Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo das variações de pH nos ensaios de corrosão

Sérgio E. A. Filho[1], Zehbour Panossian[2], Vanessa Y. Nagayassu[3], Neusvaldo L. de Almeida[4]
Eduardo W. Laurino[5], Gutemberg de S. Pimenta[6]

Abstract

In general, before starting laboratory corrosion tests, it is common to characterize both, the test solutions and the metallic coupons. During and after the end of these tests, the focus is directed mainly to the metallic coupons, giving little attention to the eventual modifications of the test solutions, especially to the pH changes. Additionally, it is assumed that the pH of the test solutions increases continuously due to the alkalinization provoked by the cathodic reactions responsible for the metal corrosion.

In this work, some corrosion tests are described, in which the pH variations were monitored. The obtained results showed that not always does the increase of the pH occur, but the pH changes are depending on the test conditions, such as test solution composition, the degree of aeration and the degree of confinement.

Keywords: corrosion test, pH changes

Resumo

Nos ensaios de corrosão conduzidos em laboratório, normalmente faz-se a caracterização do material metálico e do meio corrosivo em estudo, antes da exposição do metal ao meio. Durante e após o ensaio, o foco é, via de regra, dirigido ao material metálico, pouca atenção sendo dada às alterações ocorridas no meio, principalmente, no que se refere ao pH. Além disto, admite-se que o meio vai continuamente assumindo caráter alcalino, visto que as duas reações catódicas responsáveis pela corrosão dos metais em meio aquoso são de caráter alcalinizante.

No presente trabalho, alguns ensaios são descritos, nos quais as variações de pH foram monitoradas, verificando-se que nem sempre ocorre alcalinização contínua, sendo o pH dependente das condições do ensaio, tais como natureza dos constituintes químicos do meio, do nível de aeração e do confinamento.

Palavras-chave: ensaios de corrosão, mudanças de pH

[1] Químico, pesquisador do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (e-mail: seabud@ipt.br)
[2] Doutora em Ciências, Professora convidada da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e responsável pelo Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (e-mail: zep@ipt.br)
[3] Mestre em Engenharia, Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (e-mail: vann@ipt.br)
[4] Mestre em Engenharia, Pesquisador do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (e-mail: neuval@ipt.br)
[5] Consultor Técnico, Petrobras Transporte/Transpetro (e-mail: laurino@petrobras.com.br)
[6] Consultor Sênior, Petrobras/Cenpes (e-mail: gutembergsp@petrobras.com.br)

1. Introdução

Na grande maioria dos ensaios de imersão de verificação de desempenho de materiais metálicos, os ensaios são conduzidos com foco nas alterações dos corpos-de-prova metálicos em ensaio. Estes, além de serem cuidadosamente caracterizados antes de sua imersão no meio corrosivo, tornam-se foco das inspeções realizadas durante o desenvolvimento dos ensaios e, após o término destes, são devidamente caracterizados por meio das mais diferentes técnicas, dentro as quais se citam os exames metalográficos e as análises químicas tanto qualitativas como quantitativas. Já as soluções utilizadas, raramente, são submetidas a algum tipo de ensaio de caracterização após o término dos ensaios de imersão.

No entanto, muitas vezes, para melhor compreender os resultados obtidos nos ensaios de imersão, é importante também analisar as alterações que ocorrem na solução de ensaio.

No presente trabalho, serão descritos dois casos de ensaios de imersão, nos quais o pH das soluções de ensaio foi monitorado e os valores encontrados foram fundamentais para a interpretação dos resultados destes ensaios.

2. CASO I - Ensaio de verificação da corrosividade de derivados de petróleo segundo a metodologia NACE TM 0172

Antes de transportar os derivados de petróleo por dutos, a sua corrosividade é verificada por meio do ensaio NACE TM-0172 (1) intitulado "*Determining Corrosive Properties of Cargoes in Petroleum Product Pipelines*". Caso se comprove corrosividade inaceitável, ensaios complementares são realizados para determinar a quantidade mínima de inibidor necessária para diminuir a corrosividade a níveis aceitáveis. O ensaio NACE avalia a corrosividade do derivado em condições não-estagnadas e na presença de água aerada, condição esta comum em dutos (2).

O referido ensaio consiste em verificar as alterações visuais que ocorrem em corpos-de-prova de aço-carbono padronizados imersos durante quatro horas, com agitação, no derivado de petróleo em estudo no qual são adicionados 10% de água (com pH = 7,0). Por meio da porcentagem da área corroída, e não da intensidade da coloração dos produtos de corrosão ou da perda de massa, avalia-se a corrosividade do derivado, atribuindo-se a esta porcentagem um grau de corrosividade. Cabe citar, que a água é adicionada, pois a corrosividade dos derivados de petróleo é devida à presença da água de formação proveniente do processo de extração/refino do petróleo e da água incorporada durante o armazenamento em tanques não-herméticos (3). Na ausência de água, não ocorre corrosão.

Um fato importante a ser citado é que este ensaio foi desenvolvido para avaliar a corrosividade dos derivados de petróleo de outros países. No Brasil, a água residual presente em alguns dutos que transportam derivados de petróleo apresenta um pH ácido (da ordem de 4). Por esta razão, foi introduzida uma modificação no ensaio NACE pelo setor de petróleo nacional: a água adicionada ao derivado é previamente acidificada com ácido clorídrico diluído (pH = 4,5).

Além do pH, os profissionais que executam o ensaio, nos laboratórios de controle da corrosividade de derivados de petróleo, não têm conhecimento sobre a influência das outras variáveis do ensaio, citando: grau da agitação, quantidade de água adicionada, geometria do corpo-de-prova, temperatura e tempo de ensaio.

Em uma ampla pesquisa bibliográfica realizada, não foram encontrados trabalhos que discutissem o referido ensaio. Localizou-se apenas um trabalho recente realizado por Ferreira

e colaboradores (4). Entre outros parâmetros, os autores verificaram a influência do pH da água adicionada nos resultados do ensaio NACE e verificaram que não há diferença de resposta quando o ensaio é feito com água de pH 4,5; 6,5 e 8,5. Os autores concluíram que a influência do pH da água não pode ser avaliada adequadamente com base no ensaio NACE. Diante disto, considerou-se importante desenvolver um estudo objetivando a verificação da influência das diferentes condições de realização do ensaio NACE nos resultados obtidos. Este estudo não só permitiria a melhor compreensão do ensaio, mas também viabilizaria, caso necessário, a adoção de condições mais representativas das condições brasileiras. Assim, foi desenvolvido um amplo projeto em parceria com a PETROBRAS, cujos objetivos foram: verificar a influência, nos resultados obtidos com o ensaio NACE, do pH, da temperatura, do teor de água, do grau de agitação, do tempo de ensaio e da geometria do corpo-de-prova; fazer avaliação quantitativa por meio da determinação da perda de massa e correlacionar os resultados da avaliação visual e da perda de massa (5).

Neste trabalho, será apresentada a etapa do referido estudo cujo objetivo foi elucidar a partir de abordagem teórica e experimental, a influência do pH da água adicionada na corrosividade de derivados de petróleo em relação ao ferro, no contexto da metodologia NACE.

Para a realização do ensaio NACE, utilizaram-se todos os materiais e equipamentos recomendados pela NACE TM-0172, quais sejam: corpo-de-prova cilíndrico com uma das extremidades de formato cônico (base cônica), conforme mostra a Figura 1a; agitador mecânico (Figura 1b); recipiente de vidro (Figura 1c); equipamento *Rust preventing Characteristics Oil Bath* (Figura 1d) e termômetro.

A metodologia NACE TM-0172 (1) apresenta de forma detalhada o procedimento de ensaio que, de maneira resumida, segue os seguintes passos:

- **preparação do corpo-de-prova:** fixação do corpo-de-prova em um agitador mecânico (Figura 1b) e ajuste da velocidade de agitação na faixa de velocidade de 1700 rpm a 1800 rpm seguida de lixamento com utilização de lixa de grana 100 (carbeto de silício) até retirada de possíveis manchas provenientes da corrosão do aço-carbono;
- **condução do ensaio:** adição de 300 mL do derivado no recipiente de ensaio (copo - Figura 1c) e sua colocação nos orifícios apropriados do equipamento mostrado na Figura 1d, seguida da colocação da tampa, do termômetro e acionamento do agitador do equipamento para uma velocidade de rotação entre 950 rpm e 1050 rpm até a temperatura atingir (38,0 ± 1,0)ºC; colocação dos corpos-de-prova devidamente secos e conectados aos suportes de acrílico nos furos apropriados das tampas seguida de agitação por 30 min; desligamento da agitação após os 30 min para adição de 30 mL da água destilada e acionamento da agitação; condução do ensaio por três horas e meia após a adição de água; desligamento da agitação; retirada dos corpos-de-prova do ensaio; lavagem com acetona P.A.; avaliação da superfície dos corpos-de-prova para a quantificação da porcentagem da área corroída; atribuição do grau de corrosividade do derivado ensaiado de acordo com a Tabela 1 e medição do pH da fase aquosa após a retirada do corpo-de-prova .

Conforme mencionado, este estudo foi realizado em várias etapas quais sejam: realização de um planejamento de experimentos com todas as variáveis que se desejava estudar; análise dos resultados do primeiro planejamento e estudo individual detalhado das variáveis.

A análise estatística dos resultados do planejamento de experimentos inicial revelou, a um nível de significância de 5%, que o pH não era uma variável significativa para a porcentagem de área corroída dos corpos-de-prova, confirmando os dados da literatura (4). Este resultado foi surpreendente, pois, esperava-se que o pH tivesse uma influência

significativa, uma vez que se sabe que, para o aço-carbono, meios ácidos são mais agressivos que meios neutros e alcalinos. Para tentar entender esta aparente discrepância, foram feitas algumas reflexões que levaram à condução de ensaios específicos, os quais acabaram por permitir a compreensão clara dos resultados obtidos.

Primeiramente, levantou-se a questão da natureza da reação catódica: nas condições do ensaio em que se tem uma forte agitação, a água presente no derivado estaria saturada em oxigênio o que poderia levar a supor que a redução do oxigênio fosse a reação catódica predominante, o que explicaria a não-significância do pH nos resultados obtidos.

Para verificar esta questão, levantaram-se curvas de polarização do aço-carbono imerso em água sujeita a uma agitação similar a do ensaio NACE. A corrente limite para a reação de redução do oxigênio encontrada foi da ordem de 1.10^{-4} A/cm^2. Usando este dado e os parâmetros eletroquímicos das reações:

$$Fe^{2+} + 2e \Leftrightarrow Fe$$

$$2H^{+} + 2e \Leftrightarrow H_2$$

construíram-se curvas de polarização teóricas para os três valores de pH considerados. Estas curvas, juntamente com os dados eletroquímicos obtidos da literatura (6), estão apresentadas na Figura 2.

Observando a Figura 2, pode-se verificar que para valores de pH de 7 e 10, a reação de redução do oxigênio determina a velocidade de corrosão do aço-carbono e, para o pH de 4,5, é esperada uma influência da reação de redução do cátion hidrogênio. Isto levaria a supor que pelo menos para o pH de 4,5, a análise estatística mostrasse uma pequena significância da influência do pH. Como isto não ocorreu, resolveu-se continuar a investigação. Para tal, voltou-se a atenção para a Tabela 2: nesta Tabela são apresentados os valores de pH da fase aquosa de todos os ensaios realizados no planejamento de experimentos, após o seu término, separando em grupos com pH inicial fixado em pH 4,5; pH 7 e pH 10. Observando esta Tabela, pode-se verificar:

- independente do pH inicial, a fase aquosa tende a assumir um pH próximo do neutro;
- de uma maneira geral, os valores de pH final dos ensaios iniciados com pH 4,5 são ligeiramente inferiores aos iniciados com pH 7,0; que por sua vez são ligeiramente inferiores em relação àqueles iniciados com pH 10.

Uma importante questão seria então a seguinte: qual o tempo necessário para o pH atingir o valor próximo do neutro? Se este tempo fosse curto, a razão da não-significância da influência do pH ficaria esclarecida. Diante deste questionamento, conduziram-se mais três ensaios, cada um com valor diferente de pH inicial da fase aquosa, a saber: 4,5: 7,0 e 10,0. O ensaio foi interrompido a cada dez minutos para medir o pH da fase aquosa. Em seguida, construíram-se gráficos de pH em função do tempo os quais estão mostrados na Figura 3.

Observando a Figura 3, pode-se verificar que:

- nos três casos, o pH da fase aquosa varia e assume pH próximo ao neutro;
- no ensaio iniciado com pH 4,5, ocorre um aumento rápido do pH que atinge valores próximos do neutro. Em seguida, o pH oscila ao redor do pH neutro;

- no ensaio iniciado com pH 7,0, também ocorre inicialmente um aumento rápido, atingindo um valor próximo a 8,0. Em seguida, o pH abaixa gradativamente para valores próximo do neutro;
- no ensaio iniciado com pH 9,5, há uma diminuição rápida do pH, e depois também uma oscilação.

Com base no exposto, verificou-se que, de fato, a reação de redução de oxigênio era a reação catódica predominante. Para pH de 4,5, a despeito da importância da reação de redução do oxigênio, tem-se uma importante influência da reação de redução do cátion hidrogênio. No entanto, como o pH da fase aquosa rapidamente aproxima-se da neutralidade, a ação do hidrogênio é neutralizada.

Apesar de ter sido encontrada a razão da não significância do pH da fase aquosa, as seguintes questões ficaram ainda sem explicação:

- por que o pH da fase aquosa tendia a valores próximos do neutro, independente do pH inicial?
- esta variação do pH ocorria por alguma ação do derivado ou da agitação?

Para responder estas questões, primeiramente foram realizados três ensaios muito simples: imersão de chapas de aço-carbono em água destilada fervida (sem derivado), em sistema aberto, com os seguintes valores iniciais de pH:

- pH 4,5 (acertada com solução diluída de ácido clorídrico);
- pH 7,0 (valor natural, após fervura);
- pH 9,5 (acertado com solução diluída de hidróxido de sódio).

A Figura 4 apresenta o aspecto das chapas de aço imersas nas três soluções, juntamente com os valores de pH medidos em diferentes tempos de imersão. Pode-se verificar que, mesmo na ausência de derivado e sem agitação, a tendência dos valores de pH foi a mesma: nos três casos, o pH da fase aquosa alcança um pH próximo ao neutro. Com isto concluiu-se que o comportamento do pH observado nos ensaios NACE não é devido ao derivado e/ou à agitação.

Com o objetivo de investigar melhor a variação de pH, mais uma série de três ensaios NACE foi então realizada, adotando-se as seguintes condições e respostas de ensaio:

- **condições:** água destilada, sem adição de derivado e com pH de 4,5; 7,0 e 9,5; agitação de 1050 rpm; temperatura de 25°C;
- **respostas:** medição do pH da água a cada 10 minutos (a cada 10 minutos a agitação era interrompida para esta medição); medição do pH da água após ebulição (esta somente ao final do ensaio).

Todos os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na Figura 5.

Observando os resultados apresentados na Figura 5, um fato chama a atenção: em todos os casos, o pH da água após o ensaio mudou quando a mesma foi fervida. Isto mostrou que o pH final da fase aquosa de todos os experimentos devia estar sendo fortemente influenciado pela absorção de dióxido de carbono da atmosfera.

Após ter sido levantada essa suposição, ainda ficou a seguinte questão: o fato da água tender a valores próximos do neutro independente do pH inicial estaria relacionado de alguma forma com o corpo-de-prova de aço-carbono? Para responder esta questão, foram realizados

mais três ensaios semelhantes ao anterior, mas sem corpo-de-prova. O pH da água foi medido a cada 10 minutos, sem interrupção da agitação. Os resultados estão apresentados na Figura 6.

Observando a Figura 6, pode-se verificar que, para os ensaios realizados com pH 7,0 e 9,5, a variação de pH da água não dependia da presença do corpo-de-prova de aço-carbono, diferentemente do ensaio realizado com pH 4,5. Para comprovar esta suposição, após o término do ensaio realizado somente com água (pH 4,5), colocou-se um corpo-de-prova na solução de ensaio e mediu-se o pH novamente a cada 10 minutos durante 4 h. O resultado está também apresentado na Figura 6. Com este ensaio, pôde-se concluir que a variação do pH da água (para o caso de pH = 4,5) era influenciada pela presença do corpo-de-prova de aço-carbono.

É conveniente citar que em todos os ensaios realizados no presente estudo, tanto os produtos de corrosão aderidos na superfície dos corpos-de-prova como presentes nas fases aquosas assumiam uma coloração avermelhada, o que indica a presença de íons férrico. Isto de fato é esperado, pois todos os ensaios foram realizados em frascos abertos e com forte agitação, portanto em meios aerados.

Apenas a título de confirmação, os produtos de corrosão formados na superfície dos corpos-de-prova de um dos ensaios e, também, os produtos de corrosão presentes na água retirada após o ensaio foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X e difratometria de raios X. Os resultados obtidos confirmaram que os produtos de corrosão eram constituídos por óxidos férricos contendo óxidos ferrosos, a saber:

- **produtos de corrosão presentes na superfície de um dos corpos-de-prova**: lepidocrocita (óxido básico de ferro III); magnetita (óxido de ferro II, III) e maghemita (óxido de ferro III);
- **produto de corrosão presente na fase aquosa**: lepidocrocita (óxido básico de ferro III).

Para entender as razões dos resultados obtidos, foi feito um estudo teórico detalhado considerando os seguintes sistemas: água em contato com ar atmosférico puro ($H_2O/O_2/CO_2$); água em contato com ferro com e sem contato com atmosferas puras isentas de CO_2 (Fe/H_2O e $Fe/H_2O/O_2$) e finalmente água em contato com ferro em contato com atmosferas puras contendo CO_2 ($Fe/H_2O/O_2/CO_2$). Em alguns destes sistemas, nos mais simples, o pH de equilíbrio foi calculado usando o método de aproximações sucessivas (7), envolvendo todas as possíveis reações envolvidas, considerando inclusive a formação de hidróxidos de ferro II e de ferro III. Ns dissertação de mestrado de NAGAYASSU (5), é apresentado com detalhe todo o desenvolvimento feito com discussão.

Sabendo que existem disponíveis programas que fazem os cálculos necessários para a determinação do pH de equilíbrio de diferentes sistemas rapidamente, foi lançada mão de um aplicativo para verificar a adequação do desenvolvimento feito para os cálculos do pH de equilíbrio. Assim, utilizou-se o aplicativo MINTEQA2/PRODEFA2 (8) para calcular o pH final de equilíbrio não só para os sistemas mais simples para os quais o cálculo foi feito manualmente, mas também para os demais sistemas, tentando reproduzir todos os experimentos apresentados anteriormente. Os resultados obtidos deram subsídios para compreensão das variações de pH observadas nos experimentos descritos. Estes resultados estão apresentados e discutidos de maneira resumida a seguir.

Água com diferentes valores de pH em contato com ar atmosférico puro ($H_2O/O_2/CO_2$)

Estas condições correspondem àquelas apresentadas na Figura 6. Os resultados dos cálculos do pH de equilíbrio estão apresentados na Tabela 3. Para elaborar esta Tabela, foi feita a hipótese de que as variações de pH eram decorrentes da absorção de CO_2.

Pode-se verificar que os valores previstos termodinamicamente são muito próximos aos valores obtidos experimentalmente. Assim sendo, conclui-se que a referida hipótese é verdadeira, ou seja: as variações de pH observadas quando a água destilada é colocada em contato com ar atmosférico são decorrentes da absorção de CO_2. Esta absorção é tão mais significativa quanto maior é o pH da água, sendo desprezível para águas ácidas**.**

Água em contato com ferro sem contato com atmosferas, ou seja, sistema desaerado (Fe/H_2O)

Nenhum experimento foi realizado nesta condição, no entanto ela foi incluída para facilitar a compreensão dos demais experimentos.

Sabe-se que num sistema desaerado, a corrosão do ferro ocorre como conseqüência das seguintes reações:

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ reação anódica

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ reação catódica em meios não-aerados

Pode-se verificar que a corrosão do ferro determina a alcalinização da solução, fato já bem estabelecido. Estas reações prosseguem até se atingir o limite de solubilidade do $Fe(OH)_2$. A partir daí, ocorre a precipitação deste hidróxido Segundo a reação:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_{2\ \text{sólido}}$$

Uma vez formado, o sólido $Fe(OH)_2$ permanece em equilíbrio com as espécies solúveis que lhe deram origem. Usando o método de aproximações sucessivas, foi calculado o pH de saturação do $Fe(OH)_2$, ou seja o pH no qual começa a precipitação deste hidróxido, tendo sido encontrado o valor de 9,2, valor este que é o mesmo citado na literatura para soluções saturadas em $Fe(OH)_2$ (9). Assim sendo, é de se esperar que em soluções ácidas, neutras ou ligeiramente alcalinas desaeradas, em contato com o ferro, ocorra um aumento gradativo do pH. até o ponto de saturação do $Fe(OH)_2$, o qual ocorre em pH 9,2. Depois deste ponto, espera-se a estabilização deste pH. A Figura 7 mostra uma curva teórica para esta situação obtida com o aplicativo MINTEQA2/PRODEFA210 (8).

Cabe ainda considerar o caso de uma solução com pH inicial maior do que 9,2. Neste caso, assim que começar a corrosão, a solução rapidamente tornar-se-ia supersaturada em relação ao $Fe(OH)_2$ sólido. O pH poderia eventualmente manter-se acima de 9,2. No entanto, após algum tempo, ocorreria a precipitação do $Fe(OH)_2$, com conseqüente diminuição do pH da solução até o valor de equilíbrio de 9,2, o qual permaneceria constante.

Água em contato com ferro com contato com atmosferas isentas de CO_2, ou seja, sistema aerado ($Fe/H_2O/O_2$), com oxidação total dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+}

Para este caso, também, nenhum experimento foi realizado. Nestas condições, as reações responsáveis pela corrosão do ferro, seriam as seguintes:

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	reação anódica
$H_2O + 4e + O_2 \rightarrow 4OH^-$	reação catódica, em meio aerado
$4Fe^{2+} + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe^{2+} + 4OH^-$	oxidação completa dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+}
$Fe^{3+} + 3OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_{3\ sólido}$	precipitação do hidróxido férrico no momento em que se atinge o limite de sua solubilidade

Como o produto de solubilidade do $Fe(OH)_3$ é muito baixo (6.10^{-38}), todos os íons Fe^{3+} e OH^- produzidos na corrosão do ferro iriam reagir imediatamente entre si, determinando a precipitação de $Fe(OH)_3$, deixando a solução praticamente livre destes íons. Nestas circunstâncias, não se verificará nenhuma mudança de pH da solução. Esta afirmação pode ser melhor compreendida por meio das reações parciais e totais abaixo apresentadas:

$4Fe + 4H_2O + 2O_2 \Leftrightarrow 4Fe^{2+} + 8OH^-$	reação de corrosão do ferro
$4Fe^{2+} + 2H_2O + O_2 \Leftrightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^-$	oxidação total de Fe^{2+} para Fe^{3+}
$4Fe^{2+} + 12OH^- + O_2 \Leftrightarrow 4Fe(OH)_{3\ sólido}$	precipitação de $4Fe(OH)_3$
$4Fe + 6H_2O + 3O_2 \Leftrightarrow 4Fe(OH)_{3\ sólido}$	reação global: não há nem geração e nem consumo de OH^-, portanto não há variação de pH

Pelo exposto conclui-se que, se num sistema aerado, todos os íons de Fe^{2+} fossem oxidados a Fe^{3+}, o pH da solução não sofreria alcalinização. Na prática, esta reação nunca é completa, de modo que sempre se tem um residual de Fe^{2+}. No entanto, esta oxidação é favorecida em meios ácidos, visto que ela produz OH^-. Assim, durante a corrosão de ferro, quanto mais ácido for o meio, maior será a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+}.

Água em contato com ferro com contato com atmosferas isentas de CO_2, ou seja, sistema aerado ($Fe/H_2O/O_2$), com oxidação parcial dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+}

Esta condição é similar àquela em que foram conduzidos os experimentos da Figura 5, sendo a única diferença a ausência de CO_2. No entanto, como no final destes experimentos, a solução de ensaio foi fervida, o pH após ebulição representa com boa aproximação o pH de equilíbrio da condição proposta neste item.

Aplicando todos as conclusões das discussões anteriores, pode-se afirmar que as seguintes reações ocorrem no sistema real $Fe/H_2O/O_2$;

- a corrosão do ferro ocorre com geração de íons Fe^{2+} e consumo de H^+ (ou geração de OH^-). Esta reação determina o aumento gradual do pH da solução;

- oxidação de parte dos íons Fe^{2+} gerados para Fe^{3+} e posterior precipitação de $Fe(OH)_3$. Estas reações restringem o aumento do pH da solução, porém não impedem, pois nem todos os íons Fe^{2+} gerados participam dela. Esta oxidação é favorecida em meios ácidos;
- saturação da solução com os íons Fe^{2+}, especialmente junto à interface Fe/H_2O, e precipitação de $Fe(OH)_2$ quando o pH atingir localmente o valor de 9,2.

Pelo exposto, pode-se concluir que, nestas condições, o pH final é governado pela quantidade de íons de Fe^{2+} que não se oxidaram para Fe^{3+}. Resumindo, pode-se afirmar que quando se imerge uma barra de ferro em água e se mantém este sistema em contato com ar isento de CO_2, por um período finito de tempo, o pH da água assumiria um valor entre o pH inicial e o pH de saturação do $Fe(OH)_2$ (que é de 9,2). Para curtos períodos, quanto mais alcalino o meio, mais rápido o pH atingirá o valor de saturação do $Fe(OH)_2$ e, quanto mais ácido, mais o pH permanecerá próximo ao valor inicial. Esta afirmação é corroborada pelos valores de pH, após ebulição dos experimentos apresentados na Figura 5: para um pH inicial de 4,5 o pH da solução no final do ensaio, após ebulição, foi de 7,14. Já para o pH inicial de 7,6, obteve-se uma valor de 8,9.

Água em contato com ferro com contato com atmosferas na presença de CO_2 ($Fe/H_2O/O_2/CO_2$)

Esta condição é justamente aquela dos ensaios apresentados nas Figuras 5, qual seja, um corpo-de-prova de aço mergulhado em água pura em contato com atmosfera natural, que contém O_2 e CO_2.

A primeira questão que surge é a seguinte: o CO_2 absorvido pela água permanece na forma dissolvida (HCO_3^- ou CO_3^{2-}) ou precipita formando compostos com os íons Fe^{2+} ou Fe^{3+}, tais $FeCO_3$ ($K_{ps} = 3{,}13\ 10^{-11}$) (10).

Para água pura (pH = 7,0), a quantidade de CO_3^{2-} presente na água após a absorção do CO_2 da atmosfera é muito pequena, sendo da ordem de 2.10^{-11} mol/L (5). Nestas condições, a quantidade de Fe^{2+} necessária para que houvesse precipitação de $FeCO_3$ seria muito elevada, de modo que se pode admitir que não ocorrerá precipitação. Pourbaix (11) descreve uma experiência na qual uma amostra de ferro é imersa em uma solução saturada de bicarbonato de sódio (pH = 8,4) em meio aerado e afirma que, nestas condições, o ferro se mantém passivo por meio da formação de óxidos/hidróxidos de ferro na sua superfície, e não de carbonatos. Além disso, em simulações feitas com dados das experiências mostradas na Figura 5, com o aplicativo MINTEQA2/PRODEFA2 (8), foi verificado que não há condições de precipitação de carbonato de ferro.

Assim, pode-se supor que nas experiências em estudo não há precipitação de carbonato e que todo CO_2 absorvido pelo ar é mantido dissolvido na forma de íons HCO_3^- e CO_3^{2-}, sendo a quantidade deste último insignificante. Assim, as variações de pH observadas devem ser conseqüência da absorção de CO_2, da corrosão do ferro e da precipitação de óxidos/hidróxidos de ferro.

Discussão dos resultados experimentais apresentados nas Figuras 5 e 6

Para facilitar a discussão, os resultados dos experimentos foram reapresentados resumidamente na Tabela 4.

Pela Tabela 4, pode-se verificar que a água com pH = 4,5 em contato com o ar não sofre alteração de pH. Isto de fato é esperado visto que a única maneira de haver alteração de pH seria a absorção de CO_2 do ar. Como a água é ácida, a absorção de CO_2 é desprezível. No

entanto, nesta mesma água, quando se mergulha um corpo-de-prova de aço, o pH começa imediatamente a aumentar (Figura 6b). Isto ocorre porque o aço começa a corroer o que determina o aumento do pH. Este aumento, no entanto, não é significativo por duas razões:

- parte dos íons Fe^{2+} produzidos é oxidada a íons Fe^{3+}, os quais precipitam formando óxidos/hidróxidos férricos altamente insolúveis, isto restringe o aumento de pH, pois os íons OH^- produzidos na corrosão do aço e na oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} são consumidos na precipitação dos óxidos/hidróxidos. A formação de Fe^{3+} e a precipitação dos óxidos/hidróxidos férricos foi verificada visualmente pela formação de produtos de corrosão avermelhados na superfície do corpo-de-prova, pelo leve avermelhamento da solução devido à suspensão de partículas avermelhadas e confirmada por difração de raio X;
- com a alcalinização, a absorção de CO_2 é favorecida, o que também restringe o aumento contínuo do pH. Este fato é percebido na prática pelo aumento do pH observado com a fervura, que determina a eliminação do CO_2 absorvido (o pH aumenta de 6,1 para 7,14).

Observando os resultados obtidos com a água neutra (pH = 7,0 ou pH = 7,6) e alcalina (pH = 9,5), verifica-se que somente o contato com o ar atmosférico é suficiente para determinar um abaixamento de pH, sendo isto mais significativo para a água alcalina. Lembrando os conceitos discutidos anteriormente, fica claro que o abaixamento de pH ocorreu como conseqüência da absorção do CO_2 do ar atmosférico, sendo que a água alcalina absorveu maior quantidade de CO_2. Este abaixamento persistiu na presença do corpo-de-prova de ferro. Mesmo que a corrosão do ferro tenha contribuído para o aumento gradativo do pH, a absorção do CO_2 manteve o pH baixo. Isto fica bem claro quando se observa o pH após fervura: em ambos os casos, verificou-se um significativo aumento do pH. O valor de pH esperado para os dois casos seria o mesmo. A diferença observada deve, muito provavelmente, ser conseqüência de erros experimentais. Após a fervura, esperou-se que a água esfriasse em repouso. Nesta etapa, muito provavelmente as soluções, agora alcalinas, absorveram CO_2. Caso as soluções fossem conservadas em atmosfera inerte, muito provavelmente, para ambos os casos, medir-se-ia o mesmo pH, sendo este valor determinado pela constante de equilíbrio do tipo de óxido/hidróxido ferroso formado. Se fosse somente $Fe(OH)_2$ (exemplo já visto) o pH final, muito provavelmente, seria 9,2.

Face ao exposto, pode-se agora entender o porquê da não-influência do pH nos resultados do ensaio NACE: durante o ensaio, as reações de oxidação do Fe a Fe^{2+} e de Fe^{2+} a Fe^{3+}, as reações de precipitação de óxido/hidróxidos e a absorção de CO_2 da atmosfera controlam o pH da fase aquosa, que caminha para um mesmo valor independente do valor do pH inicial.

3. CASO II - Estudo das variações de pH da interfase metal/eletrólito em ensaios submetidos à proteção catódica com e sem interferência de correntes AC

A preocupação com a corrosão de dutos catodicamente protegidos decorrente da interferência de correntes de natureza alternada (AC) tem aumentado nos últimos anos, sendo muitos os trabalhos publicados que objetivam entender o mecanismo desta corrosão e estabelecer parâmetros de medidas em campo para mitigar esta corrosão (12-42).

Partindo-se do pressuposto que ocorre uma alcalinização na interfase metal/eletrólito devido à corrente contínua (DC) do sistema de proteção catódica, alguns autores acreditam que a corrosão ocorre na região do diagrama de Pourbaix em que o aço se mantém passivo (35,36). A imposição da corrente AC determinaria, então, flutuações entre a região passiva e imune. Estas flutuações determinariam a formação de um filme poroso de caráter não-protetor que aumentaria de espessura a cada ciclo de oscilação entre a região imune e a região passiva.

Outros autores, no entanto, acreditam que a corrosão por AC ocorre devido à excessiva alcalinização do solo junto ao duto decorrente da imposição de altas densidades de corrente AC. Esta alcalinização levaria o sistema duto/solo ao domínio da corrosão com formação de íons ferrato.

Face ao exposto, decidiu-se fazer um estudo para verificar se o nível de alcalinização que ocorre na interface duto/solo era suficiente par elevar o pH na interfase a níveis suficientemente elevados (superiores a 14) para colocar o sistema na região de formação do ferrato.

Assim, decidiu-se conduzir ensaios em laboratório simulando sistemas duto/solo catodicamente protegidos e sujeitos a correntes alternadas de diferentes amplitudes e monitorar o pH da solução junto à interfase. Para isto, foram concebidos dois arranjos experimentais conforme mostrado na Figura 8 e na Figura 9. Estes foram constituídos basicamente por duas cubas de vidro interligadas por meio de um tubo de vidro e uma fina placa de vidro sinterizado (placa porosa). Esta placa teve como finalidade dificultar a homogeneização entre o católito e o anólito. No caso do sistema mostrado na Figura 8, cada uma das cubas foi coberta com uma camada de parafina, de cerca de 1 cm de espessura, para isolar o eletrólito do ambiente atmosférico (sistema fechado). Tinha-se a finalidade de confinar os gases (O_2 e H_2) formados na superfície dos eletrodos decorrente das reações eletroquímicas de decomposição da água. No caso do sistema mostrado na Figura 9 (sistema aberto), foram feitos furos na camada de parafina de cada cuba para abrir o sistema ao ambiente atmosférico.

Em uma das cubas foi colocado um cupom de aço-carbono cilíndrico (catodo) com cerca de 10 mm de altura e 12 mm de diâmetro totalizando 4,8 cm^2 de área, conforme mostrado na Figura 10a e na outra cuba o contra-eletrodo de aço inoxidável ABNT 316 também cilíndrico, com 60 mm de altura e 17 mm de diâmetro totalizando cerca de 35 cm^2, conforme mostrado na Figura 10b. As soluções de ensaio foram as seguintes:

- sulfato de sódio a 0,05%;
- cloreto de sódio a 0,05%;
- carbonato de sódio 0,1%.

O pH inicial de todas as soluções de ensaio foi fixado em 4,5 e a condutividade em 5000 Ω.cm.

Os ensaios foram realizados utilizando uma fonte de corrente AC da California Instruments mod. 1251RP, mostrada na Figura 11, capaz de injetar, simultaneamente, entre o cupom e o eletrodo auxiliar de aço inoxidável a corrente AC e a corrente DC sobrepostas.

Com a injeção da corrente de proteção catódica (I_{DC}), o cupom tornar-se-ia uma fonte de alcalinização devido à reação catódica de redução do hidrogênio ($2H^+ + 2e- \rightarrow H_2$) e o anodo tornar-se-ia uma fonte de acidificação, devido à reação de oxidação da água ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$). Esta foi a razão da decisão de separar os dois compartimentos.

Cabe citar que, dependendo do valor de potencial AC + DC da interfase cupom/eletrólito e do pH do eletrólito junta à interface, diferentes reações podem ocorrer, sendo estas reações as responsáveis pela variação do pH do eletrólito junto à interface. Dependendo do valor do potencial de pico AC + DC, quatro condições podem ser estabelecidas (ver Figura 12), quais sejam:

- **condição A (imunidade do ferro):** somente proteção catódica com potencial $\mathbf{E_{DC}}$ abaixo do potencial de equilíbrio do ferro;

- **condição B (corrosão do ferro e liberação de gás hidrogênio):** proteção catódica e corrente AC de modo que o potencial de pico da forma da onda de potencial AC + DC fique na região delimitada entre o potencial de equilíbrio do ferro e do hidrogênio;
- **condição C (corrosão do ferro e sem liberação de gás hidrogênio):** proteção catódica e corrente AC de modo que o potencial de pico da forma da onda de potencial AC + DC fique na região delimitada entre o potencial de equilíbrio do hidrogênio e do oxigênio;
- **condição D (corrosão do ferro e liberação de gás oxigênio):** proteção catódica e corrente AC de modo que o potencial de pico da forma da onda de potencial AC + DC fique acima do potencial de equilíbrio do oxigênio.

Nos ensaios de monitoramento do pH foram consideradas apenas as condições **A**, **C** e **D**. Durante a realização dos ensaios, foram realizados registros dos seguintes parâmetros: resistividade do meio, forma de onda do potencial da interfase cupons/eletrólito, $\mathbf{E_{DC}}$, $\mathbf{E_{AC}}$, $\mathbf{E_{AC+DC}}$ e $\mathbf{E_{pico}}$.

A Tabela 5 mostra, resumidamente, todas as condições estudadas, bem como os resultados das medidas de potencial realizadas em cada uma das condições. Para fins de comparação, são apresentados também os potenciais de equilíbrio do ferro, do hidrogênio e do oxigênio para as diferentes soluções, já referenciados ao eletrodo de calomelano saturado.

As Figuras 13, 14 e 15 mostram os resultados dos valores de pH registrado durante uma hora em meio de sulfato de sódio, carbonato de sódio e cloreto de sódio, respectivamente, em sistemas abertos e fechados conforme condições indicadas na Tabela 5.

Observando as 13a, 14a e 15a, para sistemas abertos, o pH da vizinhança da interfase metal/eletrólito do cupom submetido à Condição **A** alcança valores de pH em torno de 20 e tende a estabilização ao redor deste valor. Nos ensaios conduzidos na Condição **C**, observou-se que a estabilização do pH ocorreu em valores em torno de 17, portanto num patamar um pouco menos alcalino em relação ao sistema da Condição **A**. O patamar de pH alcançado foi menor ainda nos ensaios conduzidos na Condição **D**.

Nos sistemas fechados (Figuras 13b, 14b e 15b), a alcalinização observada é bem menos acentuada, sendo atingido um patamar em valores bem mais baixos do que o sistema aberto.

Para tentar entender o comportamento observado nas curvas mostradas nas Figuras 13, 14 e 15, verificou-se, primeiramente, qual seria a previsão termodinâmica para a ocorrência ou não das reações na interface metal meio. As principais reações envolvidas no processo de corrosão do ferro (sistema ferro – H_2O) são as seguintes:

$Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	em meios ácidos ou ligeiramente alcalinos
$3Fe + 4H_2O \Leftrightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^-$	em meios alcalinos
$2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$	em meios ácidos ou meios desaerados
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O$	em meios ligeiramente ácidos aerados
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Leftrightarrow 4OH^-$	em meios neutros e alcalinos aerados

Para qualquer uma das reações mencionadas, a ocorrência no sentido da redução ou da oxidação dependerá do pH e do potencial da interfase metal/eletrólito. Adicionalmente, com exceção da reação $Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, o caráter alcalinizante ou acidificante de cada uma destas reações dependerá da sua ocorrência no sentido da redução ou da oxidação. A Figuras 13

mostra tais reações para o caso em que o pH é ácido ou ligeiramente alcalino e a Figura 16 para o caso de um pH alcalino, com indicação do caráter alcalinizante ou acidificante de cada uma delas.

Observando a Figura 16, na condição A, ou seja, somente proteção catódica, abaixo do potencial de equilíbrio do ferro, e sistema aberto (Figura 13a, 14a e 15a), além da reação de deposição do ferro, ocorrem duas outras reações de caráter alcalinizante: a de redução do cátion hidrogênio e a do gás oxigênio. Destes, sem dúvida nenhuma, predomina a primeira, visto que a reação de redução do gás oxigênio é cineticamente controlada pela polarização por concentração. Assim sendo, o aumento do pH da solução nas proximidades do metal é prevista termodinamicamente.

O fato de o pH atingir um patamar é, também, previsível pelo próprio princípio de Le Chatelier. Um estado de equilíbrio químico é mantido enquanto não se alteram as condições do sistema. Quando se modifica algum parâmetro, como por exemplo, a pressão, a temperatura ou a concentração de alguma das espécies em equilíbrio, este se desloca em certa direção (para os reagentes ou para os produtos) até atingir um novo estado de equilíbrio. Considerando apenas a reação do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$), segundo o referido princípio, a reação de redução ocorrerá até o estabelecimento de um novo equilíbrio. Como no ar atmosférico, a pressão parcial do hidrogênio é baixa, espera-se um aumento de pH significativo até o estabelecimento do equilíbrio, como de fato ocorreu.

Ainda na condição de proteção catódica, porém no sistema fechado (Figura 13b, 14b e 14c), o aumento do pH foi bem menos significativo. Novamente, considerando apenas a reação do hidrogênio, este fato pode ser assim explicado:

- a reação de redução do cátion hidrogênio, vai gerando gás hidrogênio;
- devido ao sistema fechado, o gás hidrogênio formado fica acumulado dentro do sistema, o que implica num maior valor da pressão parcial de hidrogênio;
- sendo assim, o novo equilíbrio químico é rapidamente atingido, acarretando apenas num aumento moderado do pH.

Em dutos enterrados e catodicamente protegidos, a situação é intermediária entre as duas condições experimentais do presente estudo: sistema aberto e totalmente fechado. Em solos muito compactados e impermeáveis, parte do hidrogênio formado pode ficar confinada e restringir o aumento excessivo do pH, enquanto que em solos mais permeáveis, a alcalinização deve, muito provavelmente, ser mais acentuada. Na prática, é verificada alcalinização do solo nas proximidades do duto, sendo tal fato relatado tanto na literatura como por profissionais da área de proteção catódica, porém esta alcalinização, muito provavelmente, não deve atingir valores da ordem de 20, como no sistema aberto, podendo no entanto, atingir valores superiores ao observado no sistema fechado. Adicionalmente, no solo, a presença de compostos como carbonatos e metais alcalino-terrosos (como o cálcio) devem restringir o aumento do pH, devido à precipitação de hidróxidos ou de carbonatos. É importante mencionar que não foi encontrado nenhum estudo específico relacionado com as variações de pH junto a dutos enterrados, como o apresentado neste trabalho.

Voltando aos pares de resultados apresentados nas Figuras 13a e 13b, nas 14a e 14b, 15a e 15b, e lembrando que o potencial aplicado na interface é o resultante do acoplamento do potencial DC mais AC (E_{AC+DC}), a explicação para a alcalinização mais moderada da Condição **C** (potencial de pico AC + DC entre o potencial de equilíbrio do hidrogênio e o oxigênio), quando comparada à condição de apenas proteção catódica (Condição **A**), pode ser dada da seguinte maneira:

- nos períodos em que o potencial da interfase assume valores menores do que ao do potencial de equilíbrio do hidrogênio (ciclo anódico em relação ao hidrogênio), ocorre alcalinização;
- nos períodos em que o potencial da interfase (E_{DC+DC}) assume valores acima do potencial de equilíbrio do hidrogênio, muito provavelmente, as bolhas de gás hidrogênio formadas durante o ciclo anódico desta reação não tem tempo de escaparem para a atmosfera, ficando aí adsorvidos e quando o potencial ultrapassa a do equilibro do hidrogênio ocorre a redução do gás (de caráter acidificante) diminuído a intensidade da alcalinização.

Na condição em que o potencial da interfase atinge valores acima do potencial de equilíbrio do oxigênio (Condição D das Figuras 13, 14 e 15), a alcalinização é restringida ainda mais, pois, neste caso, durante o período em que o potencial ultrapassa o potencial de equilíbrio do oxigênio, haverá contribuição de duas reações de caráter acidificante: a da redução do gás hidrogênio adsorvido na superfície metálica e a oxidação da água com formação de gás oxigênio.

Pelo exposto, fica claro que o mecanismo proposto por alguns autores de que altos níveis de interferência com corrente AC determinam a corrosão do aço devido ao aumento excessivo do pH nas vizinhanças dos dutos enterrados, o que leva o sistema duto/solo ao domínio da corrosão com formação de íons ferrato, não procede, pois, pelos resultados obtidos verifica-se que somente a proteção catódica é a condição mais favorável para o aumento progressivo de pH, e que a imposição de correntes AC mais elevadas (que determinam potenciais de interfase mais elevados) restringem o aumento do pH, pois favorecem a ocorrência da oxidação de eventuais bolhas de gás hidrogênio aderidas à superfície metálica e a ocorrência da oxidação da água, reações estas de caráter acidificante.

4. Conclusão

Os dois casos de monitoramento dos valores de pH durante ensaios de corrosão mostraram a importância do monitoramento da evolução dos valores de pH nas proximidades dos corpos-de-prova metálicos. Em ambos os casos, informações valiosas foram obtidas e estas informações deram subsídios para o entendimento dos resultados dos ensaios de corrosão, no primeiro caso, e o questionamento de mecanismos de corrosão propostos na literatura, no segundo caso.

REFRÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NACE TM-0172. Standard Test Method - Determining corrosive properties of cargoes in petroleum product pipelines. Houston, 2001.6p.
2. GROYSMAN, A; ERDMAN, N. A study of corrosion of mild steel in mixtures of petroleum distillates and electrolytes corrosion. Corrosion, Houston, v. 56, n. 12, p. 1266-1271, 2000.
3. FOROULIS, Z. A. Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry. Werkstoffe and Korrosion, Weinheim, v. 33, n. 3, p. 121-131, 1982.
4. FERREIRA, P. A. et al. Pré-seleção de inibidores para dutos de produção com aplicação de técnica eletroquímica e gravimétrica. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6., 2002, Bahia. Anais... Bahia: Associação Brasileira de Corrosão, 2002b. CD.

5. NAGAYASSU, V. Y. Análise crítica do ensaio NACE TM-0172 para verificação da gressividade de derivados de petróleo. São Paulo, SP : EDUSP, 2006. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais 177p.

6. OHBA, M. Estudo da eletrodeposição do zinco, do cobalto e da eletrodeposição simultânea do zinco/cobalto através de curvas de polarização. São Paulo, SP : EDUSP, 2003. Tese de doutorado Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 213p.

7. MAHAN, B. H**.** *Química*: um curso universitário. Traduzido por E. B. Melardi; M. Perrier; L. B. Zinner; K. Zinner, São Paulo: Edgard Blücher EDUSP; 1970. Tradução da 1. ed. revisada e ampliada de University Chemisty. p. 162

8. MINTEQA2/PRODEFA2 A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems, version 3.0: Computer Sciences Corporation; Assessment Branch; AscI Corporation, 1990

9. POURBAIX, M. Lições de corrosão eletroquímica. Bruxelas: CEBELCOR, 1966. p. 67

10. FACULTÉ TECHNOLOGIQUE DE CHIMIE. Disponível em: http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/abc/kpt.html, Acesso em: 01 jun. 2005

11. POURBAIX, M.; Lições de corrosão eletroquímica, CEBELCOR: Bruxelas, 1966. p. 236

12. BÜCHLER, M., STALDER, F., SCHÖNEICH, H.-G., CEOCOR International Colloquium, German, 2004

13. CHIN, D-T; FU,T-W, Corrosion by Alternating Current: A Study of the Anodic Polarization of Mild Steel in Na_2SO_4 Solution, Corrosion, v. 35, n. 11, p. 514-523, 1979.

14. COLLET, E; DELORES, B.; GABILLARD, M.; RAGAULT, I., Corrosion due to AC influence of very high voltage power lines on polyethylene-coated steel pipelines: evaluation of risks – preventive measures, Anti-Corrosion Methods and Material, 48, n. 4. 221-226, 2001.

15. D. FUNK, H.G. SCHOENEICH, Problems with Coupons when Assessing the AC-Corrosion Risk of Pipelines, 3R International, Special Steel Pipelines 41, 10-11, p. 54, 2002.

16. DÉVAY, J.; TAKACS, T. e ABD EL-REHIM, S.S., Electrolytic AC Corrosion of Iron, Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae Yomus, v. 52, n. 1, p. 63-68 , 1967.

17. FERNANDES, S.Z.; MEHENDALE, S.G.; VENKATACHALAM, S., Influence of frequency of alternating current on the electrochemical dissolution of mild steel and nickel, Journal of Applied Electrochemistry. v. 10, n. 5, p. 649-654, 1980.

18. FREIMAN, L.I.; YUNOVICH, M., Special Behaviour of Steel Cathode in Soil and Protection Assessment of Underground Pipe with a Buried Coupon, Protection of Metals. v. 27, n. 3, p. 437-447, 1991.

19. FUCHS, W.; STEINWRATH, H.; TERNES, H., Corrosion of Iron by Alternating Current with Relation Current Density and Frequency, Das Gas-Und Wasserfach, v. 99, 1958.

20. GOIDANICH, S.; LAZZARI, L.; ORMELLESE, M; PEDEFERRI, M.P., Influence of AC on carbon steel corrosion in simulated soil solutions, 16th ICC, paper n. 04-03, Beijing, China, 2005

21. GUMMOW, R.A.; WAKELIN, R.G.; SEGALL, S.M. AC Corrosion – A new challenge to Pipeline Integrity. CORROSION/98, paper n. 566, Houston, Texas, p. 18. 1998.

22. HARTMANN, P., External Corrosion on a cathodically Protected Gas Pipeline due to Interference from 50 Hz Alternating Current, 3R International, 30, p. 584-589, 1991.

23. HEIM; GERHARD; GUSTAV, P., The Influence of Alternating Currents on Buried and Cathodically Protected High Pressure Gas Pipelines, Gas Erdgas, p. 133, 1992.

24. JONES, D., Effect of Alternating Current on Corrosion of Alloy and Carbon Steel, Corrosion. v. 24, n. 12, p. 428-433, 1978.

25. LALVANI, S.B.; ZHANG,G., The Corrosion of carbon Steel in a Chloride Environment Due to Periodic Voltage Modulation: Part 1, Corrosion Science, v. 37, n. 10, p. 1572-1578, 1995.

26. MCCOLLUM, B.; AHLBORN, G., Influence of frequency of alternating or infrequently reversed current on electrolytic corrosion, Technologic papers of the Bureau of Standards, n. 72, 1916.

27. NIELSEN, L.V., BAUMGARTEN, B., COHN, P., On-site measurements of AC induced corrosion: effects of AC and DC parameters, CEOCOR, 7th International Congress, 2004

28. NIELSEN, L.V., COHN, P., AC corrosion in pipelines. Field experiences from a highly corrosive test site using ER corrosivity probes, CEOCOR 2003

29. POOKOTE, S.R; CHIN, D-T Effect of Alternating Current on the Underground Corrosion of Steels, Materials Performance. v. 17, n. 3, p. 9-15, 1978.

30. REGAULT, I., AC Corrosions Induced by V.H.V Electrical Lines on Polyethylene Coated Steel Gas Pipelines, Corrosion/98, paper n. 98557, Houston, NACE, 1998

31. SCHOENEICH, H. G, Research Addresses High Voltage Interference, AC Corrosion Risk for Cathodically Protected Pipelines, Oil and Gas Journal. v. 102, n. 7, p. 56-63, 2004.

32. SONG, H.; KIM, Y.; LEE, S.; KHO, Y.; PARK, Y, Competition of AC and DC Current in AC Corrosion Under Cathodic Protection, CORROSION/2002, paper n. 02117, NACE INTERNATIONAL 2002

33. WAKELIN, R., R. GUMMOW, S. SEGALL, AC Corrosion – Case Histories, Test Procedures and Mitigation, Corrosion/98, paper n. 98565, Houston, NACE 1998

34. YUNOVICH, M.; THOMPSON, N.G., AC Corrosion: Corrosion Rate and Mitigation Requirements, CORROSION/2004, Houston, paper n. 04206

35. NIELSEN, L.V., Role of Alkalization in AC Induced Corrosion Pipelines and Consequences Hereof in Relation to CP Requirements, CORROSION/2005, paper n. 05188, Houston, NACE INTERNATIONAL 2005

36. NIELSEN, L.V., BAUMGARTEN, B., COHN, P., A field study of line currents and corrosion rate measurements in a pipeline critically interfered with AC and DC stray currents, CEOCOR 2006

37. WILLIAMS, J., Corrosion of Metals Under the Influence of Alternating Current, Materials Protection. v. 5, n. 2, p. 52, 1966.

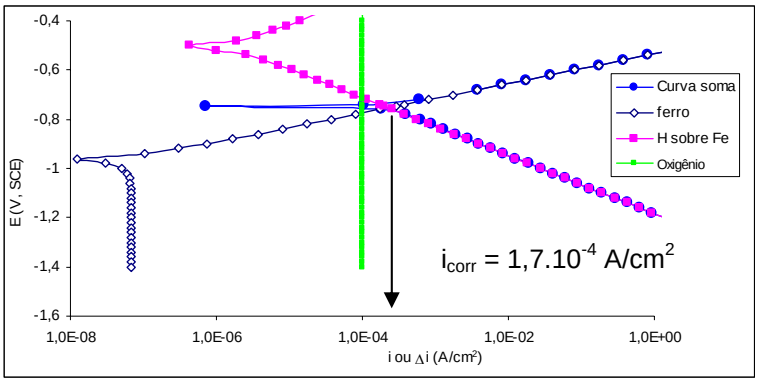
38. GREGOOR, R., POURBAIX, A., Detection of AC Corrosion, 3R International, v. 42, n.6, p. 289-395, 2003

39. BRUCKNER, W. H., The Effects of 60 Cycle Alternating Current on the Corrosion of steel and Other Metals Buried in Soils, University of Illinois, Technical Bulletin n. 470, 1964

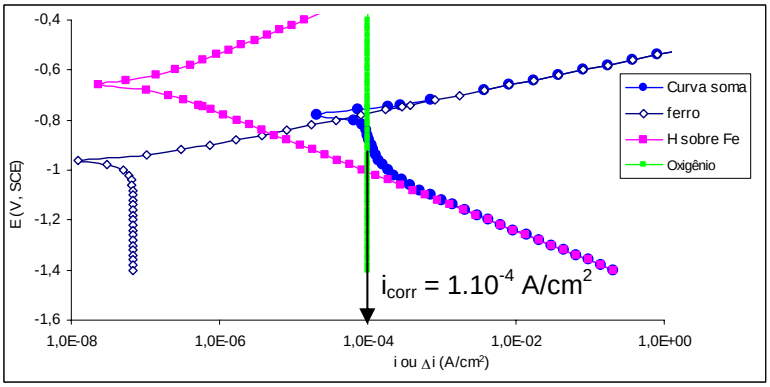
40. NACE INTERNATIONAL 1992, Cathodic Protection Design for Underground or Submerged Piping, NACE RP0169-92, Section 6
41. NACE INTERNATIONAL 1995, Mitigation of Alternating Current and Lightning Effects on Metallic Structures and Corrosion Control Systems, RP 0177-95
42. NACE INTERNATIONAL 2007, AC Corrosion State-of-the-Art: Corrosion Rate, Mechanism, and Mitigation Requirements, NACE TG 327

(a) (b) (c) (d)

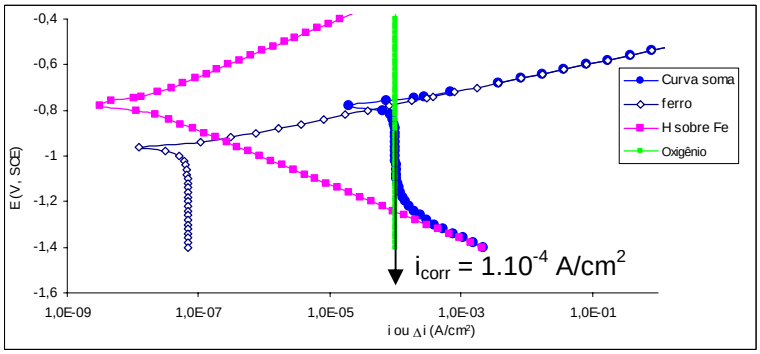
Figura 1 – Materiais e equipamentos usados no ensaio NACE TM-0172 (1)



(a) pH = 4,5



(a) pH = 7,0



(a) pH = 10,0

Figura 2 – Curvas de polarização teóricas do aço-carbono em água, na condição de corrente limite de oxigênio igual a 1.10^{-4} A/cm^2 e valores de pH iguais a 4,5; 7,0 e 10,0. Os parâmetros eletroquímicos utilizados foram (6):

$E_{H^+/H_2} = -0{,}536\ \text{V, ECS para pH} = 5$

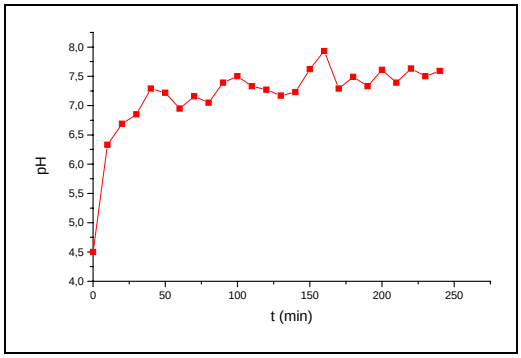
$i_{o(H^+/H_2\ \text{sobre o Fe})} = 10^{-6}\ \text{A/cm}^2\ \text{para pH} = 5$

$b_{a(H^+/H_2)} = \left|b_{c(H^+/H_2)}\right| = 0{,}118\ \text{V/década}$

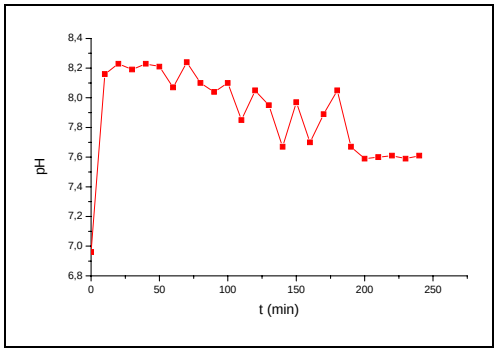
$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}865\ \text{V, ECS para } a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}\ \text{mol/L}$

$i_{o(Fe^{2+}/Fe)} = 3{,}6.10^{-6}\ \text{A/cm}^2\ \text{para } a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}\ \text{mol/L}$

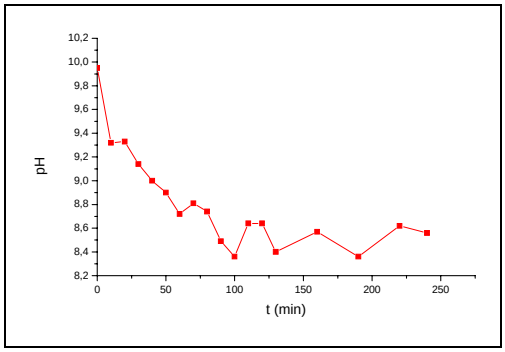
$b_{a(Fe^{2+}/Fe)} = \left|b_{c(Fe^{2+}/Fe)}\right| = 0{,}059\ \text{V/década}$



(a) pH = 4,5

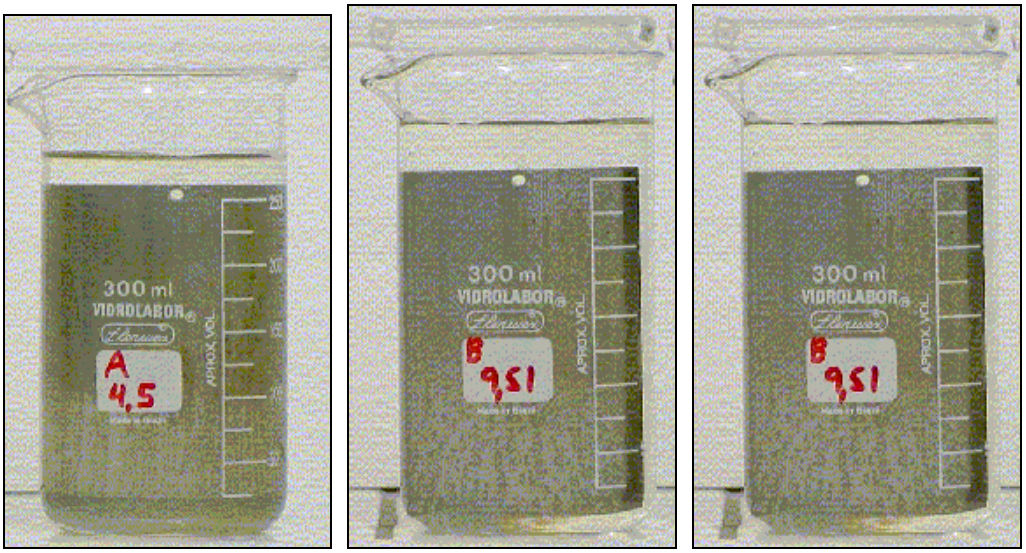


(b) pH = 7,0



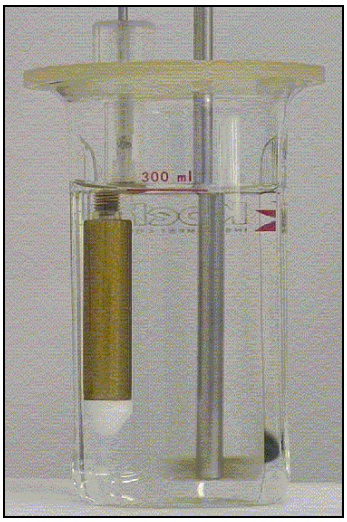
(c) pH = 10,0

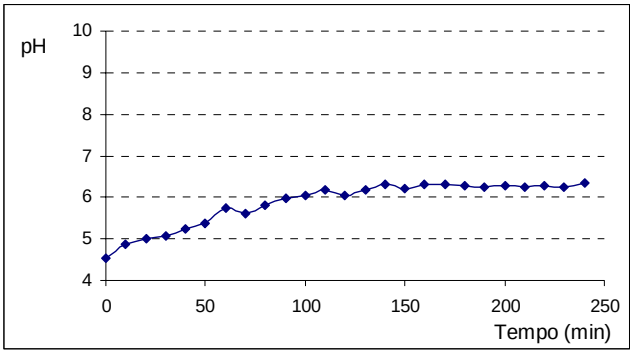
Figura 3 – Variação do pH da fase aquosa do ensaio NACE para valores iniciais de pH de 4,5; 7,0 e 10,0.



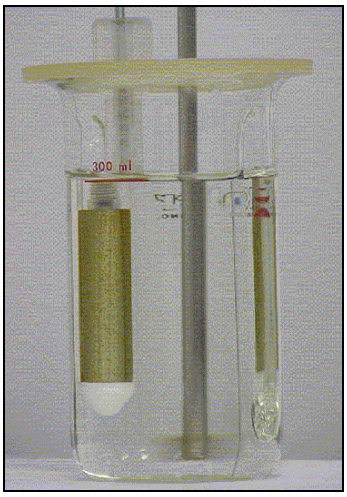
	(a)	(b)	(c)
0 h	4,5	7,4	9,5
3 h	6,3	6,8	6,9
6 h	6,7	7,2	7,6
24 h	6,8	7,0	7,3
48 h	6,6	6,6	7,4

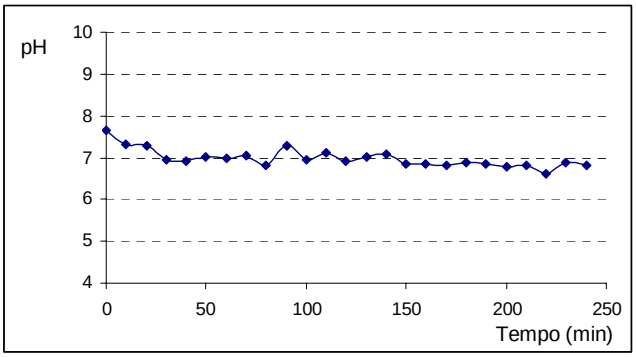
Figura 4 – Ensaios de simples imersão de chapas de aço-carbono em água destilada (sem derivado) com diferentes valores de pH inicial. Pode-se verificar que nos três casos, o pH da água tende a um valor próximo do neutro.



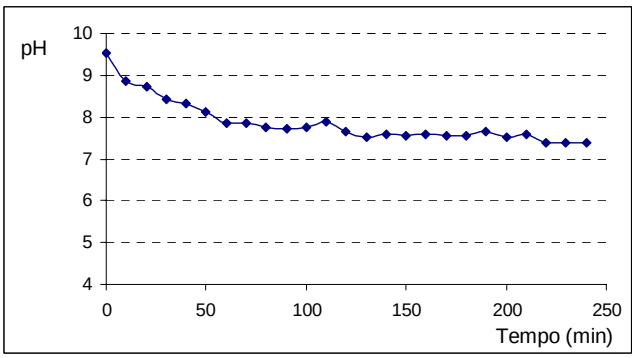


(a) $pH_{inicial}$ = 4,5 $pH_{após\ 4h}$ = 6,1 $pH_{após\ ebulição}$ = 7,14





(b) $pH_{inicial}$ = 7,6 $pH_{após\ 4h}$ = 6,8 $pH_{após\ ebulição}$ = 8,9



(c) $pH_{inicial}$ = 9,5 $pH_{após\ 4h}$ = 7,4 $pH_{após\ ebulição}$ = 8,7

Figura 5 – Variação do pH com o tempo durante ensaios realizados sem adição de derivado, mas com imersão de corpo-de-prova em água destilada.

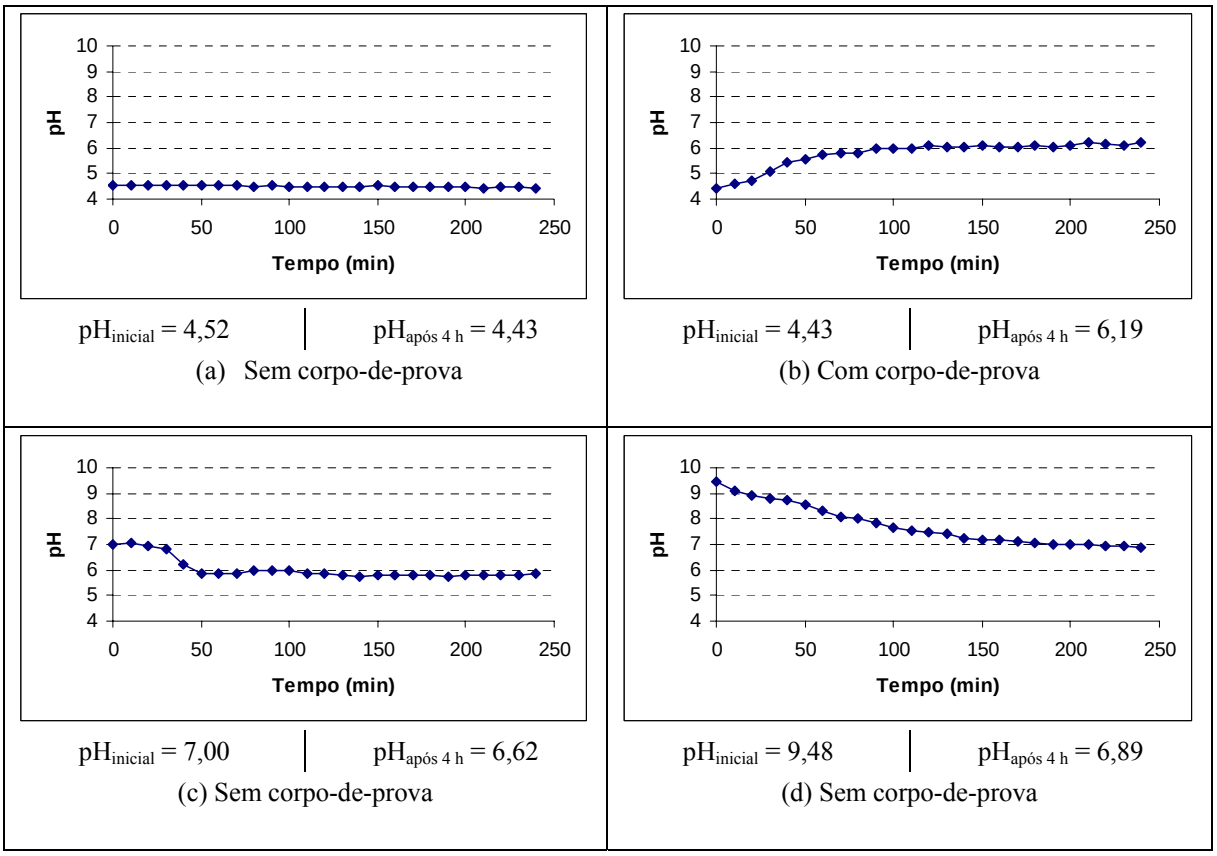


Figura 6 – Gráficos de pH em função do tempo referentes aos ensaios realizados com água em contato com ar atmosférico para valores de pH inicial de 4,5 (a); 7,0 (c) e 9,48 (d). Para pH 4,5, um corpo-de-prova foi imerso após decorrido 4 h e o pH monitorado durante 4 h adicionais (b).

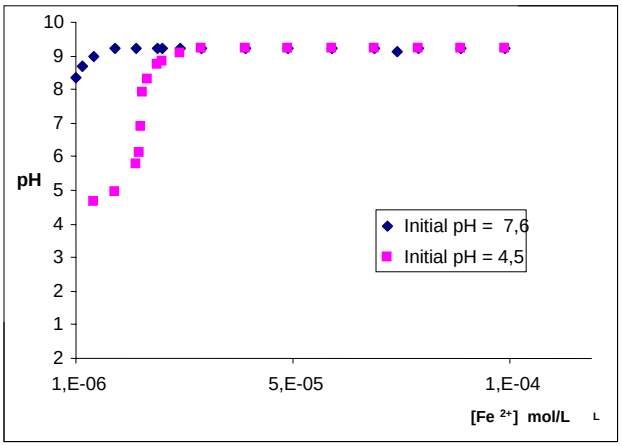


Figure 7 – Curva teórica de um sistema Fe/H_2O. O pH aumenta até atingir o ponto de saturação do $Fe(OH)_2$, o qual ocorre quando o pH atinge o valor de 9,2. Curva obtida com o uso do aplicativo MINTEQA2/PRODEFA210 (8).

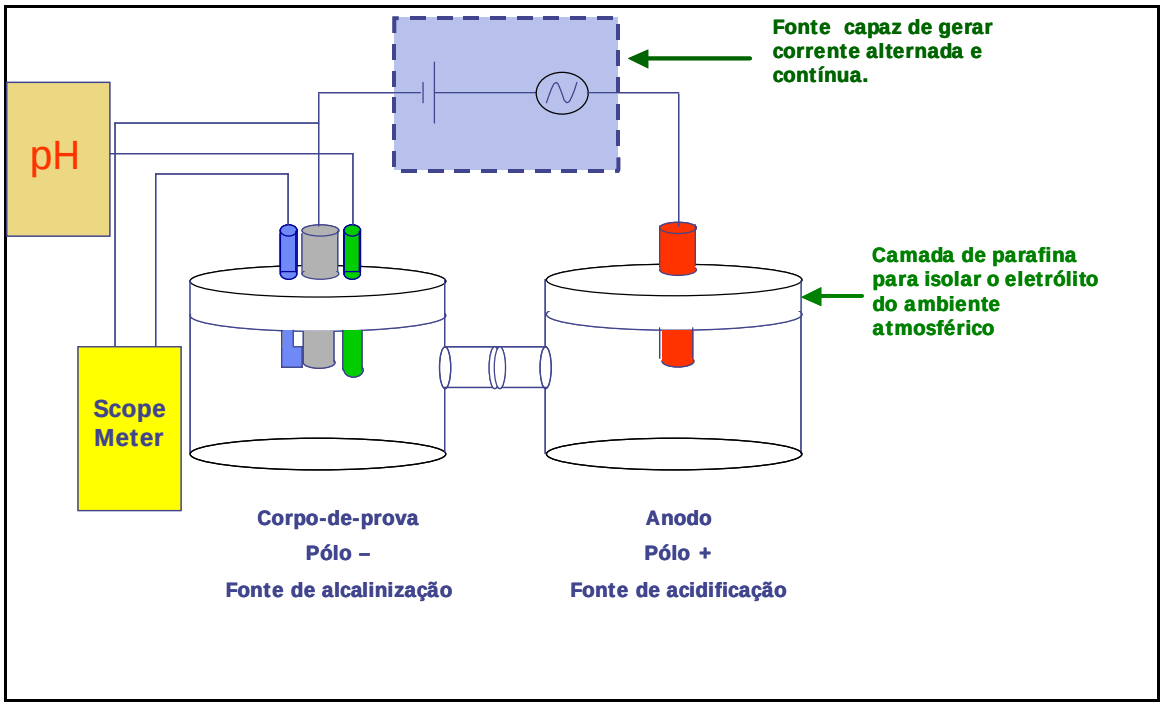


Figura 8 - Desenho esquemático do aparato experimental utilizado nos ensaios de monitoração das variações de pH da interfase metal/eletrólito (sistema fechado e isolado do ambiente atmosférico).

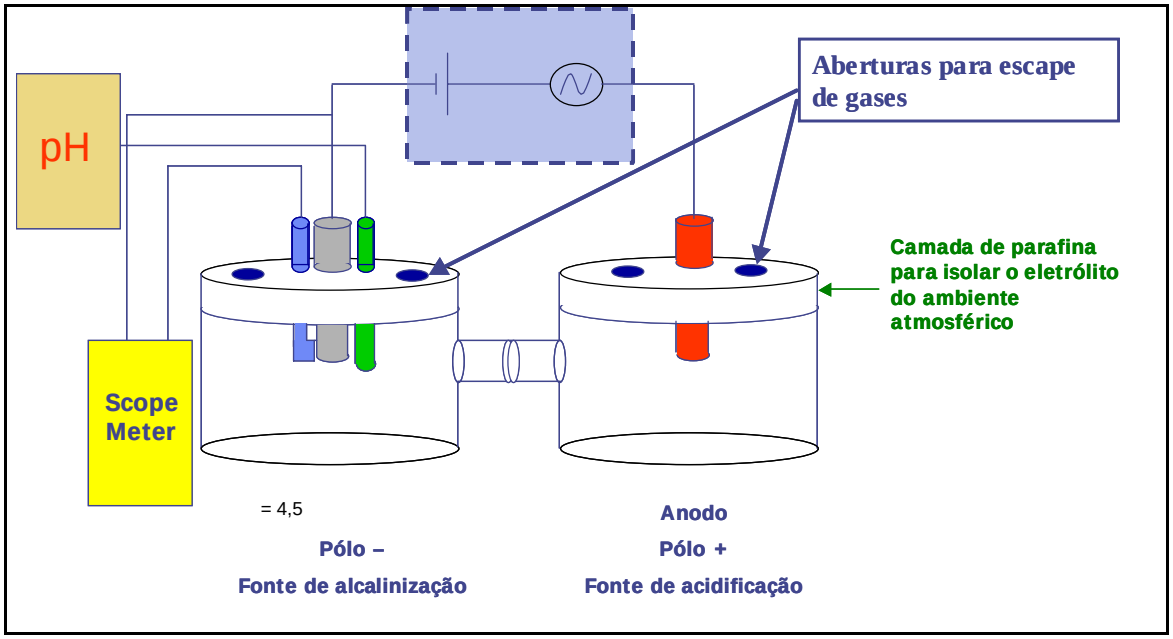
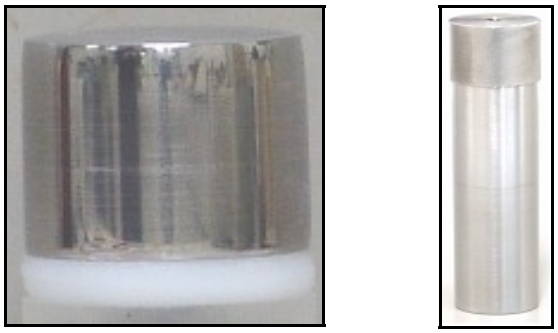


Figura 9 - Desenho esquemático do aparato experimental utilizado nos ensaios de monitoração das variações de pH da interfase metal/eletrólito (sistema aberto ao ambiente atmosférico).



(a) (b)

Figura 10 - Cupom cilíndrico de aço-carbono COPANT 1020 de 4,8 cm^2 de área (a) e contra-eletrodo de aço inoxidável ABNT 316 (b) utilizados nos ensaios sem proteção catódica e com interferência de corrente AC.

Figura 11 - Fonte de tensão alternada utilizada nos ensaios experimentais de bancada.

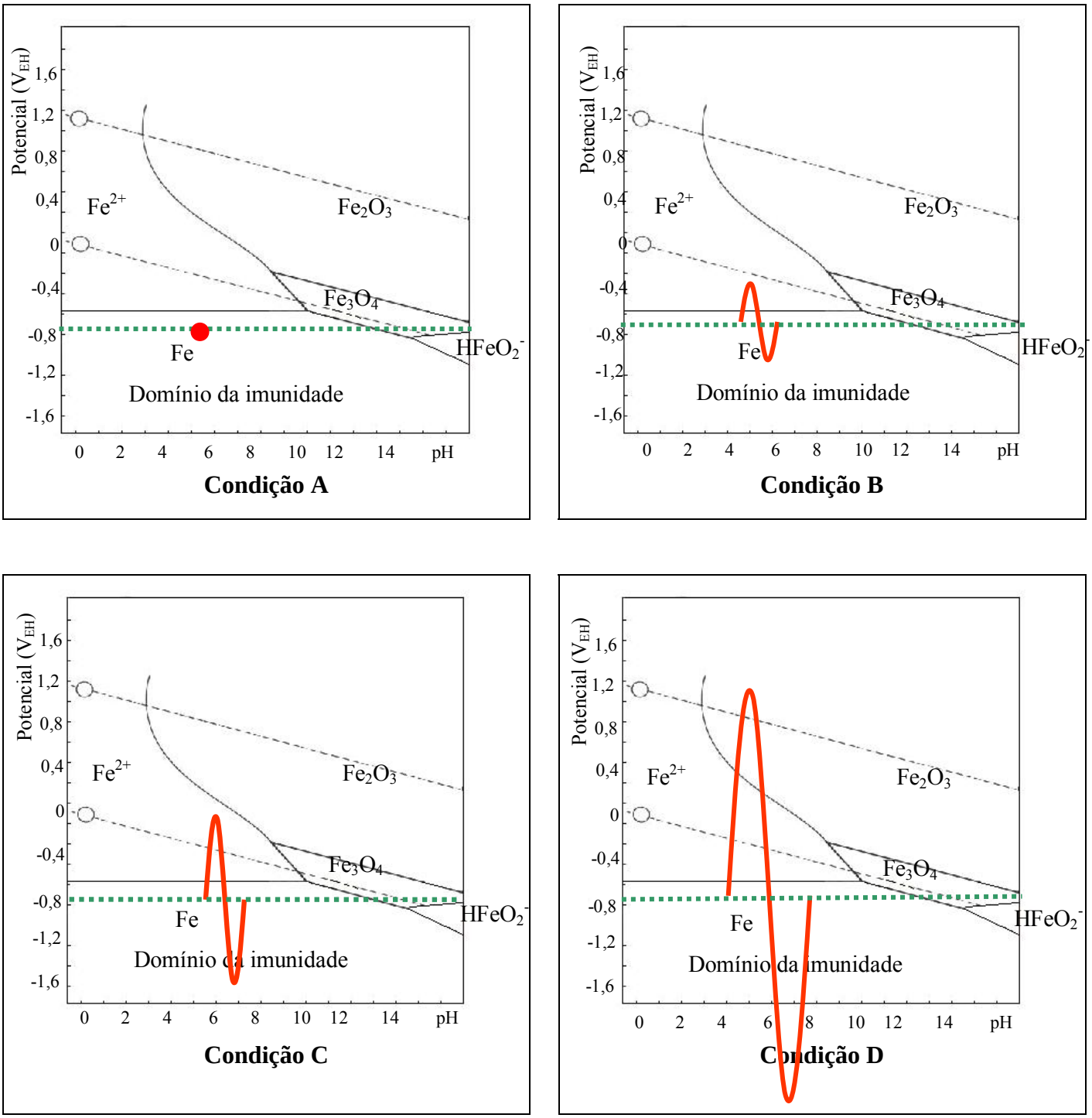


Figura 12 - Diagrama de Pourbaix relacionando os potenciais de equilíbrio do ferro, do hidrogênio e o do oxigênio, com as condições estudadas nos ensaios de monitoramento do pH.

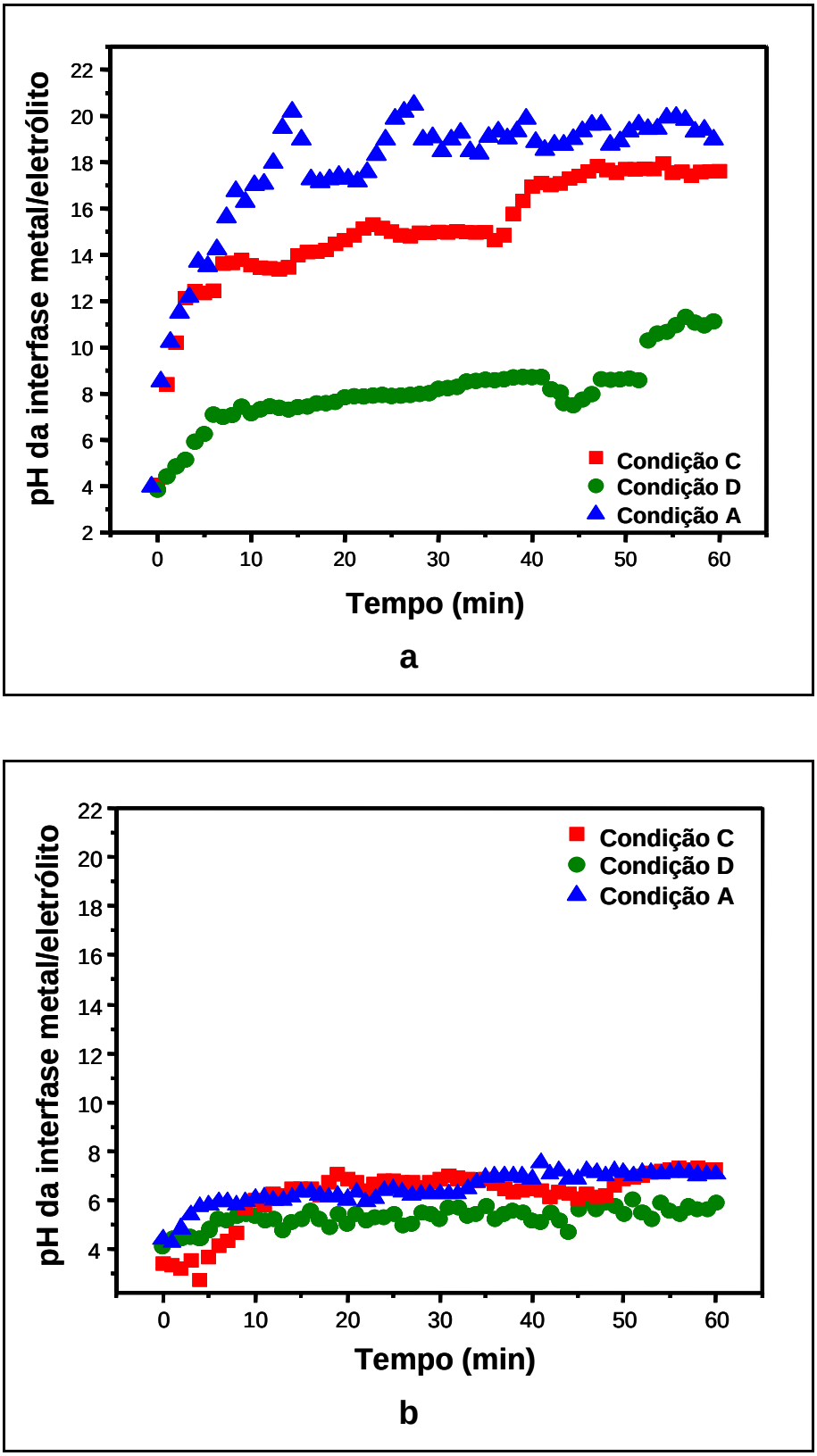
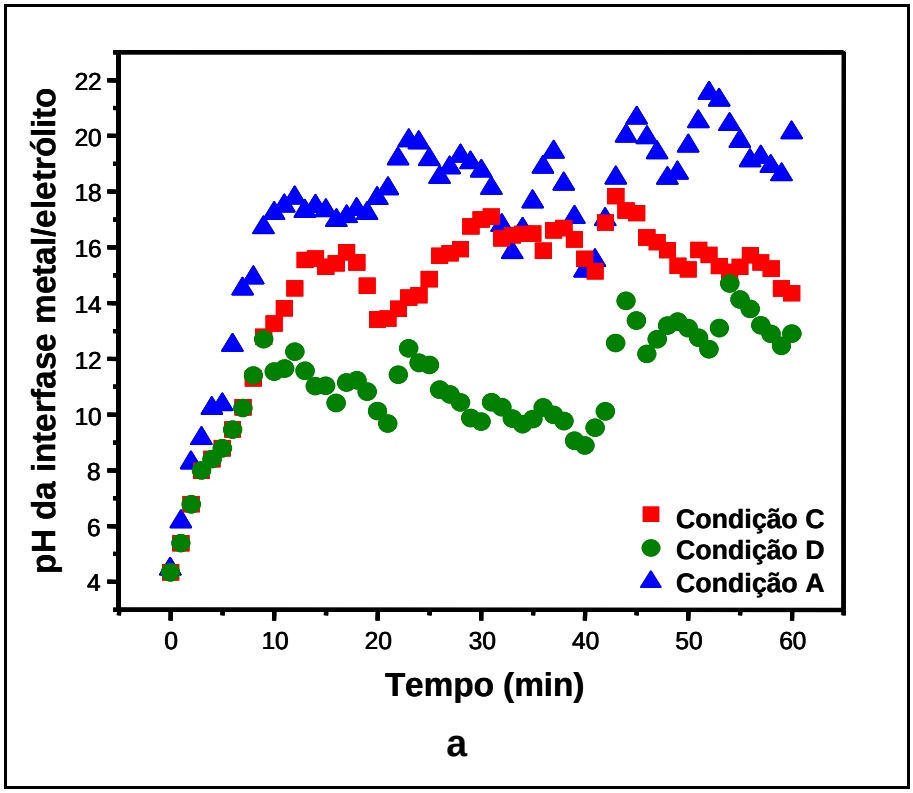


Figura 13 - Variações do pH da interfase metal/eletrólito em meio de sulfato de sódio a 0,05% em dois sistemas distintos: (a) sistema aberto e (b) sistema fechado ao ambiente atmosférico.



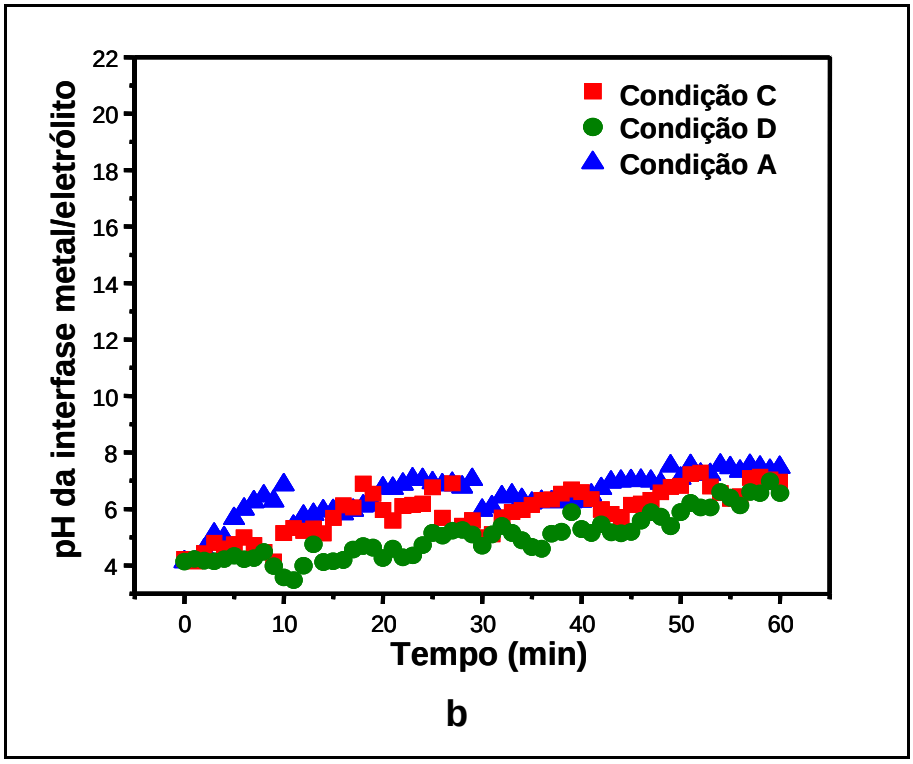
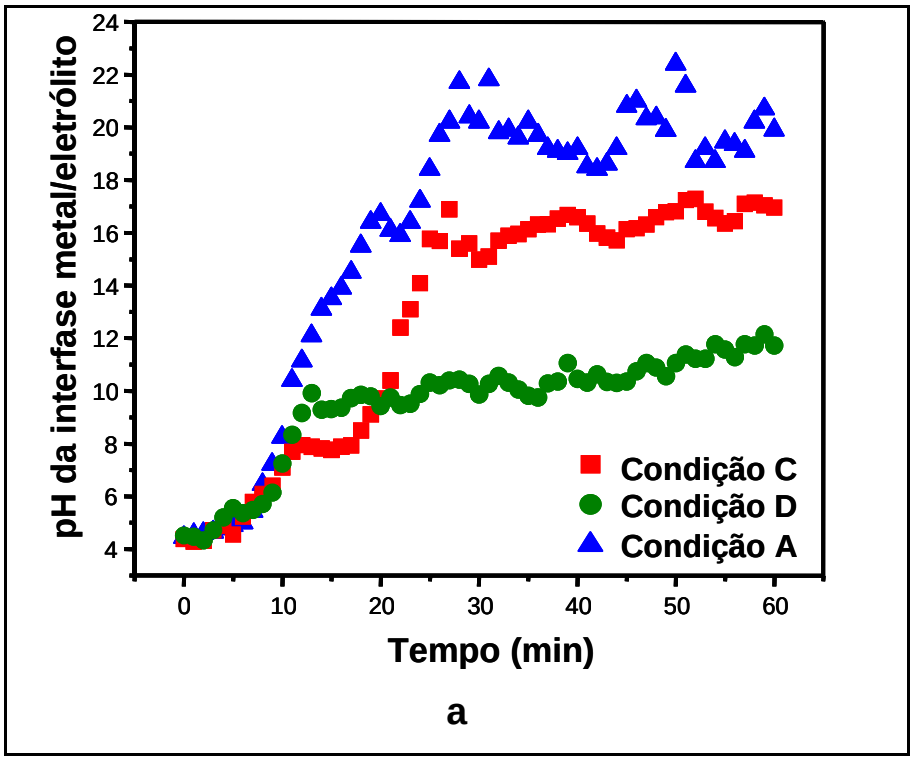


Figura 14 - Variações do pH da interfase metal/eletrólito em meio de carbonato de sódio a 0,1% em dois sistemas distintos: (a) sistema aberto e (b) sistema fechado ao ambiente atmosférico



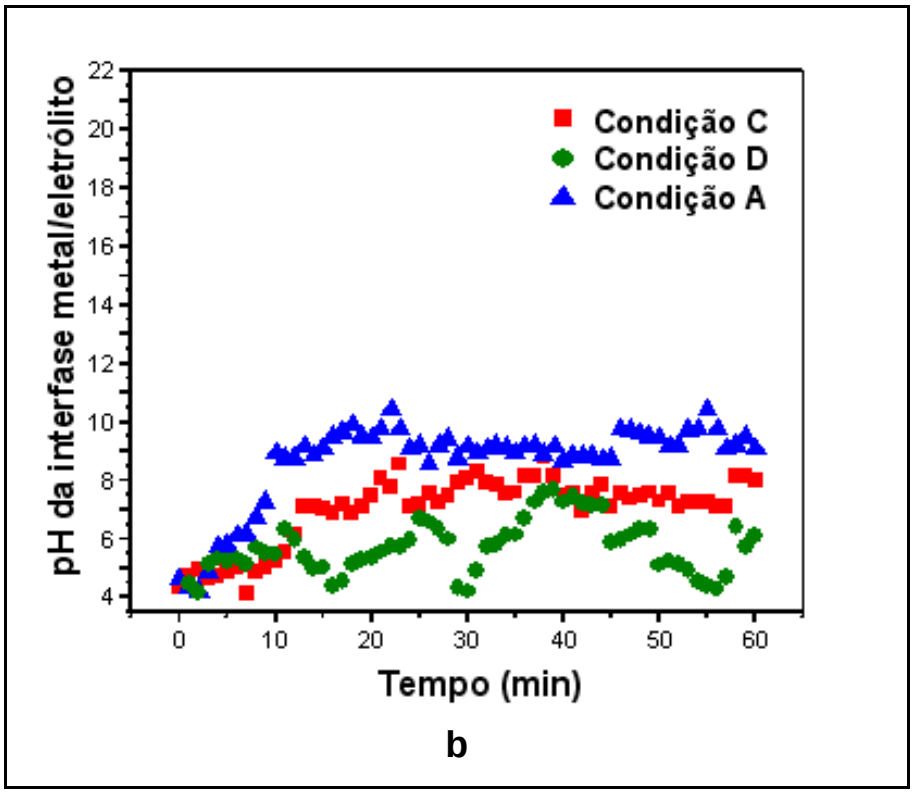


Figura 15 – Variações de pH da interfase metal/eletrólito em meio de cloreto de sódio a 0,05% em dois sistemas distintos: (a) sistema aberto e (b) sistema fechado ao ambiente atmosférico.

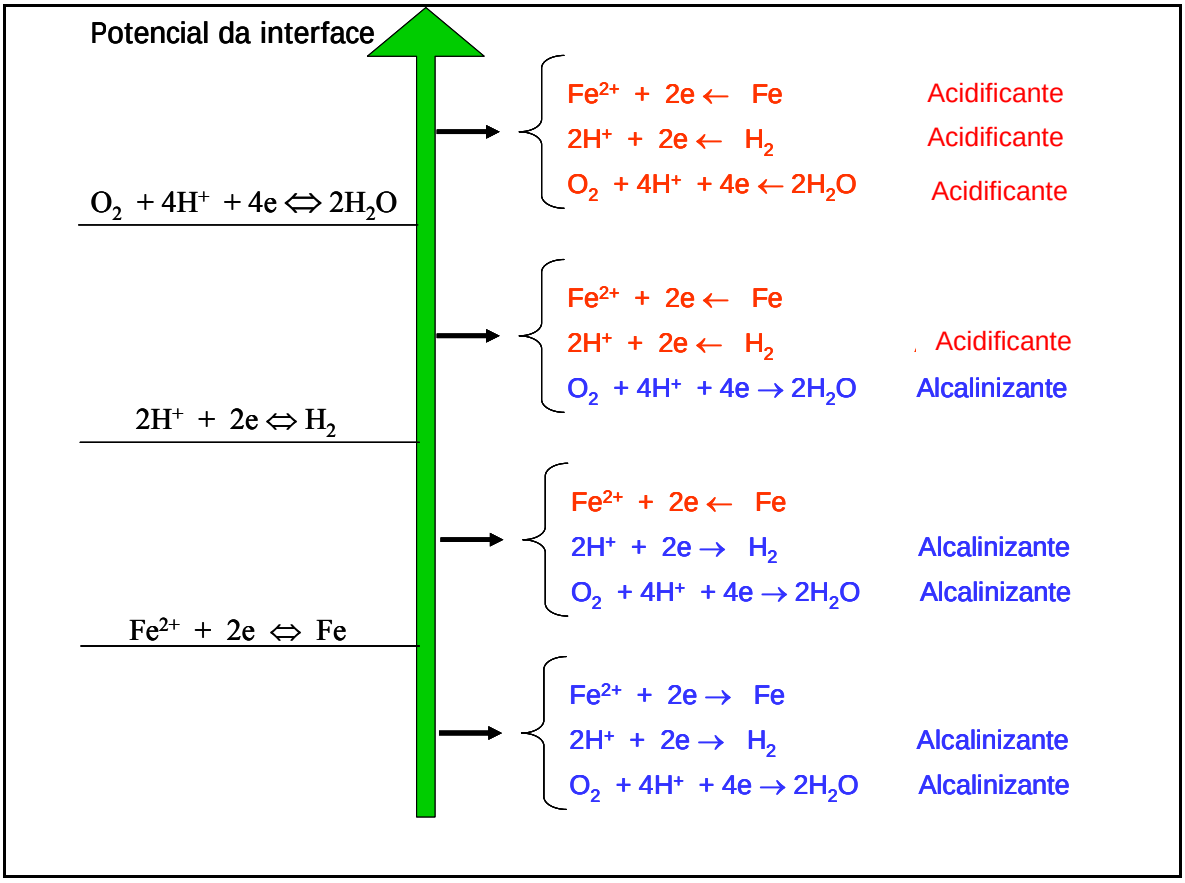


Figura 16 - Previsão termodinâmica da ocorrência das reações no sistema Fe – H_2O em função do valor do potencial na interfase metal/eletólito, para meios ácidos.

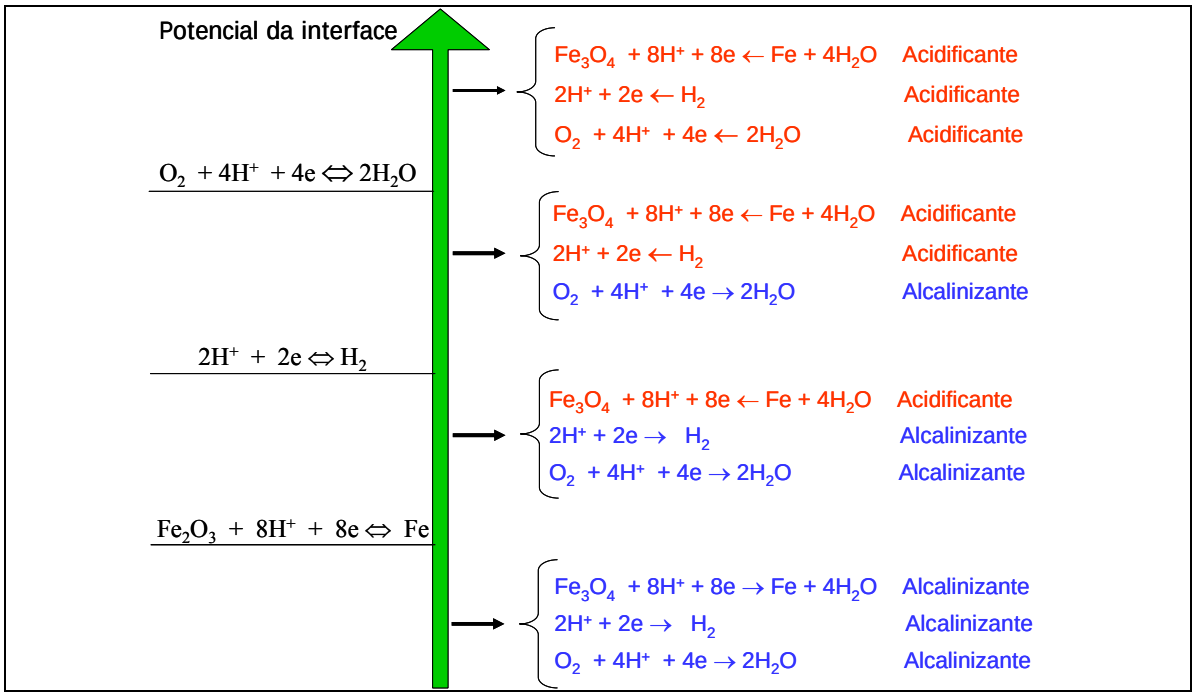


Figura 17 - Previsão termodinâmica da ocorrência das reações no sistema Fe – H_2O em função do valor do potencial na interfase metal/eletrólito para meios alcalinos.

Tabela 1 – Grau de corrosividade dos corpos-de-prova

Grau de corrosividade	Porcentagem da Superfície Corroída (%)
A	0
B^{++}	Menos que 0,1 (2 ou 3 manchas de não mais que 1 mm de diâmetro)
B^{+}	Menos que 5
B	5 a 25
C	25 a 50
D	50 a 75
E	75 a 100

FONTE – NACE TM-0172 (1)

Tabela 2 – Valores de pH antes e depois dos ensaios realizados no planejamento de experimentos para estudar a influência dos diferentes parâmetros do ensaio NACE TM 0172 (1)

Ordem padrão	pH antes	pH depois	Ordem padrão	pH antes	pH depois	Ordem padrão	pH antes	pH depois
01	4,5	6,60	02	7,0	7,47	03	10,0	7,91
04	4,5	6,87	05	7,0	7,19	06	10,0	7,87
09	4,5	7,08	07	7,0	7,27	08	10,0	7,54
11	4,5	6,81	12	7,0	8,02	10	10,0	7,68
14	4,5	7,35	15	7,0	7,39	13	10,0	7,73
17	4,5	6,86	18	7,0	7,51	16	10,0	7,95
19	4,5	6,77	20	7,0	7,49	21	10,0	7,44
24	4,5	6,70	22	7,0	7,49	23	10,0	7,85
27	4,5	5,94	25	7,0	7,58	26	10,0	8,10
30	4,5	6,62	28	7,0	7,82	29	10,0	8,31
32	4,5	6,42	33	7,0	7,28	31	10,0	7,59
34	4,5	7,50	35	7,0	7,19	36	10,0	8,02

Tabela 3 – Valores de pH final da água em contato com ar atmosférico para diferentes valores de pH inicial da água. Valores experimentais correspondentes à Figura 6 e valores calculados manualmente e com o aplicativo MINTEQA2/PRODEFA2 (8)

Sistema	Dados de entrada	pH		
		Experimental	Aplicativo	Manual
Água destilada pH = 4,5 (com HCl) saturado com CO_2da atmosfera (Figura 6a)	$p_{CO_2} = 3.10^{-4}$ atm $[Cl^-] = 3{,}177.10^{-5}$ mol/L	4,43	4,499	---
Água destilada pH = 7,0 saturado com CO_2 da atmosfera (Figura 6b)	$p_{CO_2} = 3.10^{-4}$ atm	5,84	5,676	5,678
Água destilada pH = 9,48 (com NaOH) saturado com CO_2 da atmosfera (Figura 6c)	$p_{CO_2} = 3.10^{-4}$ $[Na^+] = 3{,}054.10^{-5}$ mol/L	6,89	6,836	---

Tabela 4 – Resumo dos resultados dos experimentos apresentados nas Figuras 5 e 6

pH inicial	pH após 4 h em contato com o ar	pH em contato com ar e com um corpo-de-prova de aço-carbono	
		Após 4 h	Após 4 h, fervida
4,5	4,5	6,1	7,14
7,6	---	6,8	8,9
7,0	6,62	---	---
9,5	6,89	7,4	8,7

Tabela 5 - Condições dos ensaios estudados na monitoração de variações de pH.

Meio	Condições de ensaio	E_{pico}	$E_{equlíbrio}$ (V_{ECS})	E_{DC} (V_{ECS})	E_{AC} (V_{ECS})	E_{AC+DC} (V_{ECS})	E_{pico} (V_{ECS})
Na_2SO_4 a 0,05% 5000 Ω.cm	Condição A	Abaixo de $E_{Fe^{2+}/Fe}$	$E_{Fe^{2+}/Fe}$ = -0,84	-1,3	---	1,7	-1,0
	Condição C	Entre E_{H^+/H_2} e E_{O_2/H_2O}	E_{H^+/H_2} = -0,54		2,2	3,4	0,3
	Condição D	Acima de E_{O_2/H_2O}	E_{O_2/H_2O} = 0,69		3,7	6,6	5,3
Na_2CO_3 a 0,1% 5000 Ω.cm	Condição A	Abaixo de $E_{Fe^{2+}/Fe}$	$E_{Fe^{2+}/Fe}$ = -0,84	-1,3	---	1,8	-1,1
	Condição C	Entre E_{H^+/H_2} e E_{O_2/H_2O}	E_{H^+/H_2} = -0,54		2,4	3,1	0,0
	Condição D	Acima de E_{O_2/H_2O}	E_{O_2/H_2O} = 0,69		3,9	6,4	4,9
NaCl a 0,05% 5000 Ω.cm	Condição A	Abaixo de $E_{Fe^{2+}/Fe}$	$E_{Fe^{2+}/Fe}$ = -0,84	-1,3	---	1,7	-0,9
	Condição C	Entre E_{H^+/H_2} e E_{O_2/H_2O}	E_{H^+/H_2} = -0,54		2,1	3,3	0,2
	Condição D	Acima de E_{O_2/H_2O}	E_{O_2/H_2O} = 0,69		4,0	6,7	4,7