, permitem uma maior variedade de modos de determinação dos valores  $R_p$ . Este facto é de muito interesse pois estudos actuais provam não ser indiferente a utilização das técnicas da determinação dos valores de  $R_p$ , uma vez que os resultados obtidos podem variar

com a variável controlada (potencial ou corrente) e a forma de controle dessa variável, (dinâmica ou estática) com a velocidade e direcção do varrimento para uma técnica de imposição contínua ou com o tempo entre duas imposições consecutivas para uma técnica de imposição discreta.

#### 4 - LIMITAÇÕES DO MÉTODO

Este método, de aplicação fácil e rápida não é, contudo, isento de limitações. Estas podem classificar-se em três grupos que, em seguida, se apresentam resumidamente.

##### 4.1 - LIMITAÇÕES TEÓRICAS

As limitações teóricas são as limitações impostas pela derivação da equação de STERN e GEARY.

4.1.1 - A equação só é válida para pequenas polarizações, isto é, quando  $E$  é uma vez que só neste caso a curva de polarização se apresenta linear.

Na prática, usam-se valores de  $E=+10$  mV pressupondo-se que a curva apresenta linearidade numa região de 20mV à volta de  $E_{COR}$ . Se a curva nessa região apresentar pronunciada curvatura, originará determinações incorrectas para  $R_p$ .

4.1.2 - O modelo proposto por STERN e GEARY assenta no princípio de que as pequenas polarizações impostas devem produzir apenas alterações na velocidade dos processos

anódicos e catódicos e nunca sobre a sua natureza ou extensão. Em sistemas em que estas condições não sejam preenchidas o método não pode ser aplicado.

4.1.3 - No modelo, o valor do potencial de corrosão,  $E_{COR}$ , aparece como constante. Sabe-se que, nos sistemas reais, o  $E_{COR}$  varia ao longo do tempo podendo mesmo, em certos sistemas, ter flutuações grandes, rápidas e erráticas. Assim sendo, é possível que a polarização venha a efectuar-se na zona não linear produzindo grande sobrevalorização dos valores encontrados para as taxas de corrosão ou que a flutuação leve o potencial de corrosão para valores próximos dos potenciais das reacções anódica e catódica invalidando, completamente, a aplicação do método.

4.1.4 - O método só pode aplicar-se a sistemas em que a reacção de dissolução do metal e a sua correspondente reacção catódica sejam as únicas reacções que ocorrem com velocidade significativa.

##### 4.2 - LIMITAÇÕES PRÁTICAS

4.2.1 - Ao aplicar o Método de Resistência de Polarização só se mede o que está a acontecer no eléctrodo-teste e não no resto da instalação tornando inviáveis ou muito incertas as extrapolações para toda a instalação.

4.2.2 - O método só produz bons resultados em meios que sejam bons condutores devido aos efeitos de queda ôhmica a menos que estes possam, à partida, ser conhecidos e, por isso, possíveis de serem compensados. Também os filmes de óxidos devido ao mesmo efeito, podem vir a mascarar os resultados.

4.2.3 - Só se deve aplicar o método em meios onde se espera que ocorra apenas corrosão uniforme. Quando for provável a ocorrência de picadas ou outra forma de corrosão localizada, não se obtêm resultados precisos.

#### 4.3 - LIMITAÇÕES INSTRUMENTAIS

4.3.1 - Pode haver dificuldade em assegurar que o  $E_{COR}$  não varie rapidamente em certos sistemas mesmo durante o pequeno intervalo de tempo gasto na determinação de  $R_p$ . Assim, o eléctrodo poderá ser sobre polarizado e a medida invalidada.

4.3.2 - Também o tempo de resposta do aparelho pode ser baixo originando sobre polarizações e consequentes erros de medida.

#### 5 - APRECIACÃO DO MÉTODO

As limitações apresentadas são importantes e devem ter-se em consideração no estudo da corrosão para cada sistema.

Não devem, no entanto, ser enfatizadas na medida em que, para fins práticos, o que se deseja realmente não é a determinação das taxas de corrosão absolutas mas a tendência de evolução da corrosão e, nesse caso, os erros inerentes às limitações apontadas tornam-se pouco significativas para a maior parte dos sistemas.

Esta afirmação é corroborada pela larga aplicação que tem sido feita do método e pelo considerável êxito de que essas aplicações têm sido coroadas.

#### 6 - PARTE EXPERIMENTAL

##### 6.1 - OBJECTIVO DOS ENSAIOS

Os ensaios realizados tiveram por objectivo a determinação de taxas de corrosão para o sistema aço não ligado em água da rede de distribuição.

Este sistema que se torna bastante complexo por ter:

- muitas variáveis em presença,
- meio pouco condutor,
- filmes de óxidos depositados sobre o metal,
- potencial de corrosão com flutuações erráticas, etc,

é, no entanto, de muito larga aplicação. Daí o interesse do estudo.

##### 6.2 - BREVE DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS REALIZADOS

As determinações das taxas de corrosão foram feitas por ensaios de Perda de Peso e pelo Método de Resistência de Polarização. Neste, as determinações de  $R_p$  foram feitas por intermédio de um Potenciostato da TACUSSEL (CORROVIT) e a constante B

foi determinada a partir do traçado de curvas de polarização em experiência independente e por calibração directa com ensaios de perda de peso. Os valores de  $I_{COR}$  obtidos, foram convertidos em valores de taxas de corrosão através da Lei de Faraday.

### 6.3 - ENSAIOS POR PERDA DE PESO

Estes ensaios foram realizados em dois circuitos diferentes. Num, a que se chamou real, a água estava à pressão da rede e os provetes foram inseridos na conduta; no outro, a que se chamou simulado, a água estava à pressão atmosférica e em sistema de recirculação.

Em ambos foi usada a água da rede de distribuição com:

- temperatura ambiente
- caudal  $\pm$  constante
- regime intermitente (descarga, estagnante)
- tempos de exposição variando entre 2 e 30 dias
- provetes no interior de tubos em T.

Os resultados obtidos a 98% de confiança para as taxas de corrosão nos dois circuitos correlacionam-se bastante bem como pode ser visto pelo gráfico que se apresenta na Fig. 1.

Deste gráfico pode concluir-se que, para o sistema em estudo e nas condições indicadas, é praticamente indiferente usar um ou outro circuito.

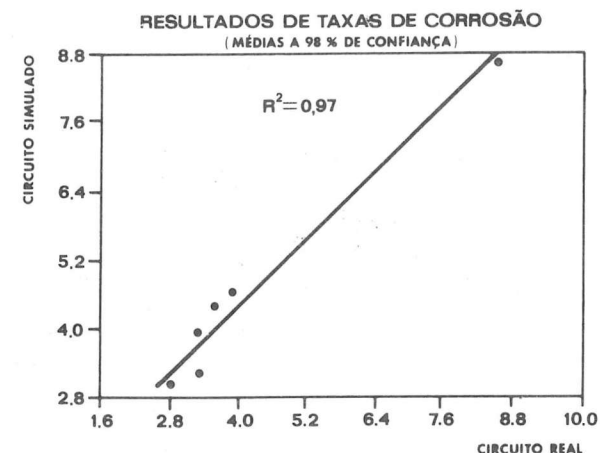


Fig.1

### 6.4 - ENSAIOS POR RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

#### 6.4.1 - MEDIDAS DE $R_p$

Os ensaios utilizando o Método de Resistência de Polarização para a determinação dos valores de  $R_p$ , foram realizados em célula com um sistema de três eléctrodos sendo o de referência o eléctrodo saturado de calomelanos, o auxiliar de platina e o de trabalho em aço não ligado.

Por se ter concluído, após um estudo efectuado, serem as técnicas de imposição de corrente as mais adequadas ao sistema e às condições operatórias, calcularam-se os valores de  $R_p$  pela razão das médias das polarizações resultantes e das intensidades de corrente impostas (técnica galvanostática) e pela determinação do coeficiente angular da melhor recta ajustada à volta de  $E_{COR}$  para cada ensaio (técnica galvanodinâmica) Quer

numa técnica, quer na outra, a intensidade de corrente imposta foi sempre  $|I_{ap}| \leq 500 \text{ nA}$ .

Os resultados obtidos para as medidas de  $R_p$  ao longo do tempo são os que se apresentam na Fig. 2.

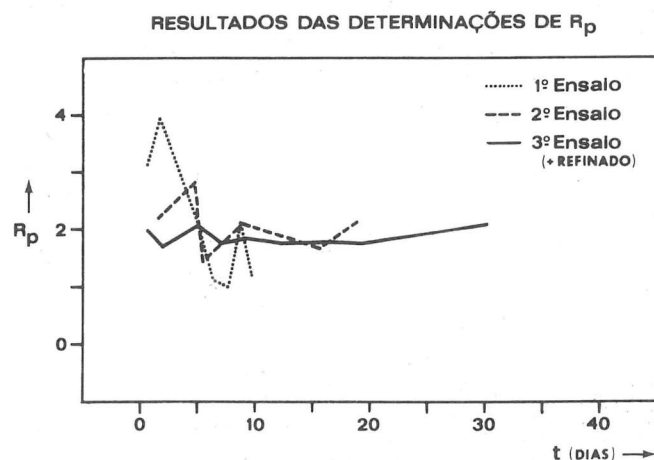


Fig. 2

#### 6.4.2 - DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE B

A determinação do valor da constante B foi feita por calibração com dados de Perda de Peso e através dos valores dos coeficientes de Tafel retirados do traçado das curvas de Polarização em idênticas condições teste e em experiência independente.

Os valores resultantes foram, respectivamente, 16 e 49. Foram estes os valores que vieram a ser utilizados no cálculo das intensidades de corrente de corrosão conjuntamente com os valores de  $R_p$  obtidos anteriormente.

O cálculo das taxas de corrosão foi feito por meio da expressão da Lei de Faraday.

#### 7 - COMPARAÇÃO ENTRE AS TAXAS DE CORROSÃO OBTIDAS (P.P. e R.P.)

Para cada um dos valores calculados para B foi estabelecida a correlação entre as taxas de corrosão obtidas pelos dois métodos (P.P. e R.P.).

Como pode verificar-se através dos gráficos da Fig. 3, a correlação não é muito boa, qualquer que seja o valor de B o que aliás já era, em certa medida, esperado, dada a complexidade do sistema em estudo.

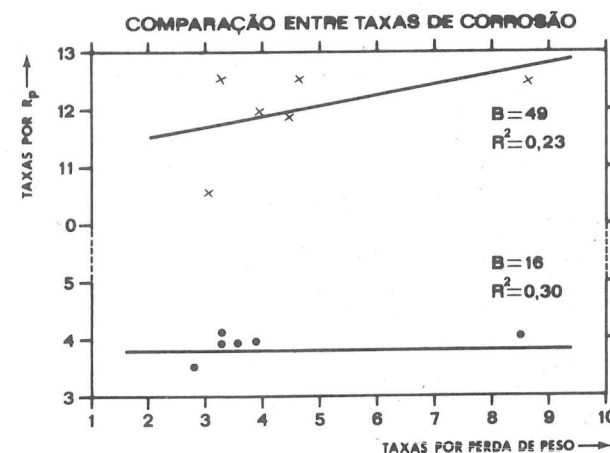


Fig. 3

Por outro lado, também se pode concluir que a diferença verificada entre os valores da constante B, não influencia muito os resultados finais uma vez que a correlação entre os dois métodos, para qualquer valor de B, é muito semelhante.

## 8 - CONCLUSÃO

O facto de se verificar que a correlação entre os resultados por P.P. e R.P. não é muito boa, não nos pode levar à conclusão da não utilização futura do método R.P. no sistema aço não ligado em água. Esta pequena correlação deixa uma pista de investigações futuras neste sistema no sentido de controlar determinadas variáveis e de estudar a gama de variação doutras de forma a determinar as condições óptimas de aplicação do método ao sistema em questão.

Por outro lado, dado que o objectivo da aplicação prática deste método ao sistema em estudo é, principalmente, a monitoragem da corrosão em sistemas de aquecimento e arrefecimento e dada a possibilidade de acumulação de erros nas medidas de corrosão em sistemas deste tipo, poder-se-ão considerar os desvios verificados aceitáveis para o objectivo pretendido sem perder de vista a necessidade de estudos mais aprofundados para o sistema testado.

## 9 - REFERÊNCIAS

1. ROWLANDS, J.C. e MORELAND, P.J., Br. Cor. J. (1977) 12, 2.
2. CALLOW, L.M., RICHARDSON, J.A. e DAWSON, J.L., Br. Cor. J. (1976) 11, 3
3. MANSFELD, F. "Advances in Corrosion Science and Technology", Vol. 6 (1976)
4. VARELA REIS, M.F.C., Relatório de Estágio Científico, LNETI (1980)
5. ROWLANDS, J.C. e BENTLEY, M.N., Br. Cor. J. (1972) 7, 1.

## ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DA DESPROTONAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ag(I), Cu(II) e Cd(II) COM 1-(2-CARBAMOILETIL)- -2-ALQUILIMIDAZOLAS: MODELOS INTERPRETATIVOS

M. Teresa S.D. Vasconcelos e Adélio A.S.C. Machado

C.I.Q. (U.P.), Departamento de Química, Faculdade de Ciências  
4000 PORTO

No decurso de trabalho realizado para determinação, por potenciometria, das constantes de estabilidade dos complexos formados, em solução, entre 1-(2-carbamoiletil)-2-alquilimidazolas ( $H_2N-C(=O)-CH_2-CH_2-N-CR=N-CH=CH$ ,  $R=H$ , CIm;  $R=CH_3$ , CMIm e  $R=C_2H_5$ , CEIm) e Ag(I), Cu(II) e Cd(II), detectou-se a ocorrência de complexos 1:1 e 1:2 monodesprotonados relativamente aos ligandos na forma neutra (LH). Em espécies tão complexas como estas, é controverso definir qual o átomo ou o grupo de átomos que sofre desprotonação, por os dados potenciométricos serem insuficientes para o fazer. Uma possibilidade é a desprotonação ocorrer nos ligandos orgânicos: em comunicação anterior (1) sobre os sistemas de catião prata(I) avançou-se a hipótese de a desprotonação ocorrer no grupo amida; na imidazola, que foi estudada em paralelo com os ligandos anteriores, a desprotonação foi atribuída ao grupo pirrólico,  $>N(1)-H$  (2). Uma outra possibilidade alternativa é a desprotonação ter lugar numa molécula de água da esfera de coordenação, com formação de hidroxocomplexos mistos. Nesta comunicação, analisam