

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).

## Proposição de um mecanismo e de um critério de previsão de corrosão por corrente alternada em dutos enterrados

Sérgio E. A. Filho<sup>1</sup>, Zehbour Panossian<sup>2</sup>, Neusvaldo L. de Almeida<sup>3</sup>  
Mário L. Pereira Filho<sup>4</sup>, Diogo L. Silva<sup>5</sup>, Eduardo W. Laurino<sup>6</sup>, João Hipólito de L. Oliver<sup>7</sup>  
Gutemberg de S. Pimenta<sup>8</sup>, José Álvaro de C. Albertini<sup>9</sup>

### Abstract

In the last years, AC corrosion in cathodically protected pipelines has attracted the attention of many professionals and researches. Many studies have shown that the occurrence of AC corrosion depends on the AC current density; the AC frequency; the degree of cathodic protection and on the soil characteristics. In the literature, some criteria have been established in order to access the probability of occurrence of this type of corrosion, but these criteria are not agreed with each other. Moreover, there is no consensus regarding the mechanisms of AC corrosion. The goal of the present work is to understand the mechanisms of AC corrosion and to establish a new criterion for the probability of AC corrosion occurrence.

**Key words:** AC corrosion, cathodic protection, AC current, mechanism, criterion

### Resumo

Nos últimos anos, a corrosão provocada por corrente alternada induzida em dutos enterrados e catódicamente protegidos tem atraído a atenção de muitos profissionais e pesquisadores. Estudos em desenvolvimento têm mostrado que, dependendo da densidade de corrente AC, da frequência de corrente AC, dos níveis de proteção catódica dos dutos e das condições do meio onde os dutos estão enterrados, a corrosão por corrente AC pode ou não ocorrer. Na literatura, são encontrados alguns critérios de probabilidade de ocorrência deste tipo de corrosão, os quais nem sempre são concordantes. Além disto, não há um consenso a respeito dos mecanismos de corrosão por corrente AC. O presente trabalho tem o propósito de

<sup>1</sup> Químico, atuando no Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (e-mail: seabud@ipt.br)

<sup>2</sup> 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)

<sup>3</sup> Mestre em Engenharia, Pesquisador do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (e-mail: neuval@ipt.br)

<sup>4</sup> Doutor em Engenharia, Responsável pelo Laboratório de Equipamentos Elétricos e Ópticos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (e-mail: mleite@ipt.br)

<sup>5</sup> Técnico em metalurgia, atuando no Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (e-mail: diogols@ipt.br)

<sup>6</sup> Consultor Técnico, Petrobras Transporte/Transpetro (e-mail: laurino@petrobras.com.br)

<sup>7</sup> Consultor Técnico, Petrobras Transporte/Transpetro (e-mail: jolito@petrobras.com.br)

<sup>8</sup> Consultor Sênior, Petrobras/Cenpes (e-mail: gutembergsp@petrobras.com.br)

<sup>9</sup> Engenheiro de Automação, Petrobras Transporte/Transpetro (alvaro.transpetro@petrobras.com.br)

compreender os mecanismos de corrosão por corrente AC por meio de resultados de ensaios realizados em laboratório e, com base neste mecanismo, propor um critério de previsão da probabilidade de ocorrência ou não desta corrosão em campo.

**Palavras-chave:** corrosão AC, corrente AC, proteção catódica, mecanismo, critério.

## 1. Introdução

Dutos metálicos são amplamente utilizados na condução de fluidos, especialmente líquidos e hidrocarbonetos gasosos. Tais dutos são, em geral, enterrados e protegidos externamente por revestimentos de espessuras variadas e o mecanismo básico de proteção é por barreira entre o metal e o meio corrosivo. Por melhor que seja o revestimento, não se pode garantir ausência de falhas geradas seja no transporte, na instalação ou no uso. Nestas falhas, pelo fato do metal constituinte do duto ficar em contato direto com o solo, o processo de corrosão é estabelecido e, por esta razão, adota-se a proteção catódica como técnica complementar aos revestimentos externos anticorrosivos.

Casos de corrosão gerados por correntes de interferência são conhecidos há muitos anos. Estas correntes podem ser de natureza contínua ou de natureza alternada. As correntes de natureza contínua (DC) podem ser resultantes de interferências entre dutos devido aos sistemas de proteção catódica das concessionárias e resultantes de interferências da rede ferroviário-metroviária que, às vezes, atravessa as regiões de instalação de dutos. Já as correntes de natureza alternada (AC) são oriundas, no Brasil, de interferências das linhas de transmissão de alta tensão nos dutos ou de sistemas de distribuição de energia elétrica ou do próprio sistema de proteção catódica. Tanto as correntes de natureza contínua como as de natureza alternada podem acelerar o processo de corrosão e diminuir o tempo de vida útil do duto. Apesar de ambas as correntes, contínuas e alternadas, terem potencialidades para acelerar o processo de corrosão, o foco deste trabalho será o estudo das interferências de natureza alternada.

Ainda não há um consenso na literatura a respeito do mecanismo de corrosão por corrente AC, tendo já sido propostos alguns mecanismos, porém, estes não são universalmente aceitos (1-6). Alguns acreditam que, devido à presença de corrente AC, há despolarização das reações catódicas e anódicas; outros acreditam que a corrosão por corrente AC ocorre devido à irreversibilidade da reação de corrosão do ferro. Há autores que afirmam que a corrosão por corrente AC é determinada pela porção da corrente que passa pela resistência da dupla camada elétrica ( $R_{dc}$ ), sendo influenciada pela resistência à passagem de corrente pela falha do revestimento e pelo eletrólito. Os autores que defendem esta teoria acreditam que, na frequência de 60 Hz, apenas uma parte da corrente passa pela resistência da dupla camada e somente esta corrente determina a corrosão, justificando a constatação experimental de que a intensidade de corrosão causada pela corrente AC é da ordem de 1% da corrosão causada pela corrente DC de mesma amplitude.

Partindo do pressuposto que ocorre uma alcalinização na interfase metal/eletrólito devido à corrente 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 (3-6). A imposição da corrente AC determinaria então flutuações entre o domínio de passividade e o da imunidade. Estas flutuações determinariam a formação de um filme poroso de caráter não-protetor determinando a corrosão. Finalmente, há autores que acreditam que a corrosão por corrente AC ocorre devido à excessiva alcalinização do solo junto ao duto, o que levaria o sistema duto/solo ao domínio da corrosão com formação de íons ferrato.

O objetivo do presente trabalho foi analisar, sob ponto de vista termodinâmico, os valores de potencial assumidos por um sistema metal/eletrólito sujeito à corrente alternada, verificar as possíveis reações que ocorreriam em função dos valores destes potenciais e propor um mecanismo para a corrosão por corrente AC, além de um critério termodinâmico de previsão de ocorrência ou não de corrosão por AC. Para dar subsídios ao mecanismo proposto, foram conduzidos ensaios de voltametria cíclica e gravimétricos em laboratório.

## **2. Metodologia e resultados experimentais**

### **2.1 Análise crítica das medidas realizadas nos estudos dedicados à corrosão por AC**

Uma análise crítica de trabalhos dedicados à corrosão por corrente AC (3-5) mostrou que todas as medidas realizadas referiam-se individualmente à corrente AC ( $J_{AC}$  ou  $E_{AC}$  eficaz) ou à corrente DC ( $J_{DC}$  ou  $E_{DC}$ ), não havendo nenhuma citação que considera o acoplamento da corrente AC com a corrente DC e a forma de onda resultante deste acoplamento que, em última análise, é a responsável por qualquer processo eletroquímico que venha a ocorrer na interfase duto/solo. Havendo o acoplamento, o potencial considerado é a soma do potencial AC com DC, em cada instante, e o critério para verificar se um determinado duto está ou não protegido catodicamente não pode ser feito com base no potencial duto/solo DC, mas sim com base no potencial duto/solo acoplado, ou seja,  $E_{AC+DC}$ , devendo-se afirmar que um duto está catodicamente protegido ao longo do tempo, se e somente se, em cada instante o potencial  $E_{AC+DC}$  assumir valores que posicionam o duto no domínio da imunidade no diagrama de Pourbaix, domínio este cujos limites dependem do valor do pH duto/solo. Como o maior valor do potencial  $E_{AC+DC}$  é justamente o potencial de pico da forma de onda, pode-se simplificar o critério afirmando que um duto está catodicamente protegido ao longo do tempo, se e somente se, o potencial de pico da forma de onda do acoplamento AC e DC assumir valores que posicionam o duto no domínio da imunidade no diagrama de Pourbaix.

Assim sendo, foi desenvolvida uma metodologia<sup>10</sup> em que, além dos valores tradicionalmente medidos (corrente e potencial AC e corrente e potencial DC), foi introduzida a obtenção da forma de onda do acoplamento AC e DC e, a partir daí, a obtenção do potencial de pico. A previsão termodinâmica de ocorrência ou não da corrosão por AC é, então, feita comparando o potencial de equilíbrio da corrosão do ferro com o potencial de pico do acoplamento AC e DC.

### **2.2 Previsão termodinâmica da ocorrência ou não de corrosão por AC em dutos catodicamente protegidos e programação de ensaios**

A previsão termodinâmica da ocorrência ou não de corrosão de um sistema metal/meio é feita comparando-se o potencial de eletrodo deste sistema com o potencial de equilíbrio da reação  $Me^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Me$  no referido sistema. Se o potencial de eletrodo for maior do que o referido potencial de equilíbrio, o metal estará sujeito à corrosão, caso contrário, o metal estará imune à corrosão.

O cálculo do potencial de equilíbrio nas condições reais do sistema metal/meio é feito por meio da Equação de Nernst, que na temperatura ambiente é dado pela eq.(1):

---

<sup>10</sup> Ver trabalho n° 107 apresentado neste Congresso

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \log a_{\text{Me}^{n+}} \quad (1)$$

onde:

$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  → potencial de equilíbrio que deseja calcular

$E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  → potencial de equilíbrio padrão

No caso de aço-carbono em contato com solução que simula a fase aquosa de um solo, a concentração de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  no início do ensaio e no seio da solução é praticamente nula. Nestas condições, por convenção, assume-se o teor de  $\text{Fe}^{2+}$  como sendo  $10^{-6}$  mol/L. Assim, o potencial de equilíbrio do ferro calculado é o valor de potencial utilizado como critério de proteção catódica:  $-0,85 V_{\text{OFF}}$  medido com eletrodo de referência de  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ .

Considere-se que um sistema duto/solo, em um meio neutro ou ligeiramente ácido, esteja numa condição de equilíbrio (no potencial de equilíbrio). Esta situação é uma condição não-real visto que os dutos enterrados ou estão na condição de corrosão (quando não sujeitos à proteção catódica), ou na condição de imunidade (quando sujeitos à proteção catódica). Mesmo assim, a condição de equilíbrio será analisada com a finalidade de facilitar a compreensão.

Imagine-se agora que, na condição de equilíbrio da reação  $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$  (lembrar que o meio considerado é neutro ou ligeiramente ácido) seja imposta ao sistema a corrente AC, que consiste em ciclos anódicos e ciclos catódicos, simétricos em relação ao potencial de equilíbrio do ferro. Nestas condições, no ciclo anódico, ocorrerá o processo de corrosão do ferro ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ ) e no ciclo catódico ocorrerá a reação de deposição do ferro ( $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$ ), além das reações de redução do  $\text{H}^+$  e do  $\text{O}_2$  dissolvido no meio. A Figura 1 ilustra este ato, com indicação apenas da reação de corrosão do ferro ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ ). Ressalta-se que nem todo o ferro dissolvido no ciclo anódico é depositado no ciclo catódico. Parte dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  formados no ciclo anódico são oxidados para  $\text{Fe}^{3+}$ , os quais se precipitam na forma de hidróxido férrico, colorindo a solução, fato facilmente verificado nos sistemas  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ .

De acordo com a Figura 1, no ciclo anódico (positivo) da corrente AC toda a carga é consumida na reação de oxidação do ferro com produção de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , região destacada em vermelho. Já no ciclo catódico (negativo) da corrente AC, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  produzidos não são totalmente reduzidos. Assim, apenas parte da carga do ciclo catódico é destinada à deposição dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo outra parte consumida na redução de  $\text{H}^+$  e  $\text{O}_2$ . Como a carga envolvida na corrosão do ferro é maior do que a carga envolvida na deposição dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , a imposição de corrente AC ao redor do potencial de equilíbrio do sistema duto/solo, por menor que seja, irá resultar na corrosão do duto.

Imagine-se agora que o sistema duto/solo esteja no seu potencial natural (potencial de corrosão), ou seja, sem proteção catódica. Nestas condições, o potencial duto/solo será maior do que o potencial de equilíbrio do sistema. Se a este sistema for então imposta uma corrente alternada simétrica ao potencial de corrosão, de baixa intensidade, de modo que os potenciais tanto do ciclo anódico como do ciclo catódico permaneçam acima do potencial de equilíbrio, conforme ilustra a Figura 2, o metal estará sujeito à corrosão.

Considere agora a corrente AC com intensidade maior, de modo que, no ciclo catódico, parte da forma de onda do potencial fique abaixo do potencial de equilíbrio do ferro, como mostrado na Figura 3. Nestas condições, haverá uma pequena região da corrente AC

com possibilidade de deposição dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  formados. Novamente, ter-se-á maior corrosão do ferro do que deposição de íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

Pode-se verificar que a imposição de uma corrente alternada ao redor do potencial de corrosão do sistema duto/solo, por menor que seja, também irá determinar a corrosão do duto.

Imagine agora que o sistema duto/solo esteja com proteção catódica e, conseqüentemente, o duto esteja no domínio da imunidade. Nestas condições, o potencial duto/solo será menor do que o potencial de equilíbrio do ferro. Se a este sistema for então imposta uma corrente AC, de baixa intensidade, simétrica ao potencial de proteção catódica, de modo que os potenciais tanto do ciclo anódico como do ciclo catódico permaneçam abaixo do potencial de equilíbrio do ferro, conforme ilustra a Figura 4, o metal não estará sujeito à corrosão.

Uma nova situação a ser considerada é a de um sistema duto/solo com proteção catódica e com interferência de corrente AC de alta intensidade, de modo que, no ciclo anódico, uma parcela da forma de onda do potencial fique acima do potencial de equilíbrio do ferro, como mostrado na Figura 5. Nestas condições, a probabilidade de corrosão do ferro existe.

Pelo exposto, pode-se verificar que em sistemas com proteção catódica há limiar para a corrente alternada e este limiar é dependente da intensidade de corrente de proteção catódica e da intensidade de potencial AC.

Para se aplicar os conceitos apresentados na previsão da ocorrência ou não de corrosão por AC, deve-se ainda considerar o valor do pH da interface duto/solo. Sabe-se que quando se aplica um potencial de proteção catódica em um duto, ocorre alcalinização do solo junto à interface devido à reação de redução do cátion hidrogênio. Dependendo do nível de alcalinização, a interface duto/solo não mais sofrerá flutuações entre o estado **ativo** e **imune**, mas sim entre o estado **passivo** e **imune**. Se o pH alcançar valores muito elevados (maiores que 14), durante as flutuações, o potencial poderá atravessar os estados **passivo**, **ativo** (domínio do ferrato) e **imune**. A Figura 6 ilustra as três possibilidades citadas.

Em estudo de laboratório<sup>11</sup>, foi verificado que quando se aplica na interface aço/meio, um potencial de proteção com ou sem imposição de corrente AC, o pH junto à interface sofre alcalinização e o nível desta alcalinização depende, no mínimo, dos seguintes fatores: nível do potencial de proteção, interferência ou não de corrente AC e do nível desta corrente, do nível de isolamento com o meio (sistema fechado sem escape e aberto com o escape dos gases formados na interface para a atmosfera) e da composição do meio. Além disto, verificou-se que dependendo das condições citadas, o pH da solução (inicialmente fixado em 4) poderá estabilizar-se em valores da ordem de 6 ou em valores da ordem de 20. Os resultados obtidos foram atribuídos à ocorrência concomitante de reações envolvendo espécies presentes na água ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$  e  $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ ), que dependendo do sentido, poderão ter caráter alcalinizante ou acidificante. Ambas as reações são alcalinizantes no sentido da redução e acidificantes no sentido da oxidação. O sentido destas reações será determinado pelo potencial da interface metal/eletrólito.

Com isto fica claro que é possível ter as três condições de oscilação do potencial citadas anteriormente (ativo/imune; passivo/imune e passivo/ativo/imune).

A previsão termodinâmica da corrosão pela imposição de uma corrente AC, que determina oscilações entre os estados ativo/imune, já foi abordada, porém, a da corrosão no

---

<sup>11</sup> Ver trabalho nº 105 apresentado neste Congresso.

caso de flutuações entre os estados passivo/imune e flutuações entre passivo/ativo/imune não. Para fazer esta previsão, seria necessário verificar se tais flutuações determinam alterações no estado passivo do metal.

Na literatura, esse fato já foi considerado (2-6). Alguns autores acreditam que as flutuações entre os estados passivo/imune determinariam a formação de um filme poroso de caráter não-protetor que aumentaria de espessura a cada ciclo de oscilação. No entanto, não foi localizado nenhum estudo sistemático que verificasse experimentalmente este fato.

No presente trabalho, inicialmente, são apresentados os resultados experimentais de voltametria com diferentes velocidades de varredura, na tentativa de simular uma corrente AC e, em seguida, são apresentados os resultados de alguns ensaios gravimétricos em diferentes meios. Os resultados obtidos são discutidos e finalmente, é feita uma proposição de um mecanismo que explique a corrosão por corrente AC.

### 2.3 Ensaios de voltametria cíclica

Para o levantamento das curvas de voltametria, foi utilizado o equipamento Potenciostato/Galvanostato PAR 273 (ver Figura 7) e uma célula eletroquímica com um eletrodo de trabalho de aço-carbono COPANT 1020 (cupom) com 12 mm de diâmetro e 5 mm de altura totalizando 2,2 cm<sup>2</sup> de área e um contra-eletrodo de platina de cerca de 54 cm<sup>2</sup> de área, conforme mostrado na Figura 8. As medidas de potencial foram realizadas utilizando um eletrodo de quase referência de platina (EQR). Isto foi feito, para evitar a contaminação das soluções de ensaio não-cloretadas e para evitar a danificação da membrana permeável da ponte salina quando do uso de soluções extremamente alcalinas.

Foram levantadas curvas de voltametria nos seguintes meios:

- solução de sulfato de sódio a 0,05%, com valores de pH 4, 7, 12 e 14
- solução de cloreto de sódio a 0,05%, com valores de pH 4, 7, 12 e 14
- solução de carbonato de sódio a 0,05%, com valores de pH 12 e 14

Em meio de carbonato de sódio não foram realizados ensaios em meios ácido e neutro (pH 4 e 7), visto que o carbonato é ânion de ácido fraco e sofre hidrólise, liberando OH<sup>-</sup> na solução. A equação que representa a hidrólise do carbonato é a seguinte:



Portanto, meios ácidos deslocam o equilíbrio da reação de hidrólise do carbonato para a direita, tornando-o instável nesta condição.

Para cada solução, as curvas foram levantadas, variando-se a velocidade de varredura. Infelizmente, não foi possível usar velocidades de varredura altas o suficiente para simular corrente AC de 60 Hz, que, em geral, são as correntes de interferência em campo. Isto foi decorrente da limitação dos equipamentos utilizados. Acreditou-se que observando o comportamento dos voltamogramas para velocidades crescentes, poder-se-ia fazer extrapolações para velocidades que simulassem as correntes AC de campo. As velocidades de varredura adotadas foram: 1 mV/s (3.10<sup>-4</sup> Hz), 20 mV/s (6.10<sup>-3</sup> Hz), 200 mV/s (6.10<sup>-2</sup> Hz) e 1000 mV/s (3.10<sup>-1</sup> Hz). Para cada condição foram levantadas três curvas.

Todos os voltamogramas foram iniciados no potencial catódico de -1200 mV<sub>EQR</sub> com varreduras para potenciais mais positivos. O potencial final anódico foi fixado em dois valores: abaixo do potencial de equilíbrio do oxigênio (0,0 V<sub>EQR</sub>) e acima do potencial de

equilíbrio do oxigênio ( $600 \text{ mV}_{\text{EQR}}$ ). Neste último caso, a intenção foi provocar a ocorrência da reação de oxidação da água ( $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \Leftrightarrow 4\text{OH}^-$  sentido da oxidação), que tem caráter acidificante. O valor de  $600 \text{ mV}_{\text{EQR}}$ , apesar de não determinar o aparecimento do pico da referida reação, era suficiente para a formação do gás oxigênio: em todos os ensaios, foi verificada a formação de muitas bolhas quando o potencial se aproximava de  $600 \text{ mV}_{\text{EQR}}$ .

Para cada uma das condições, foram levantados cinco ciclos voltamétricos para acompanhar o perfil dos mesmos ao longo do tempo. No entanto, em todos os ensaios, o primeiro ciclo voltamétrico sempre apresentou grande distorção com relação aos demais e, por isto, decidiu-se por descartá-lo. Após o levantamento das curvas, os cupons foram examinados visualmente, tendo sido feitos registros fotográficos dos cupons, ainda dentro dos recipientes de ensaio.

Durante o levantamento das curvas voltamétricas, tentou-se monitorar o pH junto à interface. No entanto, os valores de pH variavam tanto e tão rapidamente que era impossível fazer qualquer tipo de registro. Estas variações eram ainda mais intensas nas curvas em que o potencial final era fixado em  $600 \text{ mV}_{\text{EQR}}$ . Isto foi atribuído à ocorrência das reações envolvendo espécies presentes na água ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{H}_2$  e  $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \Leftrightarrow 4\text{OH}^-$ ), que ora ocorriam num sentido ora em outro e, conseqüentemente, assumiam caráter ora alcalinizante ora acidificante.

### 2.3.1 Verificação da reversibilidade da reação $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Fe}$

Antes de iniciar o levantamento dos voltamogramas anteriormente citados, foi feito um breve estudo de verificação da reversibilidade da reação  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Fe}$ .

A Figura 9 mostra um desenho esquemático de um voltamograma para um processo reversível. Deste voltamograma podem ser obtidas as seguintes informações: as intensidades das correntes de pico anódico e catódicos ( $I_{\text{pa}}$  e  $I_{\text{pc}}$ ) e os potenciais de pico anódico e catódico ( $E_{\text{pa}}$  e  $E_{\text{pc}}$ ). Com estes parâmetros é possível verificar se uma determinada reação eletroquímica é ou não-reversível. Para processos reversíveis existem vários critérios dentre os quais citam-se:

- $\Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 59/n \text{ mV}$
- $|I_{\text{pa}} / I_{\text{pc}}| = 1$

onde:

$\Delta E_p$  é a diferença de potencial entre o pico anódico e catódico

$E_{\text{pa}}$  é o potencial de pico anódico

$E_{\text{pc}}$  é o potencial de pico catódico

$I_{\text{pa}}$  é a corrente de pico anódico

$I_{\text{pc}}$  é a corrente de pico catódico

$n$  é o número de elétrons envolvidos no processo de corrosão do ferro. Portanto,  $n = 2$

A Figura 10 mostra um voltamograma para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de sulfato de sódio de pH igual a 4 e velocidade de varredura de 20 mV/s. Somente para este voltamograma foi utilizado um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Neste voltamograma fez-se uma varredura do potencial inicial de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  até o potencial final de  $100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e, dentro deste intervalo, foram obtidos o  $I_{\text{pc}}$  em torno de  $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e o  $I_{\text{pa}}$  não foi atingido, visto que ele se encontra mais positivo do que  $100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Analisando a

reversibilidade da corrosão do ferro pelos critérios citados anteriormente, verifica-se que o processo de corrosão do ferro é irreversível, comprovando-se experimentalmente a descrição apresentada anteriormente.

### 2.3.2 Voltamogramas obtidos em solução de sulfato de sódio

As Figuras 11 e 12 mostram os voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio sulfato de sódio de pH igual a 4 e 7, respectivamente. As três séries de curvas levantadas para cada condição foram muito semelhantes entre si. Para ambos os pHs, verificou-se um comportamento bastante similar das curvas, tendo sido constatado um aumento contínuo da corrente anódica, indicando estado ativo de corrosão durante o ciclo anódico. Isto indica que a oscilação da corrente levou o ferro alternadamente para o estado ativo e imune.

Observando o aspecto dos cupons, verifica-se ocorrência de alteração do aspecto de sua superfície em todas as condições, sendo a intensidade desta alteração maior para as velocidades de varredura mais baixas: os cupons correspondentes às velocidades menores apresentaram-se foscos, enquanto os correspondentes às velocidades maiores, mais brilhantes. Estas alterações são, muito provavelmente, decorrentes da corrosão do ferro durante o ciclo anódico e da deposição de eventuais íons ferrosos presentes no meio junto à interface, no ciclo catódico. Como a reação  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$  é irreversível, em meios ácidos e neutros, após os cinco ciclos os cupons, muito provavelmente, apresentaram perda de massa, sendo esta perda tanto maior quanto maior a alteração visual (ou seja, maior perda de massa para as menores velocidades). Espera-se que, na prática, em que se têm frequências muito maiores, estas alterações sejam ainda menores.

As soluções dos ensaios de pH 7 apresentaram uma coloração avermelhada após o ensaio, indicando a presença de íons férricos, originados, durante a varredura<sup>12</sup>, pela oxidação dos íons ferrosos formados a íons férricos. Para as soluções de pH 4, isto ocorreu preferencialmente para as velocidades mais baixas. Este fato pode ser explicado da seguinte maneira:

- **para pH 7:** tão logo os íons férricos são formados, ocorre a precipitação do hidróxido férrico. Assim, quando se inverte o sentido da varredura, a redução dos íons férricos para ferrosos é dificultada;
- **para pH 4:** a precipitação do hidróxido férrico ocorre somente quando a concentração de íons férricos é maior (condição esta que ocorre para velocidades de varredura menores), pois, nestas condições, a concentração de íons férricos gerados é suficiente para alcançar o limite de solubilidade do referido hidróxido.

Analisando os resultados discutidos, pode-se concluir que em solução de sulfato de sódio ácido e neutro, a imposição de corrente alternada leva o sistema aço/meio alternadamente para o estado ativo e imune, determinando a corrosão do aço. Esta corrosão ocorre porque, nestas condições, a reação  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$  é irreversível. Espera-se ainda que a intensidade desta corrosão seja tanto menor quanto maior a velocidade de varredura (frequência).

Para o pH 12, ao contrário do que foi observado para pH 4 e 7, as três séries de curvas obtidas para a mesma condição não foram semelhantes. Para entender esta variabilidade, foram feitas inúmeras repetições, chegando-se a seguinte conclusão: o perfil dos voltamogramas e o aspecto dos cupons após o levantamento dos cinco voltamogramas eram

---

<sup>12</sup> A oxidação dos íons ferrosos a íons férricos pode ter sido decorrente também pelo oxigênio dissolvido, visto que os ensaios foram conduzidos em sistemas abertos.

altamente dependentes da condição superficial do eletrodo de trabalho de aço-carbono, antes do início dos ensaios.

Quando, antes do início do levantamento das curvas, os eletrodos de trabalho não apresentavam nenhuma imperfeição, ao serem observados com aumento de 40 vezes, os cupons mantinham-se aparentemente intactos, para todas as velocidades de varredura, e os voltamogramas apresentavam perfil semelhante aos mostrados nas Figuras 13 e 14, qual seja: um pico de corrente anódica seguida de diminuição da corrente que assumia valores tanto mais baixos quanto menor a velocidade de varredura. Este comportamento é típico de passivação.

Quando, antes do início do levantamento das curvas, os eletrodos de trabalho apresentavam imperfeições superficiais, especialmente pites de corrosão oriundos de ensaios anteriores<sup>13</sup>, os cupons apresentavam forte corrosão com formação de produtos de coloração verde, típicos de hidróxido ferroso, misturados com produtos de corrosão de coloração alaranjada, típicos de hidróxido férrico, e os voltamogramas apresentavam perfil semelhante aos mostrados na Figura 15, qual seja: para baixas velocidades de varredura, picos anódicos pouco definidos e, para altas velocidades de varredura, aumento contínuo da corrente no ciclo anódico após um pequeno pico. Cabe citar que os cupons mostrados na Figura 15 apresentavam, antes do início do levantamento das curvas, pites de corrosão localizados nas laterais (local de difícil lixamento), enquanto as bases planas eram isentas de defeitos. Apesar de não estar evidente nas imagens apresentadas, a corrosão ocorreu apenas nas laterais. A base plana dos cupons ainda conservava o aspecto polido inicial.

Com base nos resultados apresentados, concluiu-se que em solução de sulfato de sódio com pH 12, o aço-carbono aparentemente passiva-se mesmo com a oscilação da corrente: no ciclo anódico ocorre a formação da camada passiva e no ciclo catódico a redução desta camada. No entanto, esta passivação só ocorre quando a superfície se encontra isenta de defeitos. Na presença de defeitos, a corrosão inicia-se nestes defeitos, sendo esta corrosão tanto maior quanto menor a velocidade de varredura. Esta corrosão caracteriza-se pela formação de produtos de coloração verde e alaranjada. A explicação deste último fato é a seguinte:

- parte dos íons ferrosos formados durante a varredura anódica precipitam na forma de hidróxido ferroso. O produto de solubilidade do hidróxido ferroso ( $k_{ps} = 4,8 \cdot 10^{-16}$ ), sendo mais baixo do que o hidróxido férrico ( $k_{ps} = 3,8 \cdot 10^{-38}$ ), esta precipitação só ocorre em pH's mais elevados. Por esta razão, em meios ácidos e neutros não se verifica a precipitação deste hidróxido;
- a outra parte dos íons ferrosos são oxidados a íons férricos os quais precipitam imediatamente na forma de hidróxido férrico;
- os hidróxidos formados, não sendo aderentes, têm a tendência de afastarem-se por gravidade da superfície do aço;
- para velocidades de varre dura baixas, há tempo suficiente para o referido afastamento. Sendo assim, os hidróxidos não podem ser reduzidos quando o sentido da varredura é invertido. Como consequência, a corrosão é maior nestas condições;
- para as velocidades de varredura mais elevadas, parte dos hidróxidos que ainda permaneceram junto a superfície do aço, acaba sendo reduzida. Como consequência, a corrosão é menor nestas condições.

---

<sup>13</sup> Os eletrodos de trabalho (cupons) eram reaproveitados. Após o levantamento das curvas, preparava-se novamente com o uso de lixas.

As Figuras 16 e 17, ainda em sulfato de sódio, mostram os voltamogramas obtidos em pH igual a 14. Cabe chamar a atenção que com pH 14, a reprodutibilidade foi muito melhor, não tendo sido observada diferença de comportamento entre cupons sem e com defeitos superficiais. Observando estas Figuras, verifica-se que para todas as velocidades de varredura obteve-se comportamento típico de passivação. No entanto, ao observar visualmente a superfície dos cupons durante o levantamento das curvas verificou-se que, no ciclo anódico, os cupons assumiam uma coloração amarelada que desaparecia no ciclo catódico (ver imagens apresentadas nas Figuras 16 e 17), sendo isto observado para todas as velocidades e para todos os ciclos. Se a varredura era interrompida no ciclo anódico, era possível verificar que a coloração amarelada era decorrente da formação de um tênue filme pouco aderente na superfície dos cupons.

Ao final do ensaio, não se percebia alteração do aspecto da superfície dos cupons, não se podendo afirmar se os ciclos de formação/destruição do filme amarelo determinavam a corrosão do cupom (perda de massa). Para isto, seria necessária a realização de ensaios de longa duração. Isto foi feito e será discutido no item 3.

Para verificar se a formação do filme amarelo era decorrente da formação de óxidos de ferro ou era decorrente da passagem pelo domínio da corrosão com formação de ferrato, um outro ensaio foi realizado: um eletrodo de trabalho (cupom de corrosão) foi imerso numa solução de pH igual a 14 recém-preparada, submetido a um potencial de  $-1200 \text{ mV}_{\text{EQR}}$ , potencial este que mantinha o sistema no domínio da corrosão pelo ferrato. Após decorrido 24 horas, o cupom não apresentou nenhuma alteração visual. Para se ter certeza que não havia ocorrido corrosão do aço, foi feita uma análise qualitativa de identificação de íons ferro na solução do ensaio, não tendo sido detectado tais íons. Este resultado leva a supor que a cinética da corrosão do aço com formação do ferrato é muito lenta, não devendo ser uma reação que interfere no processo de corrosão do aço durante a interferência por corrente AC.

### **2.3.3 Voltamogramas obtidos em solução de cloreto de sódio**

Os voltamogramas obtidos com valores de pH iguais a 4 e 7 são apresentados nas Figuras 18 e 19. Observa-se que foram obtidos resultados similares aos ensaios realizados em sulfato de sódio: aumento contínuo da corrente do ciclo anódico e maiores alterações (fosqueamento ou amarelamento) da superfície dos cupons para menores velocidades de varredura. A explicação para este comportamento é o mesmo apresentado para o caso do sulfato de sódio.

As Figuras 20 e 21 mostram os voltamogramas para cloreto de sódio com pH igual a 12. Neste caso, ao contrário do que foi observado para o caso do sulfato de sódio, os resultados obtidos nas três repetições foram semelhantes. A título de confirmação, curvas foram levantadas com cupons polidos sem defeitos superficiais e cupons já contendo pites de corrosão na superfície antes do levantamento das curvas. Em todos os casos, obtiveram-se resultados semelhantes, a saber: aumento contínuo de corrente no ramo anódico e forte corrosão dos cupons, com formação de produtos de coloração verde, típicos de hidróxido ferroso, misturados com produtos de corrosão de coloração alaranjada típicos de hidróxido férrico. A quantidade de produtos formados era tanto maior quanto menor a velocidade de varredura e, também, para o caso em que o potencial final foi fixado em  $600 \text{ mV}_{\text{EQR}}$ . A explicação para este comportamento é a mesma dada para o caso da solução de sulfato de sódio. A diferença é que, na presença de cloreto não há condições para a passivação do aço durante o ciclo anódico, ou seja, não há condições de formação de uma camada de óxidos aderentes. Sendo assim, qualquer que seja o acabamento superficial do cupom, a oscilação de potencial entre o estado imune e passivo, determinará a quebra da camada passiva e corrosão do aço.

Cabe mencionar que, o fato da corrosão ter sido mais severa quando o potencial final foi fixado em 600 mV<sub>EQS</sub>, deve estar relacionado, além da maior intensidade da polarização anódica, ao fato da ocorrência da reação de redução da água que, sendo uma reação de caráter acidificante, causa diminuição do pH da solução junto à interface.

As Figuras 22 e 23 mostram os voltamogramas para cloreto de sódio com pH igual a 14. Os resultados obtidos foram muito semelhantes aos obtidos para o sulfato de sódio: amarelamento da superfície do cupom no ciclo anódico e desaparecimento desta coloração no ciclo catódico. Os perfis dos voltamogramas também foram semelhantes, no entanto, os picos catódicos e anódicos foram mais bem definidos para o caso do sulfato de sódio.

Fazendo uma analogia à passivação do aço inoxidável (8), pode-se supor que a capacidade do íon cloreto de impedir a formação de uma camada uniforme de óxidos sobre o aço diminui com o aumento do pH.

### **2.3.3 Voltamogramas obtidos em solução de carbonato de sódio**

Os voltamogramas obtidos com valores de pH iguais a 12 e 14 obtidos em meio carbonato de sódio estão apresentados nas Figuras 24 a 27. Neste caso, os resultados obtidos para as três repetições foram semelhantes, não se notando nenhuma influência do acabamento superficial dos cupons.

Observando as Figuras 24 e 25 (pH=12), pode-se verificar que os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos para o caso de sulfato de sódio com cupons polidos: a formação de uma camada de óxidos na superfície dos cupons durante o ciclo anódico e redução desta camada no ciclo catódico. Aparentemente, em meio carbonato de sódio a formação da camada de óxidos aderentes é favorecida, mesmo sobre pites de corrosão previamente existentes na superfície dos cupons.

O comportamento observado em meio carbonato de sódio de pH=14 (Figuras 26 e 27) foi semelhante ao observado para o sulfato de sódio e cloreto de sódio: amarelamento da superfície do cupom no ciclo anódico e desaparecimento desta coloração no ciclo catódico com voltamogramas apresentando picos anódicos e catódicos.

## **2.4 Ensaios de perda de massa para avaliar a interferência da corrente AC em sistemas protegidos catodicamente**

Como não foi possível a obtenção de voltamogramas com velocidades de varredura elevadas o suficiente para simular interferências de corrente AC de 60 Hz, ensaios de maior duração foram realizados com aplicação de uma corrente AC de 60 Hz sobre sistemas catodicamente protegidos. A intenção era verificar se as conclusões obtidas na voltametria cíclica poderiam ser extrapoladas para frequências maiores. Infelizmente nem todas as condições estabelecidas para o levantamento dos voltamogramas foram contempladas. Uma das razões para isto foi as variações de pH do meio impostas pelas condições de ensaio<sup>14</sup>. Futuramente, pretende-se realizar ensaios com dispositivos diferentes para melhor simular as condições desejadas.

Estes ensaios foram realizados com cupons de corrosão de aço-carbono COPANT 1020 de 4,8 cm<sup>2</sup> (Figura 28a), eletrodo de referência de calomelano saturado, e contra-eletrodos ou eletrodos auxiliares (incluindo os que simulam o leito de anodos, citado mais adiante), de aço inoxidável ABNT 316, conforme mostrado na Figura 28b. O tempo total de cada ensaio foi de 7 dias.

---

<sup>14</sup> Veja o trabalho nº 105 deste Congresso.

Inicialmente os ensaios foram realizados em solução de sulfato de sódio de resistividade 5000  $\Omega$ .cm (que corresponde a uma solução a 0,1%) e com pH inicial de 4. Posteriormente, alguns ensaios foram realizados em outras soluções, procurando-se sempre usar soluções com resistividade inicial de 5000  $\Omega$ .cm, a saber:

- solo natural saturado com água de pH inicial de 4<sup>15</sup>;
- cloreto de sódio a 0,01%, de pH inicial de 4;
- mistura de cloreto de sódio a 0,005% e sulfato de sódio de 0,005%, de pH inicial de 4;
- mistura de cloreto de sódio a 0,04%, sulfato de sódio 0,04% e carbonato de sódio 0,04%, de pH inicial de 4.

O arranjo experimental adotado foi a seguinte.

- **um sistema de proteção catódica:** composto de um retificador de tensão DC da Tectrol mod. TCA, três anodos de aço inoxidável (leito de anodos) e um cupom de aço-carbono (eletrodo de trabalho) conforme o esquema mostrado na Figura 29. Neste circuito elétrico foi imposta a corrente de proteção catódica;
- **um sistema para simular interferência de corrente alternada:** composto por uma fonte de tensão alternada da California Instruments mod. 1251RP e dois eletrodos de aço inoxidável ABNT 316 dispostos conforme esquema mostrado na Figura 29. Neste circuito elétrico foi imposta a corrente AC de 60 Hz.

Nestes ensaios, foi necessária a utilização de uma cuba de polipropileno de 15 L para evitar o aquecimento excessivo da solução devido à elevada tensão aplicada entre os eletrodos. A Figura 30 mostra detalhe do recipiente de ensaio com os eletrodos.

Para a realização desses ensaios, foi adotado o seguinte procedimento:

- injeção de corrente entre o cupom e o leito de anodos até imunidade (potencial DC abaixo do potencial de equilíbrio do ferro);
- injeção de corrente AC entre os dois eletrodos auxiliares (identificados como eletrodos para a injeção de tensão AC na Figura 29).

Nesses ensaios, foram consideradas quatro condições distintas (ver Figura 31):

- **condição A (imunidade do ferro):** somente proteção catódica com potencial  $E_{DC}$  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 do 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 do 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.

Durante os ensaios, foram realizados registros dos seguintes parâmetros: pH nas vizinhanças do cupom, forma de onda do potencial da interfase cupons/eletrólito,  $J_{AC}$ ,  $E_{DC}$ ,

<sup>15</sup> Solo coletado nas proximidades de um duto da Petrobras (OBATI junto à válvula V 05-04).

$E_{AC}$ ,  $E_{AC+DC}$  e  $E_{pico}$ . A avaliação dos cupons foi feita por meio de inspeção visual com registro fotográfico e perda de massa.

A Tabela 1 mostra as condições experimentais e os resultados dos ensaios de taxa de corrosão dos ensaios realizados em solução de sulfato de sódio com resistividade inicial de 5000  $\Omega$ .cm e pH inicial de 4.

Observando os resultados apresentados na Tabela 1, pode-se verificar nitidamente que:

- **Condição A:** não se observou nenhuma alteração visual do cupom e nem perda de massa, sendo que o pH da solução ficou estabilizado ao redor de 20, já no início do ensaio (na primeira hora). Estes resultados são termodinamicamente previsíveis, visto que o ferro foi mantido no domínio da imunidade (veja condição inicial na Figura 31) e o pH aumentou devido à reação de redução do cátion hidrogênio ( $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ )<sup>16</sup>. No entanto, cabe ressaltar, que o pH alcançou valores da ordem de 20 na primeira hora de ensaio, portanto o sistema ficou na condição de imunidade somente no início, evoluindo rapidamente para a condição de passividade e depois na condição de corrosão pelo ferrato. De qualquer maneira, a perda de massa foi desprezível, confirmando que a cinética de corrosão pelo ferrato é baixa;
- **Condição B:** os resultados obtidos foram muito semelhantes aos da **Condição A**, com estabilização do pH em torno de 20, já na primeira hora de ensaio. Termodinamicamente esperar-se-ia uma ligeira corrosão do aço, visto que, após alcançar o pH 20, o potencial da interface oscila (com pequena amplitude, pois, a corrente AC é de baixa intensidade nesta condição de ensaio) entre o domínio da passividade e da corrosão com formação de ferrato (veja Figura 31). Muito provavelmente, a cinética da corrosão das reações envolvidas é baixa, de modo que não é observada nenhuma alteração da superfície do cupom no tempo de ensaio estabelecido;
- **Condição C:** já se verificaram alterações superficiais do cupom e o pH de estabilização foi da ordem de 17. O cupom apresentou-se com superfície mais brilhante, típica de eletropolimento, sem, no entanto apresentar perda de massa mensurável. Conforme discutido em trabalhos realizados<sup>16</sup>, o pH não alcançou os níveis da **Condição A** e da **Condição B**, devido ao fato de se ultrapassar de maneira significativa o potencial de equilíbrio da reação  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ , favorecendo a oxidação das bolhas de hidrogênio formadas durante o ciclo catódico, que ainda permaneceram na superfície do cupom. A corrosão incipiente do cupom ocorreu, muito provavelmente, pelo fato, da interface oscilar entre o domínio de passividade, corrosão com formação de ferrato e imunidade. Neste caso, ao contrário do que foi observado na **Condição B**, a corrosão foi perceptível a olho desarmado, muito provavelmente devido ao fato do pH ser menor e a oscilação abranger os três estados citados. Convém citar que o eletropolimento ocorre quando se tem condição de corrosão em meio viscoso (9). Neste caso, muito provavelmente nas vizinhanças do cupom o meio ficou viscoso devido à forte alcalinização junto à interface;
- **Condição D:** o pH de estabilização foi bem menor (ao redor de 13) e já se constatou a ocorrência da corrosão tanto visualmente como por perda de massa (43  $\mu$ m/a). Esta sem dúvida nenhuma, é a condição mais agressiva. O aumento do pH, nestas condições é restringido pela oxidação das bolhas de hidrogênio retidas junto à interface e, mais significativamente, pela oxidação da água com formação de gás oxigênio, visto que, durante as oscilações o potencial de equilíbrio da reação  $2H_2O + 4e^- + O_2 \rightleftharpoons 4OH^-$  é ultrapassado. Para pH de estabilização 13, as oscilações ocorrem entre os estados passivo/imune,

<sup>16</sup> Veja também o trabalho nº 105 deste Congresso.

oscilações estas que determinam a corrosão do metal, decorrente da formação de uma camada de óxidos não totalmente protetora. Comparando os resultados obtidos neste ensaio com os resultados de voltametria cíclica, conclui-se que, provavelmente a superfície dos cupons, antes do início do ensaio continha defeitos superficiais, os quais impediram a formação de uma camada de óxidos perfeitamente protetora<sup>17</sup>. Estes resultados indicam que para frequências maiores, o comportamento observado para baixas frequências deve prevalecer, porém com intensidade muito menor.

Convém chamar a atenção que, na prática, os valores de pH de estabilização devem ser menores do que os valores encontrados nos ensaios descritos, os quais foram conduzidos em sistemas abertos. Isto porque, ensaios de laboratório<sup>18</sup> mostraram que há uma diferença significativa dos valores de pH de estabilização entre ensaios realizados em sistemas abertos e fechados: os valores alcançados em sistemas fechados são muito menores. Além disto, tais ensaios mostraram que o pH de estabilização é maior para sistemas em que se tem somente proteção catódica, sendo menor quando se tem acoplamento de corrente AC + DC. E ainda, o pH é tanto menor quanto maior a intensidade da corrente AC. Espera-se que, em dutos enterrados, a condição seja intermediária entre sistemas abertos e fechados, e o pH de estabilização seja menor do que os valores encontrados neste estudo e que a condição mais comum, quando se tem acoplamento AC + DC, seja a oscilação entre o estado passivo e imune ou entre o estado ativo e imune.

Como foi observada corrosão significativa somente no cupom mantido na **Condição D**, foram realizados outros ensaios em cupons mantidos nesta condição em outros eletrólitos de resistividade inicial 5000  $\Omega$ .cm, a saber: amostra de solo natural retirada das proximidades de um duto saturado com água; solução de cloreto de sódio; solução de cloreto de sódio + sulfato de sódio; solução de cloreto de sódio + sulfato de sódio + carbonato de sódio. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos. Observando tais resultados, verifica-se que todos os cupons apresentaram corrosão, fato evidenciado pelo aspecto dos cupons e pelos valores de perda de massa. Como os valores de potencial  $E_{DC}$  e do potencial  $E_{AC+DC}$  não foram exatamente iguais, não se poderiam comparar os resultados de perda de massa obtidos, para indicação da condição mais agressiva. Para alcançar este tipo de objetivo, um planejamento de experimentos criterioso deveria ser montado e os ensaios deveriam ser conduzidos nas mesmas condições. No entanto, analisando a Tabela 2 e os voltamogramas apresentados, pode-se inferir que a presença de íons cloreto parece aumentar a corrosão. Esta hipótese é corroborada pelos resultados de análises de falhas relatados na literatura, nas quais é afirmado que a corrosão por AC é maior em regiões próximas a estradas onde se usam sal de degelo e que, no solo nas proximidades das falhas, são encontrados altos teores de cloreto. Este fato pode ser explicado, conforme já citado, lembrando que o aço-carbono que, apresenta forte tendência à passivação em meio alcalino, sofre corrosão generalizada na presença de cloretos.

Com estes ensaios de laboratório, foi possível comprovar a ocorrência de corrosão provocada pela corrente AC mesmo para frequências maiores (60 Hz) e em cupons protegidos catodicamente (veja os valores de  $E_{DC}$  nas Tabelas 1 e 2). Assim, nem  $E_{DC}$  e nem o  $E_{AC}$  eficaz podem ser usados para fazer a previsão termodinâmica da ocorrência ou não de corrosão por AC, propondo-se o uso do potencial de pico do acoplamento AC + DC, como o potencial a ser comparado com o potencial de equilíbrio do ferro para predizer se um determinado duto enterrado estaria ou não sujeito à corrosão por corrente AC.

---

<sup>17</sup> O fato de que o estado superficial dos cupons interferia nos resultados dos ensaios conduzidos em meio sulfato de sódio só foi percebido depois da realização destes ensaios. Novos ensaios serão conduzidos futuramente.

<sup>18</sup> Veja o trabalho nº 105 deste Congresso.

Infelizmente, os ensaios de longa duração não puderam ser realizados de maneira a simular todas as condições estabelecidas para o levantamento dos voltamogramas, pois o pH dos sistemas rapidamente mudava estabelecendo-se em patamares que dependiam do nível de corrente AC aplicado. Futuramente, novos ensaios serão realizados para tentar simular todas as condições adotadas nos ensaios voltamétricos.

### 3. Discussão

---

A revisão bibliográfica realizada mostrou que não há consenso, na literatura, a respeito dos mecanismos que envolvem a corrosão por AC. Este tipo de corrosão é atribuído por muitos autores à irreversibilidade da reação de corrosão do ferro. No presente estudo, foram levantados voltamogramas de ferro em solução aquosa de sulfato de sódio e cloreto de sódio, os quais confirmaram esta hipótese. No entanto, esta irreversibilidade explica apenas os casos em que não ocorre a passivação do aço e as oscilações de potencial levam o sistema alternadamente do estado ativo e imune.

Nos meios em que o aço se passiva, a teoria da irreversibilidade não explica a corrosão por AC, pois, o ferro estaria oscilando entre o estado de passividade e o estado de imunidade. Como, na interfase duto/solo, ocorre alcalinização do solo decorrente da imposição de corrente DC de proteção catódica, alguns autores acreditam que a interferência da corrente AC determinaria flutuações entre a região de passividade e de imunidade e estas flutuações determinariam a formação de um filme poroso de caráter não-protetor que aumentaria de espessura a cada ciclo de oscilação. Outra hipótese apresentada na literatura, sobre os mecanismos de corrosão por corrente AC, é a da alcalinização excessiva. Segundo esta teoria, a interferência de altas densidades de corrente AC levaria o sistema duto/solo, no diagrama de Pourbaix, ao domínio da corrosão com formação de íons ferrato.

No presente estudo, os voltamogramas levantados em meio alcalino e os ensaios de longa duração realizados mostraram que de fato a oscilação do potencial da interface entre as condições de passividade e de imunidade pode determinar a corrosão do aço, a saber:

- meios alcalinos moderados (pH da ordem de 12): em condições de impedimento de formação de uma camada contínua de óxidos (por exemplo, em meios contendo cloretos ou em sulfato de sódio com cupons com defeitos superficiais), a corrosão é significativa. No entanto, quando a formação de camada passiva é favorecida (em carbonato de sódio e com cupons sem defeitos em sulfato de sódio) a corrosão, se ocorre, não é percebida para tempos curtos. Nestes casos, seria necessário conduzir ensaios de longa duração para verificar se ocorre ou não corrosão;
- meios alcalinos excessivos (pH maiores que 14): as oscilações de potencial determinam a formação de uma camada de óxidos visíveis no ciclo anódico e a redução desta camada no ciclo catódico. Este comportamento é verificado independentemente do meio e das condições superficiais do cupom. Este fato determina uma corrosão incipiente do aço (percebida apenas pelo eletropolimento da superfície e não pela perda de massa no ensaio de longa duração).

Além disto, os ensaios realizados mostraram que não se podem atribuir os casos de corrosão verificados em campo à ocorrência de corrosão pelo ferrato, pois esta apresenta uma cinética muito lenta.

Face ao exposto, acredita-se que a corrosão por corrente AC é decorrente do potencial da interfase duto/solo que, dependendo do valor de pH nas suas vizinhanças, leva o sistema alternadamente ao domínio da corrosão e da imunidade ou alternadamente ao domínio da

passivação e da imunidade ou, ainda, alternadamente ao domínio da passivação, da corrosão pelo ferrato e da imunidade. A corrosão do aço-carbono ocorre devido à:

- irreversibilidade da reação de corrosão do ferro, nos casos de alcalinização limitada (meios ácidos, neutros ou ligeiramente alcalinos). Neste caso, a corrosão pode ser significativa, sendo tanto maior quanto maior os níveis de corrente AC;
- à impossibilidade de formação de uma camada passiva protetora, nos casos de alcalinização moderada (meios alcalinos com  $\text{pH} < 14$ ). Neste caso, a corrosão pode ser significativa, sendo tanto maior quanto maior os níveis de corrente AC;
- à formação e destruição da camada passiva no caso da alcalinização excessiva ( $\text{pH} > 14$ ). Neste caso, a corrosão é incipiente.

É importante enfatizar, que os valores de pH mencionados não são os valores de pH do solo em que uma determinada estrutura ou duto é enterrado, mas sim o pH nas adjacências imediatas destes elementos. Este pH é determinado pelas reações que ocorrem na interface metal/solo que é decorrente do nível de proteção catódica e das interferências AC e da compactação do solo.

#### 4. Conclusões

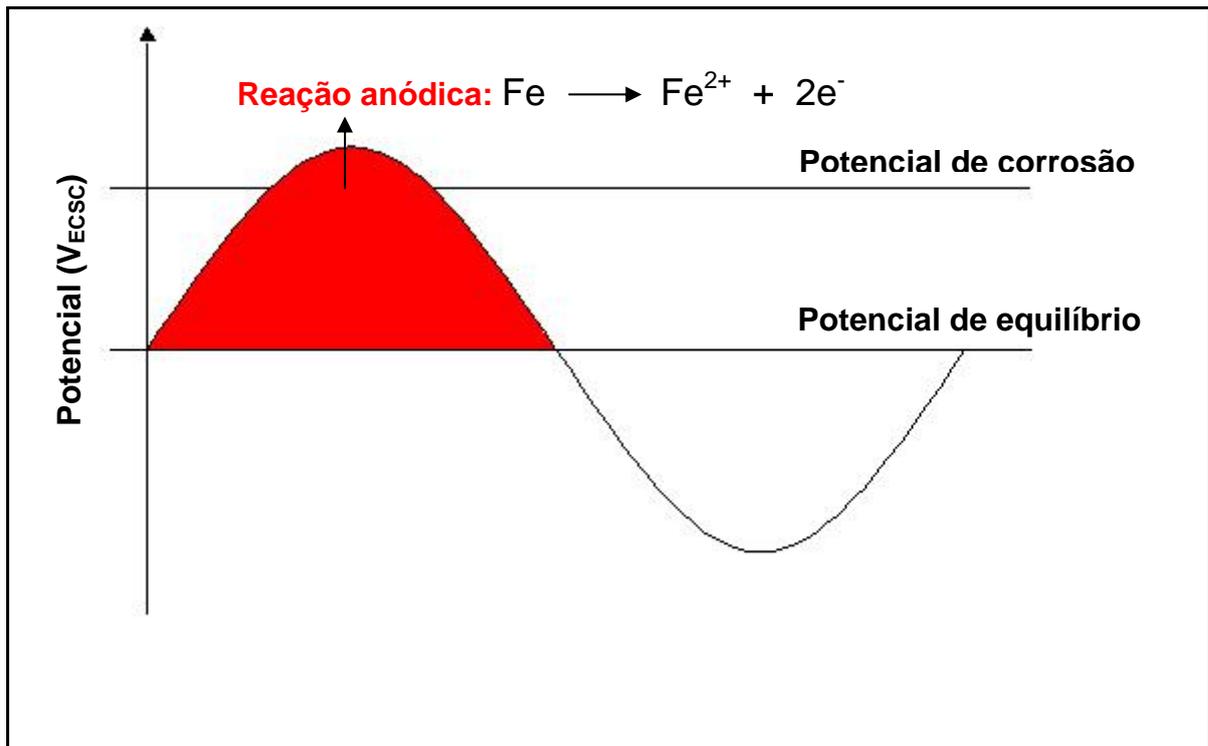
Os resultados obtidos neste estudo deram subsídios para a proposição de um mecanismo de corrosão e de um critério mais seguro de verificação da ocorrência ou não de corrosão por corrente AC, a saber:

- **mecanismo de corrosão por AC:** a corrosão significativa por AC é decorrente da oscilação do potencial da interfase duto/solo que, dependendo do valor de pH junto à interface, leva o sistema alternadamente ao domínio da corrosão e da imunidade ou alternadamente ao domínio da passivação e da imunidade. Nestas condições, a corrosão do aço-carbono ocorre devido à irreversibilidade da reação de corrosão do ferro, nos casos de alcalinização limitada (ácido, neutro ou ligeiramente alcalino), e à impossibilidade de formação de uma camada passiva protetora no caso de alcalinização moderada ( $\text{pH} < 14$ ). No caso de alcalinização excessiva ( $\text{pH} > 14$ ), a corrosão por AC é incipiente e ocorre devido à formação e destruição de uma fino filme de óxidos na superfície metálica;
- **critério de verificação da ocorrência ou não de corrosão:** a corrosão por corrente AC não ocorrerá se o potencial de pico da forma de onda do acoplamento AC e DC, obtida sem a interferência da queda ôhmica, for menor do que o valor de potencial de equilíbrio do ferro.

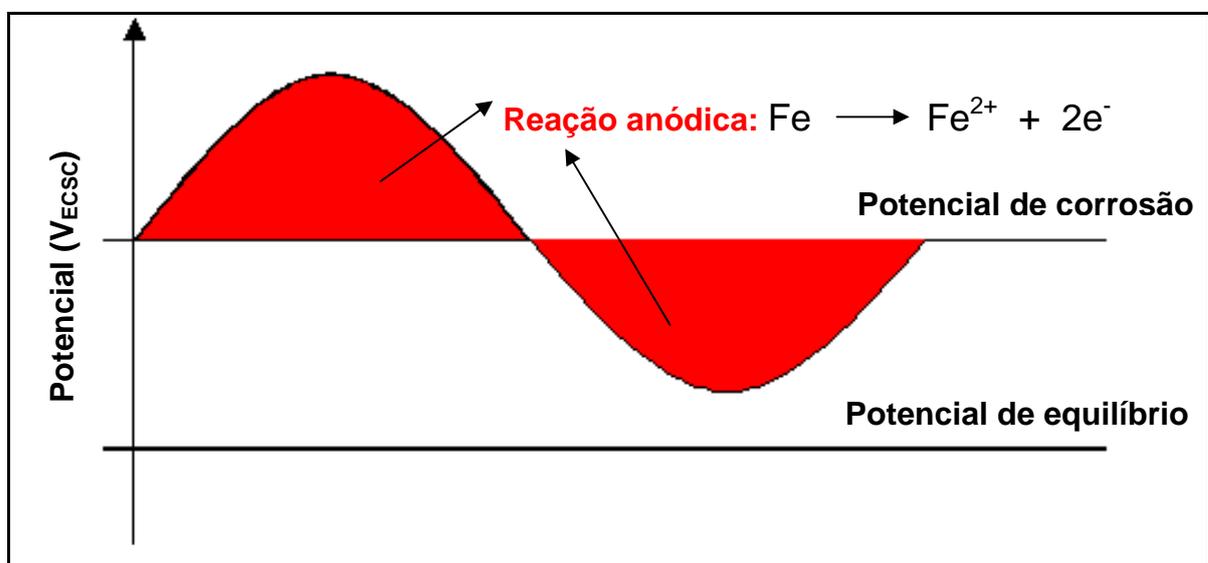
#### Referências bibliográficas

1. MCCOLLUM, B.; AHLBORN, G., Influence of frequency of alternating or infrequently reversed current on electrolytic corrosion, **Technologic papers of the Bureau of Standards**, paper n. 72, Washington, Agosto, 1916
2. DÉVAY, J.; EL-REHIM, S. S. A., TAKÁCS, T. Electrolytic AC Corrosion of Iron, **Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae Tomus**, v. 52, n. 1, p. 63-68, Julho, 1967
3. NIELSEN, L.V., COHN, P., AC corrosion in pipelines. Field experiences from a highly corrosive test site using ER corrosivity probes, **Ceocor**, 6<sup>th</sup> International Congress, Maio, 2003

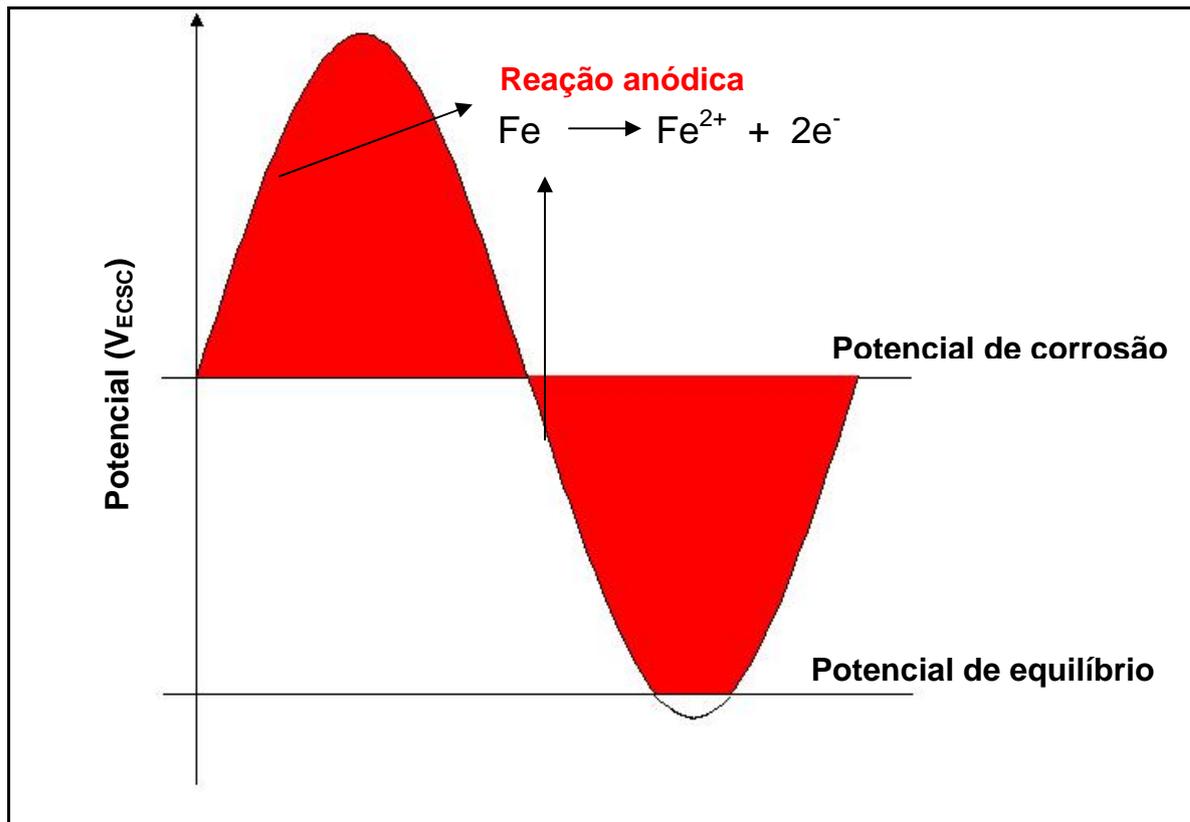
4. NIELSEN, L.V., BAUMGARTEN, B., COHN, P., On-site measurements of AC induced corrosion: effects of AC and DC parameters, **Ceocor**, 7<sup>th</sup> International Congress, Junho, 2004
5. NIELSEN, L.V., Role of Alkalization in AC Induced Corrosion Pipelines and Consequences Hereof in Relation to CP Requirements, **Corrosion**, paper n. 05188, Houston, Julho, 2005
6. 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**, 9<sup>th</sup> International Congress, Junho, 2006
7. ABUD FILHO, S.E., PANOSSIAN, Z., ALMEIDA, N.L., CORRÊA, D.M., LEITE, M., LAURINO, E.W., PIMENTA, G.S., OLIVER, J.H.L, Estudo de corrosão por corrente alternada em dutos instalados em corredores com linhas de transmissão de alta tensão, 17<sup>o</sup> **CEBECIMat**, paper n. 304-009, Foz do Iguaçu, Novembro, 2006.
8. SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Review of literature on pitting corrosion published since 1960. **Corrosion**, Houston, v.27, n.6, p. 223-232, Junho, 1971.
9. HOAR, T.P., MOWAT, J.A.S., Mechanism of electro-polishing, Reprinted from **Nature**, v. 165, p. 64-66, Janeiro, 1950.



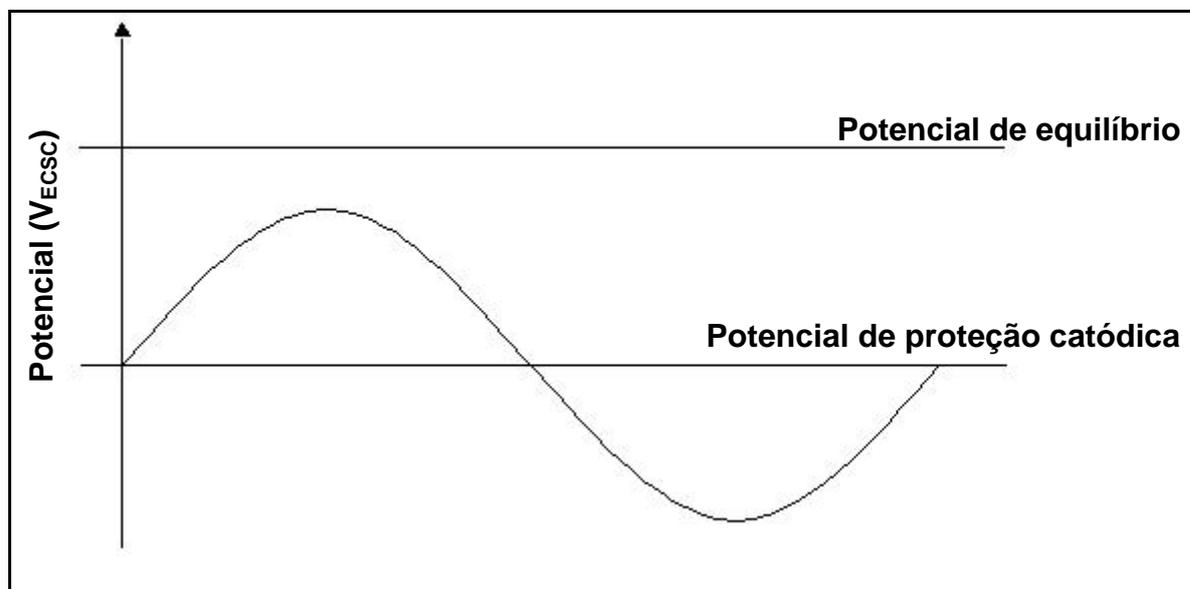
**Figura 1** - Imposição da corrente alternada simétrica em relação ao potencial de equilíbrio, com destaque da região onde ocorre a corrosão do ferro. Meio considerado: neutro ou ligeiramente ácido.



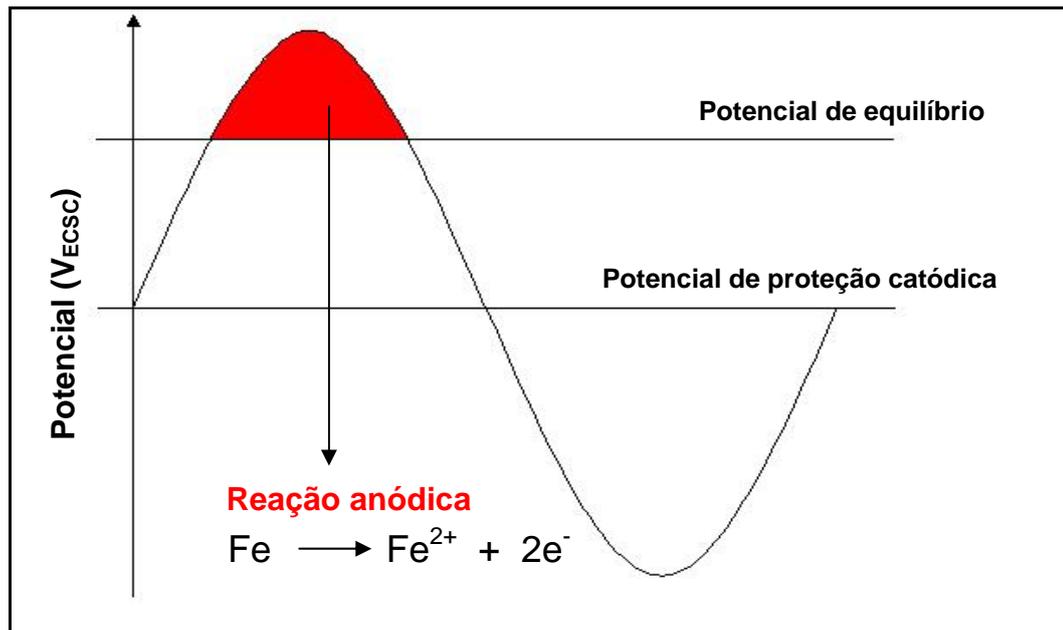
**Figura 2** - Imposição da corrente alternada, de baixa intensidade, simétrica em relação ao potencial de corrosão, com destaque da região onde ocorre a reação de corrosão do ferro. Meio considerado: neutro ou ligeiramente ácido.



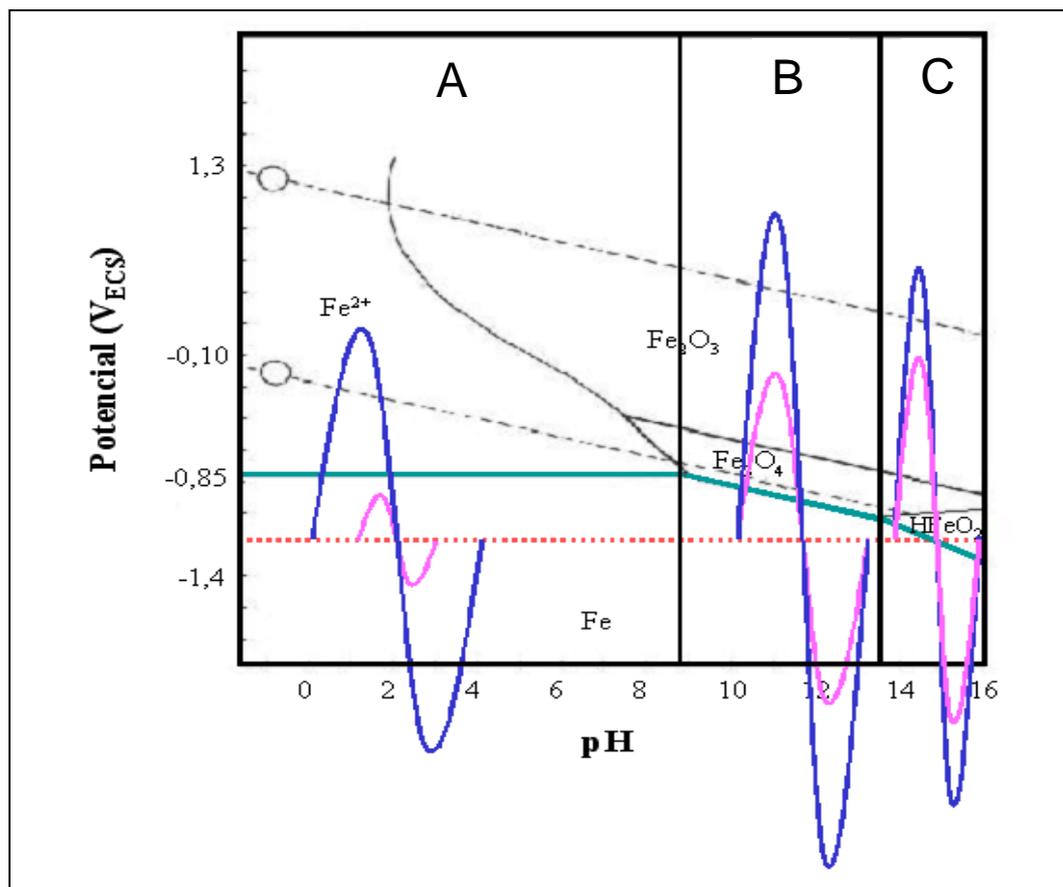
**Figura 3** - Imposição da corrente alternada, de alta intensidade, simétrica em relação ao potencial de corrosão, com destaque da região onde ocorre a reação de corrosão do ferro. Meio considerado: neutro ou ligeiramente ácido.



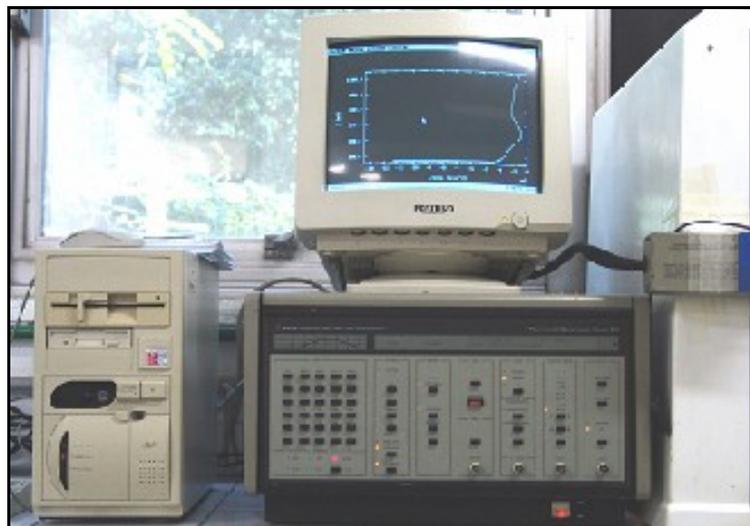
**Figura 4** - Imposição da corrente alternada, de baixa intensidade, simétrica em relação ao potencial de proteção catódica. Tanto no ciclo anódico como no ciclo catódico, o valor de potencial na interface duto/solo permanece abaixo do potencial de equilíbrio do ferro que estará então imune à corrosão. Meio considerado: neutro ou ligeiramente ácido.



**Figura 5** - Imposição da corrente alternada, de alta intensidade, simétrica em relação ao potencial de proteção catódica, com destaque da região onde ocorre a reação de corrosão do ferro. Meio considerado: neutro ou ligeiramente ácido.



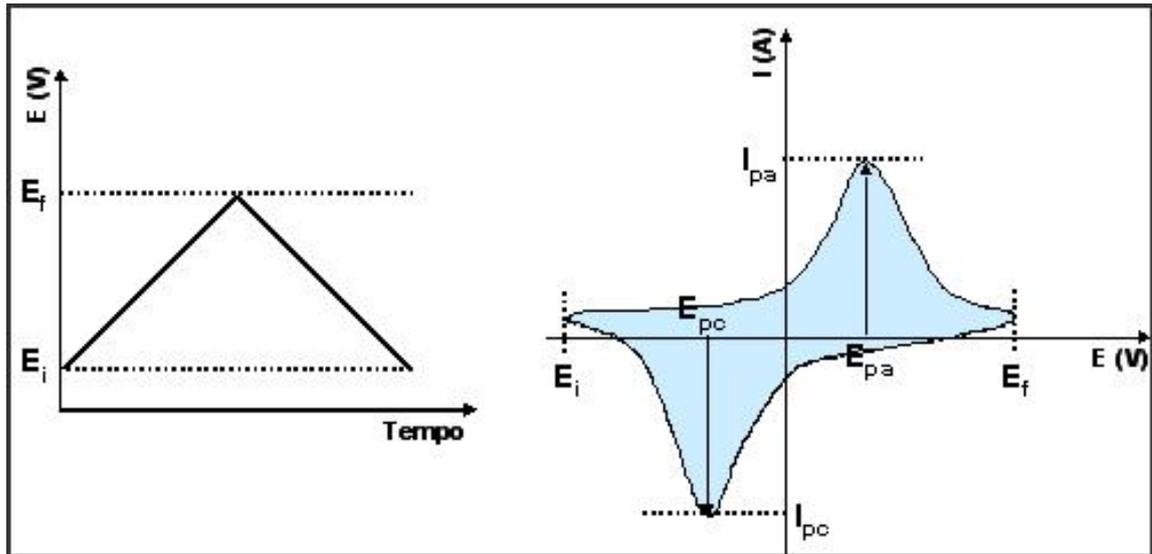
**Figura 6** – Dependência do nível de alcalinização do meio e possíveis flutuação do potencial da interface duto/solo na presença de corrente AC: A) ativo/imune, B) passivo/imune e C) passivo/ativo (domínio do ferrato)/imune



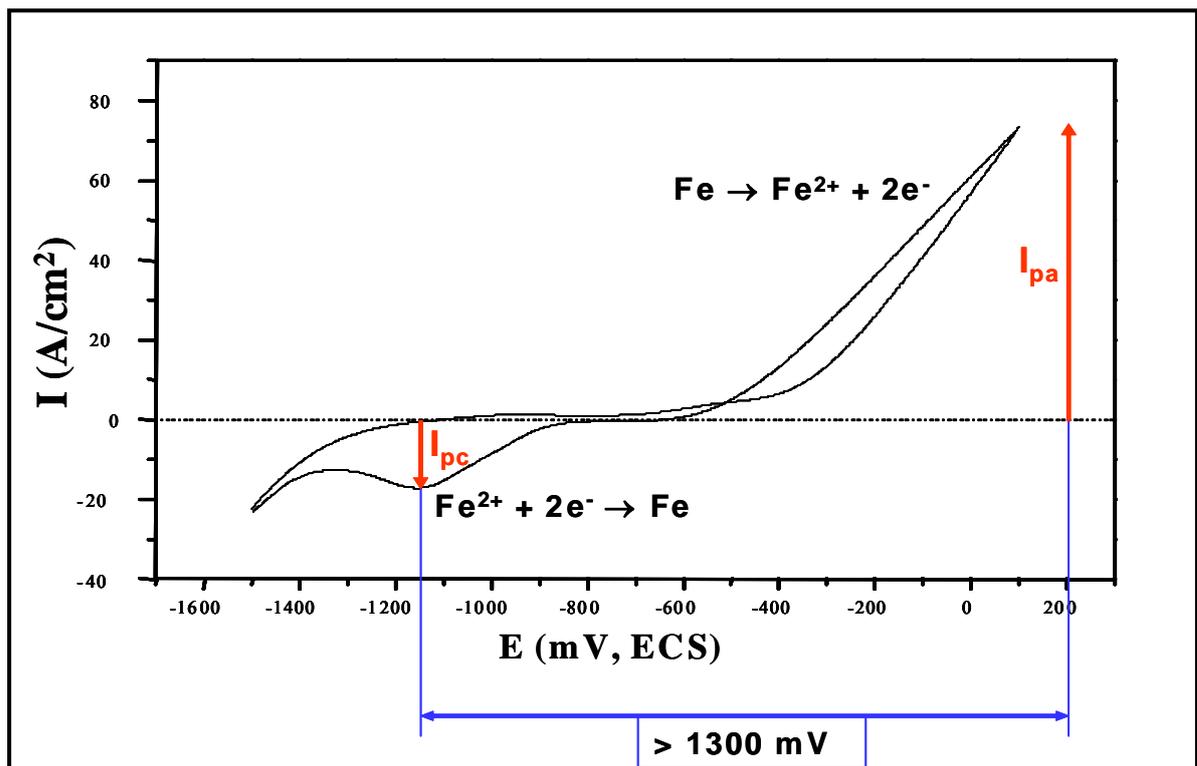
**Figura 7** - Equipamento Potenciostato / Galvanostato PAR 273 utilizado nos ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica.



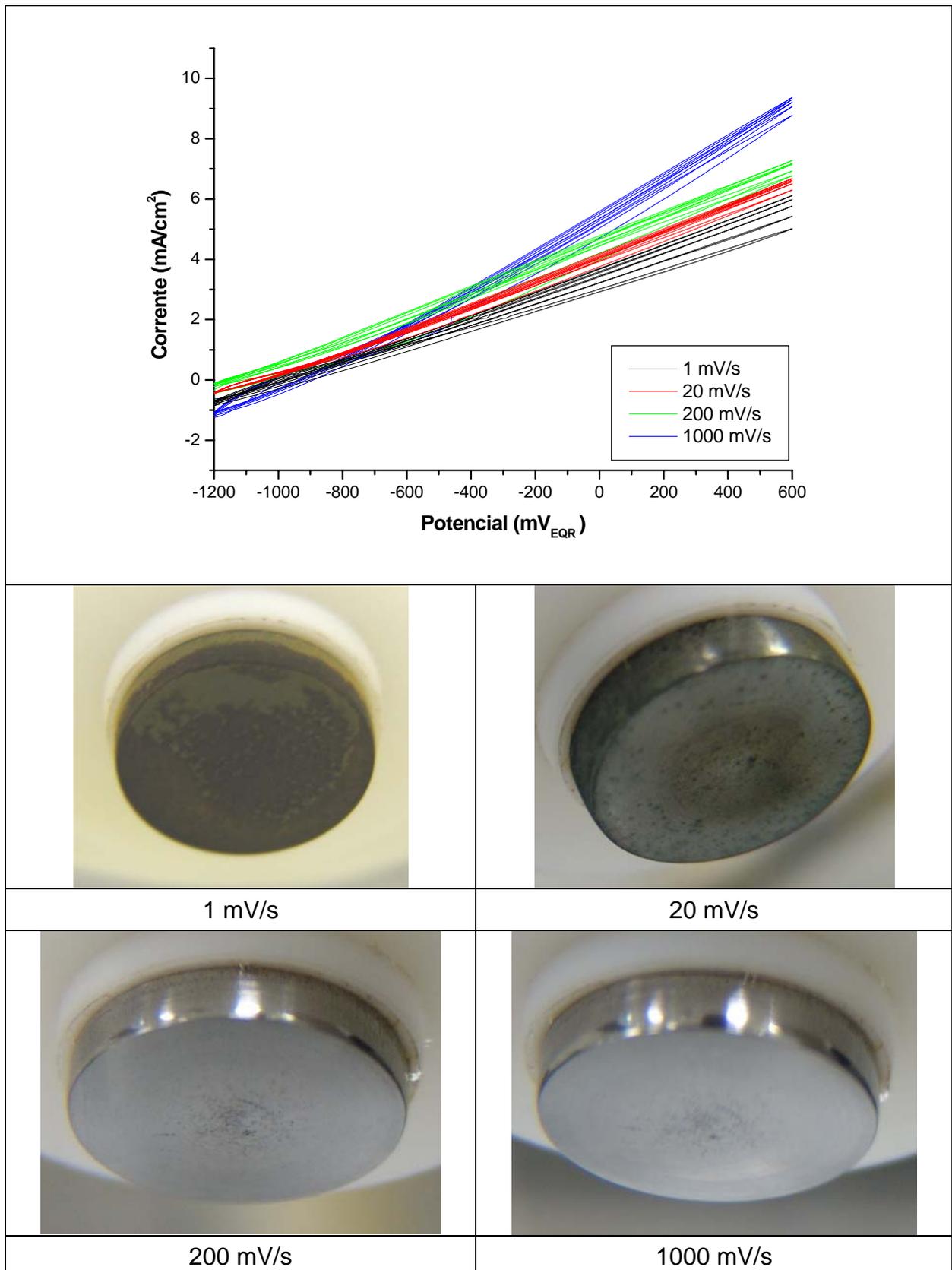
**Figura 8** - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de voltametria cíclica.



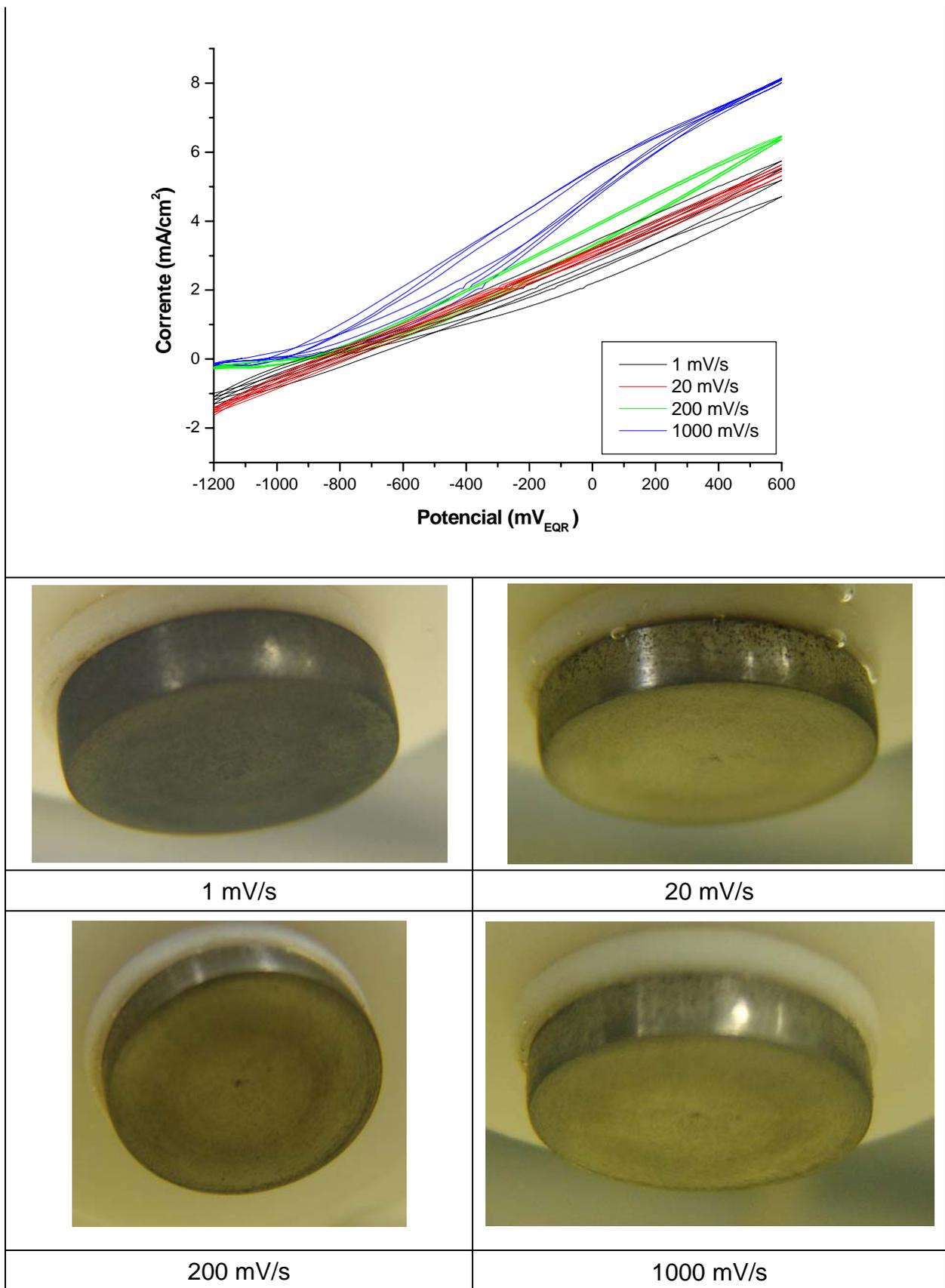
**Figura 9** - Exemplo de um voltamograma obtido para um processo reversível. Para processos reversíveis, deve-se ter:  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n \text{ mV}$  e  $|I_{pa} / I_{pc}| = 1$ , onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação considerada.



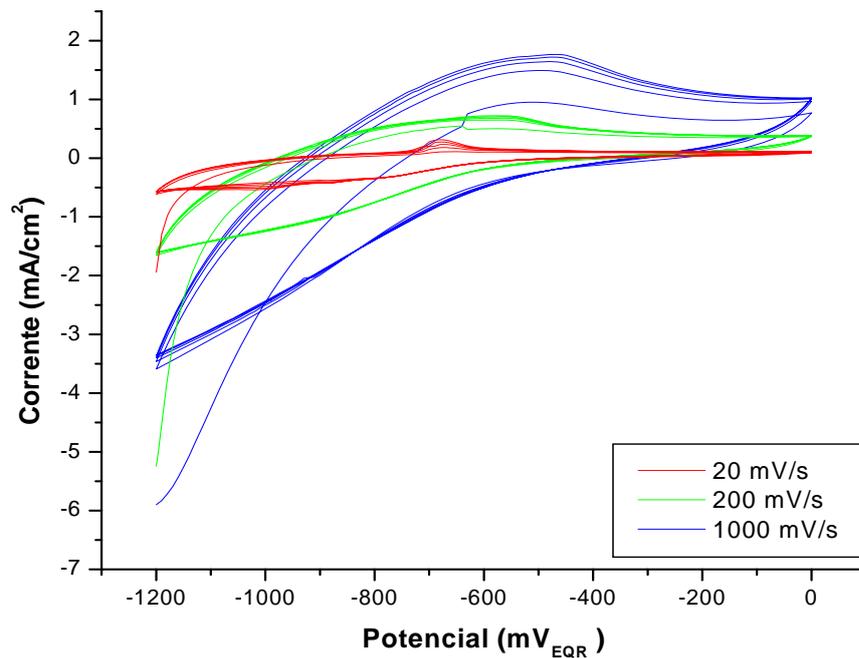
**Figura 10** – Voltamograma para o sistema Fe/H<sub>2</sub>O obtido em solução de sulfato de sódio 0,05% de pH = 4. Velocidade de varredura = 20 mV/s.



**Figura 11** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de sulfato de sódio de pH igual a 4, em diferentes velocidades de varredura. (potencial anódico final acima do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



**Figura 12** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de sulfato de sódio de pH igual a 7, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final acima do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



1 mV/s



20 mV/s

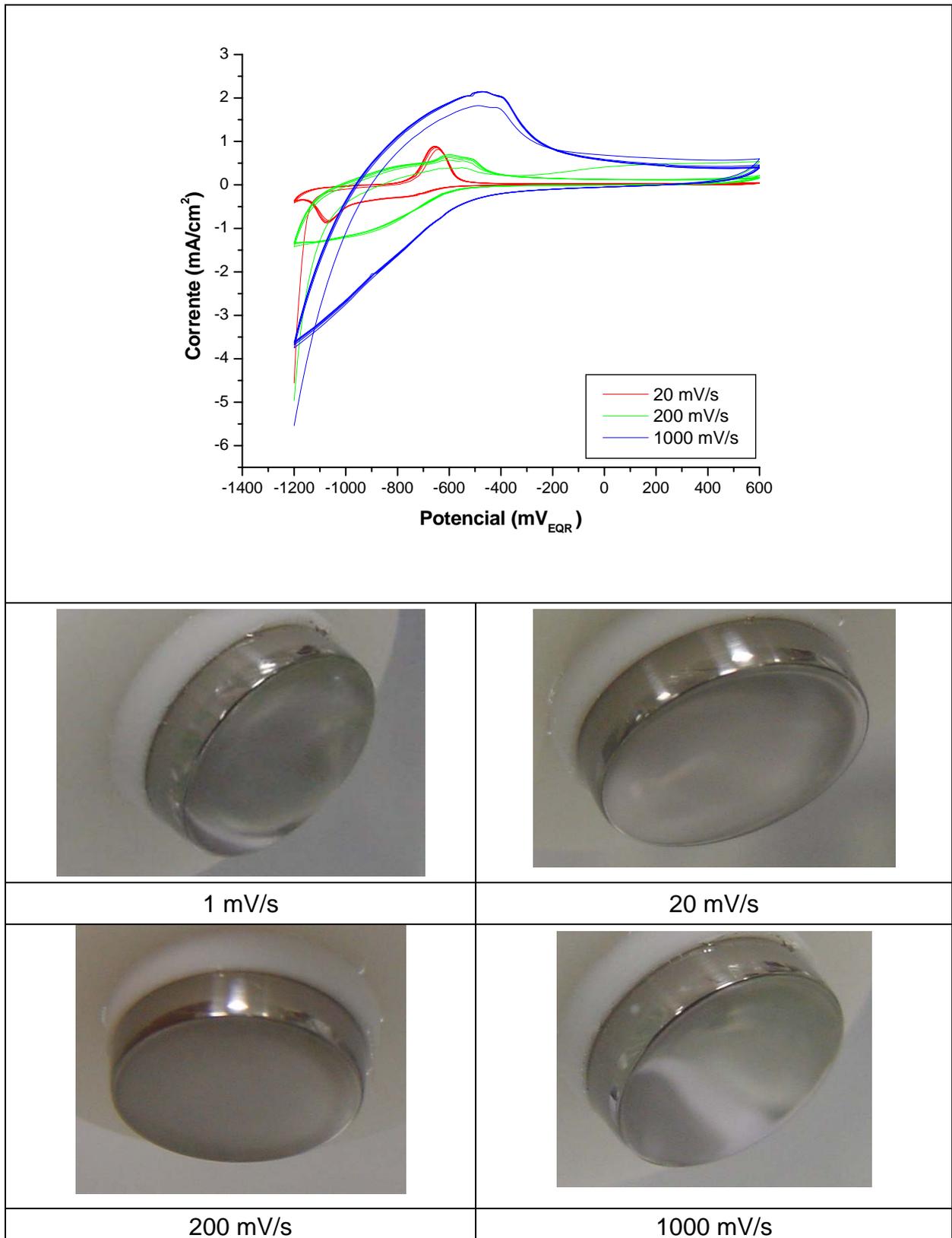


200 mV/s

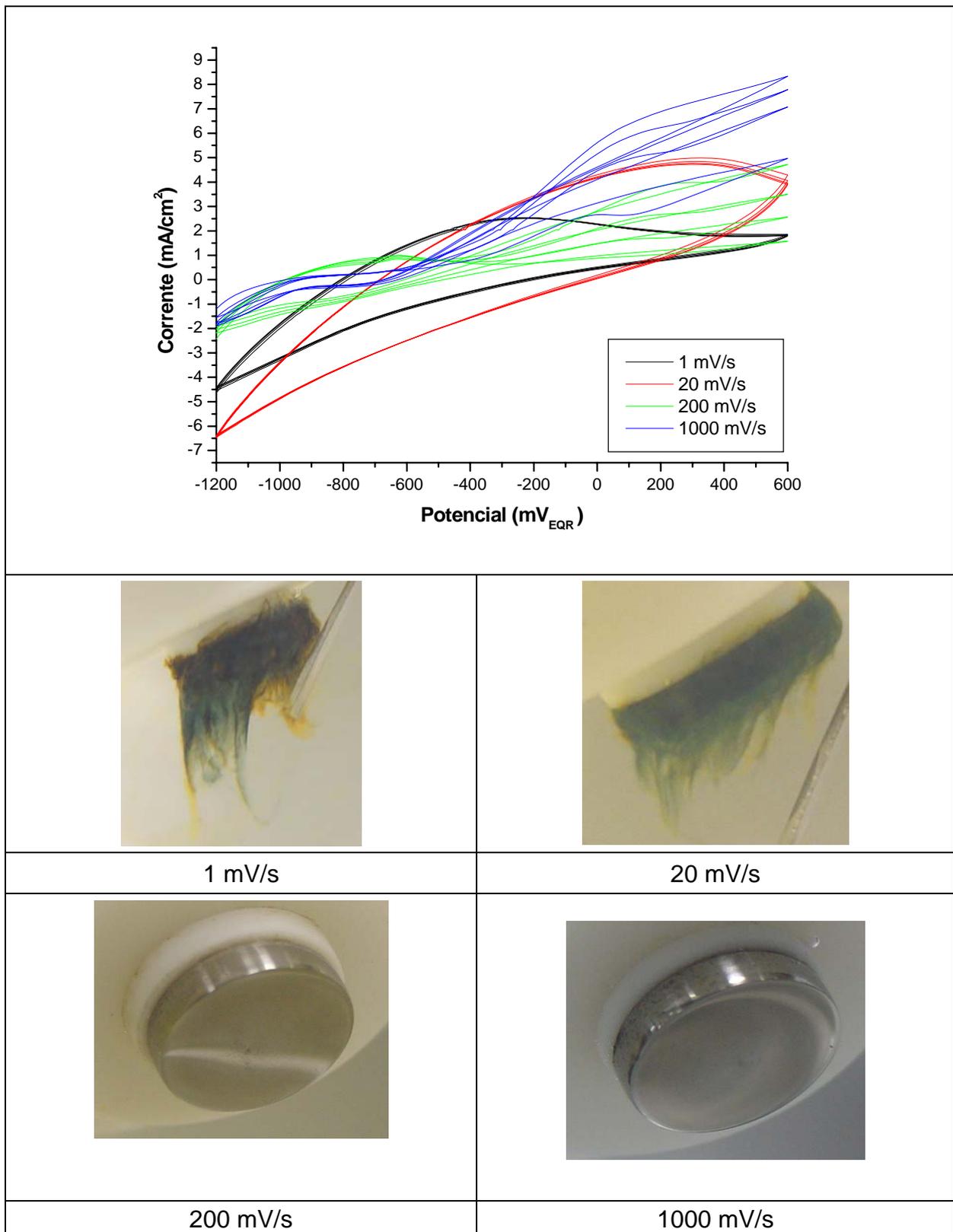


1000 mV/s

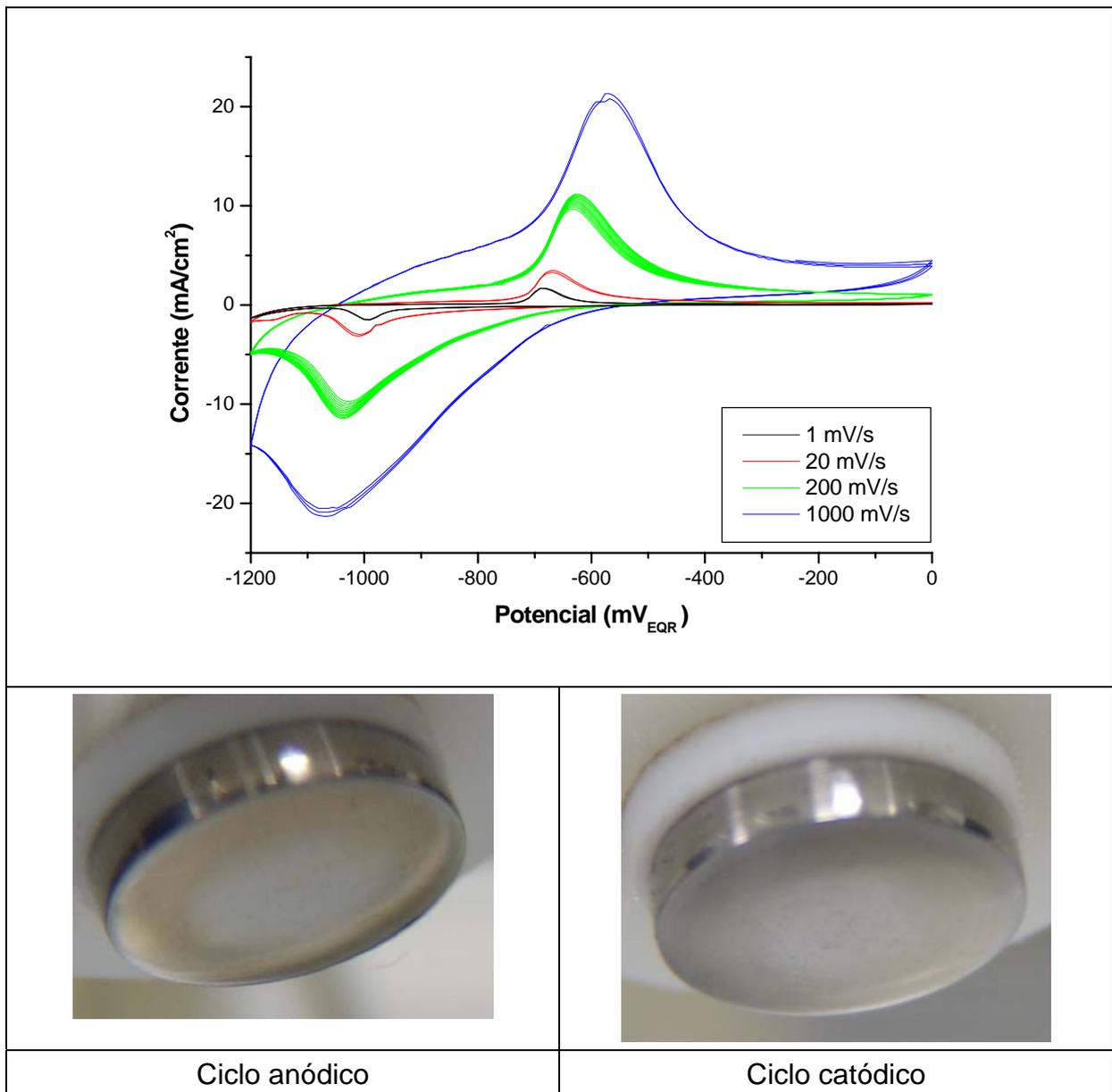
**Figura 13** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de sulfato de sódio de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final abaixo do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria. Nestes ensaios, os cupons de corrosão apresentavam-se perfeitamente polidos sem nenhum defeito superficial antes do início dos ensaios.



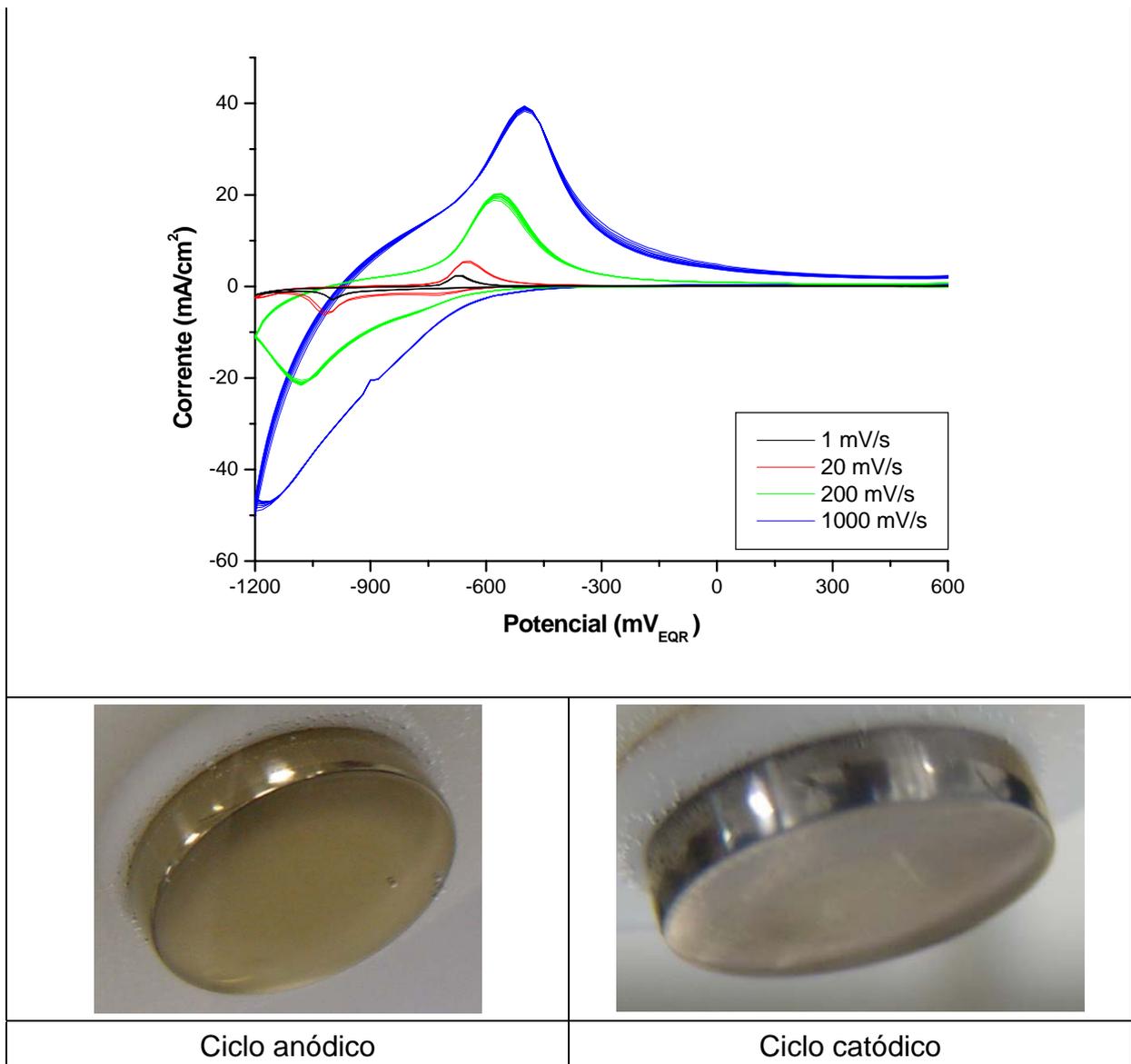
**Figura 14** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de sulfato de sódio de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final acima do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria. Nestes ensaios, os cupons de corrosão apresentavam-se perfeitamente polidos sem nenhum defeito superficial, antes do início dos ensaios.



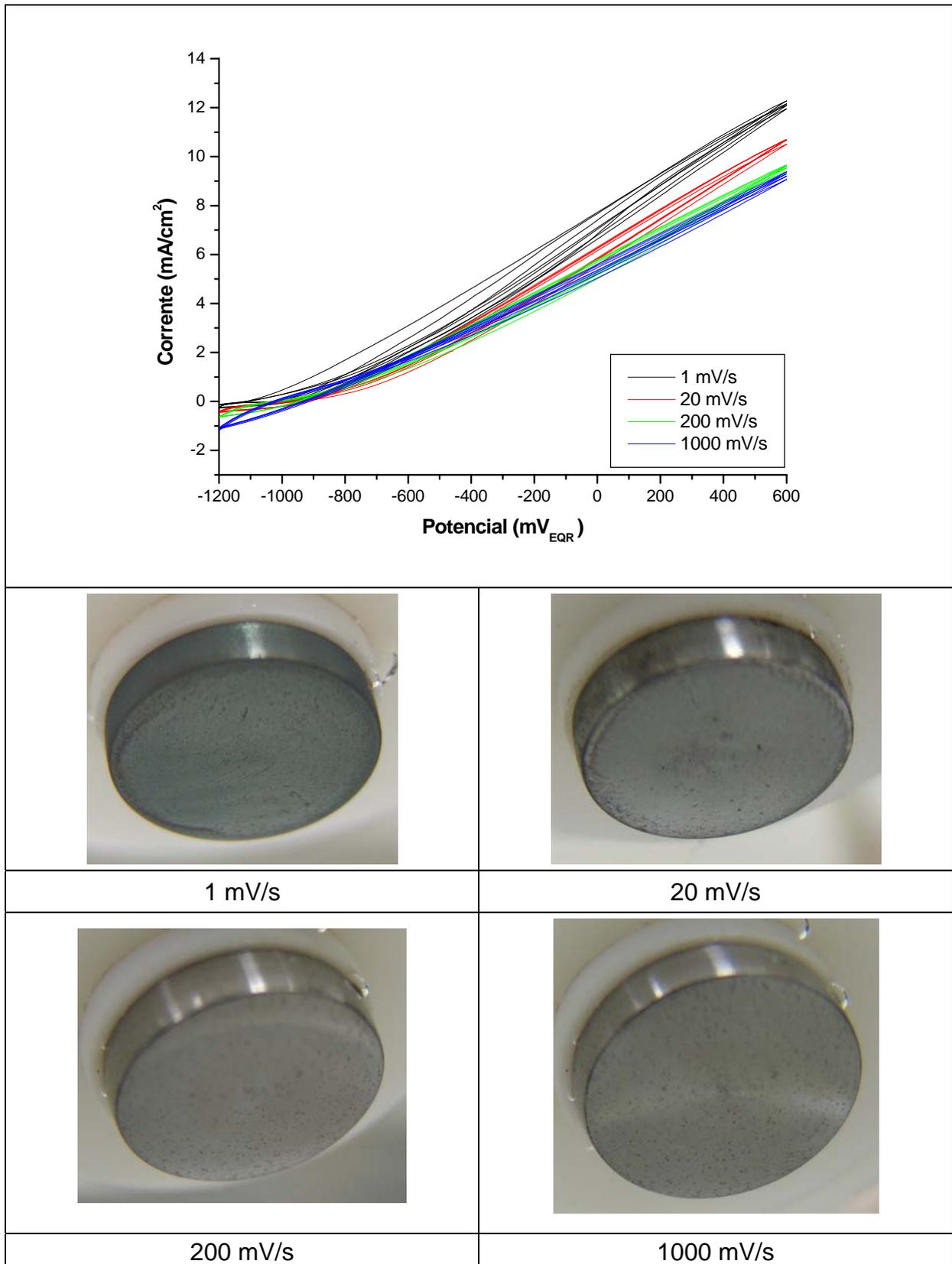
**Figura 15** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de sulfato de sódio de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final acima do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria. Nestes ensaios, os cupons de corrosão apresentavam-se defeitos superficiais, especialmente pequenos pites de corrosão, não removidos durante o preparo de superfície.



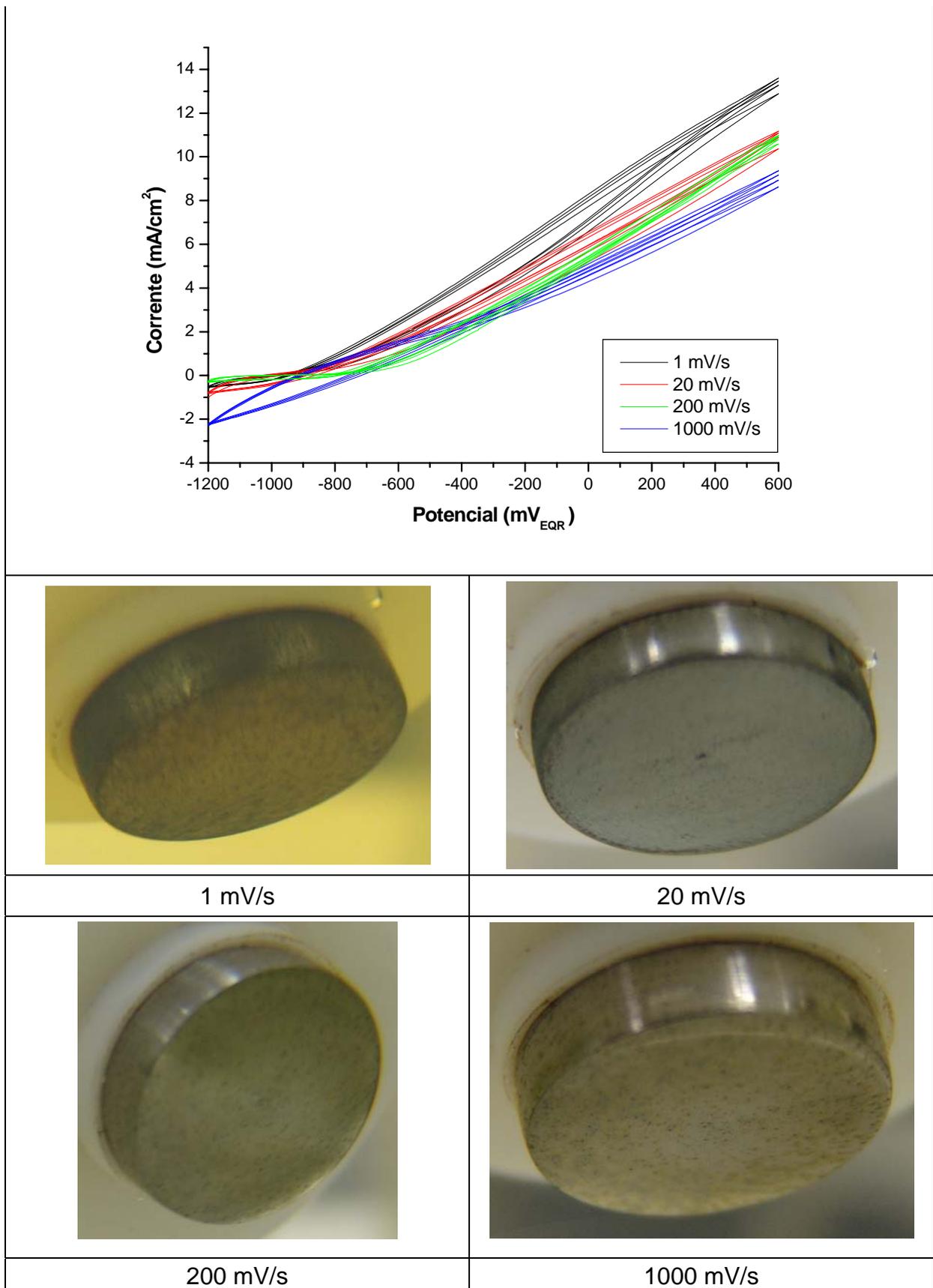
**Figura 16** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de sulfato de sódio de pH igual a 14, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final abaixo do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



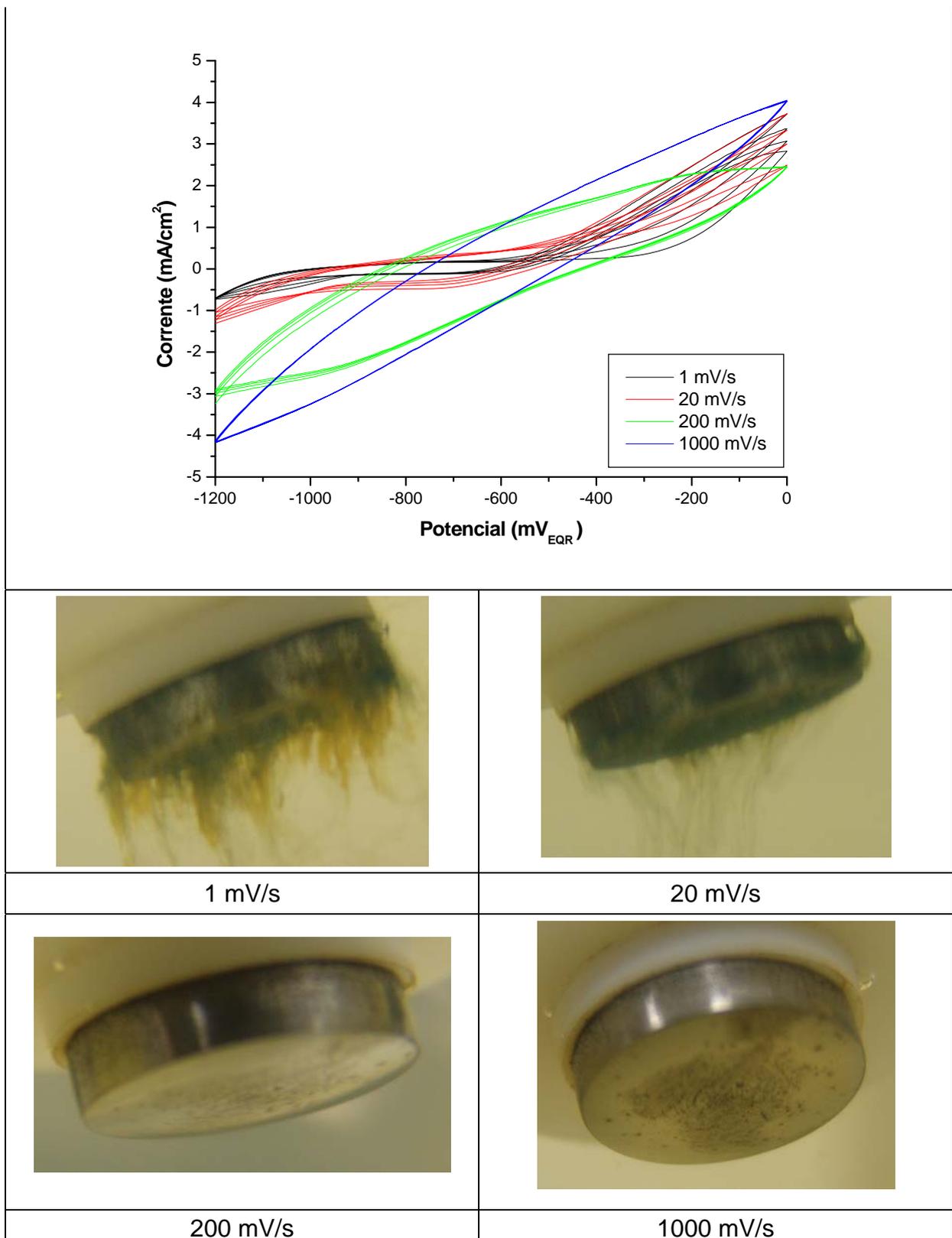
**Figura 17** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de sulfato de sódio de pH igual a 14, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final acima do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



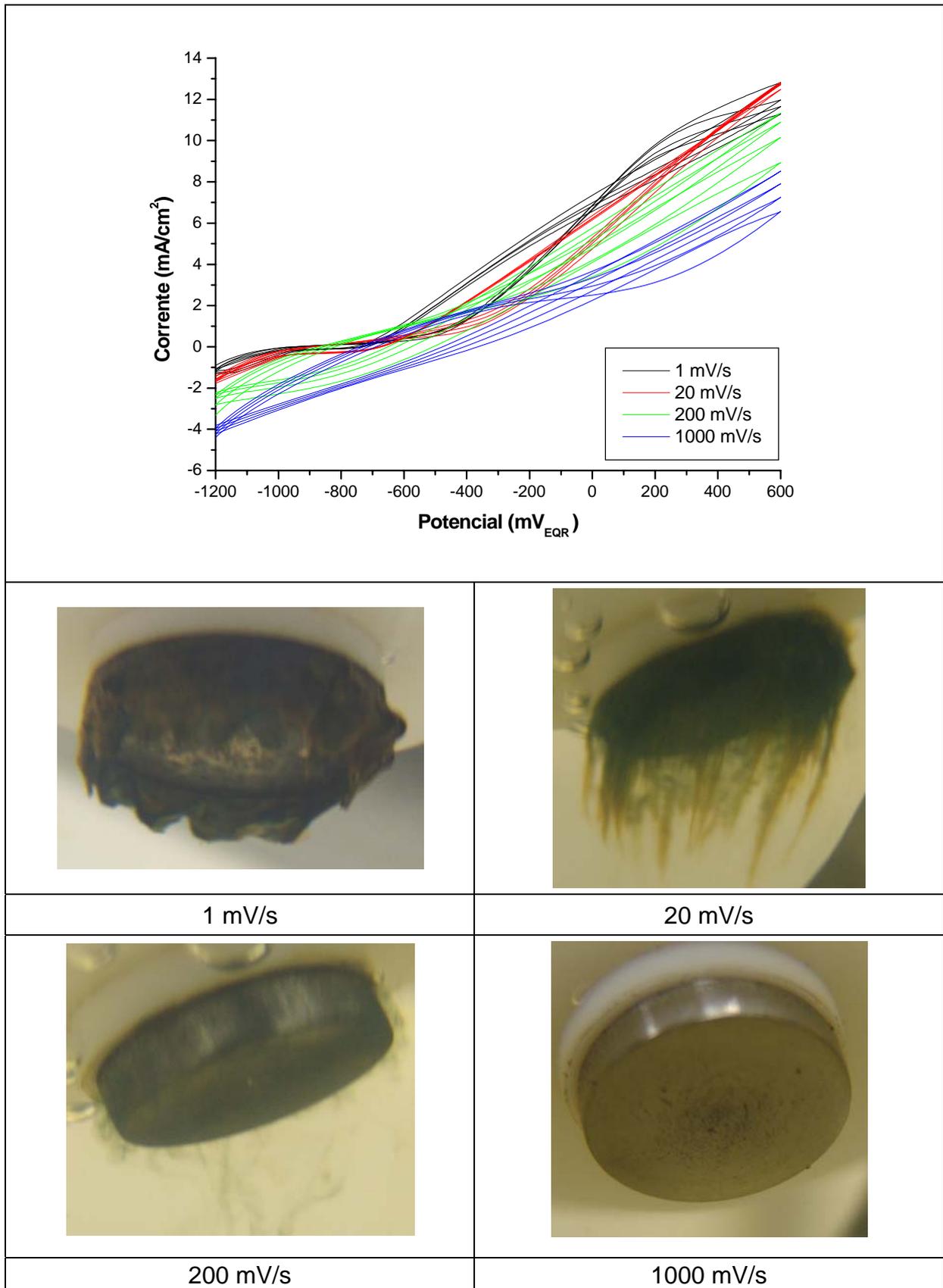
**Figura 18** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de cloreto de sódio de pH igual a 4, em diferentes velocidades de varredura. Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



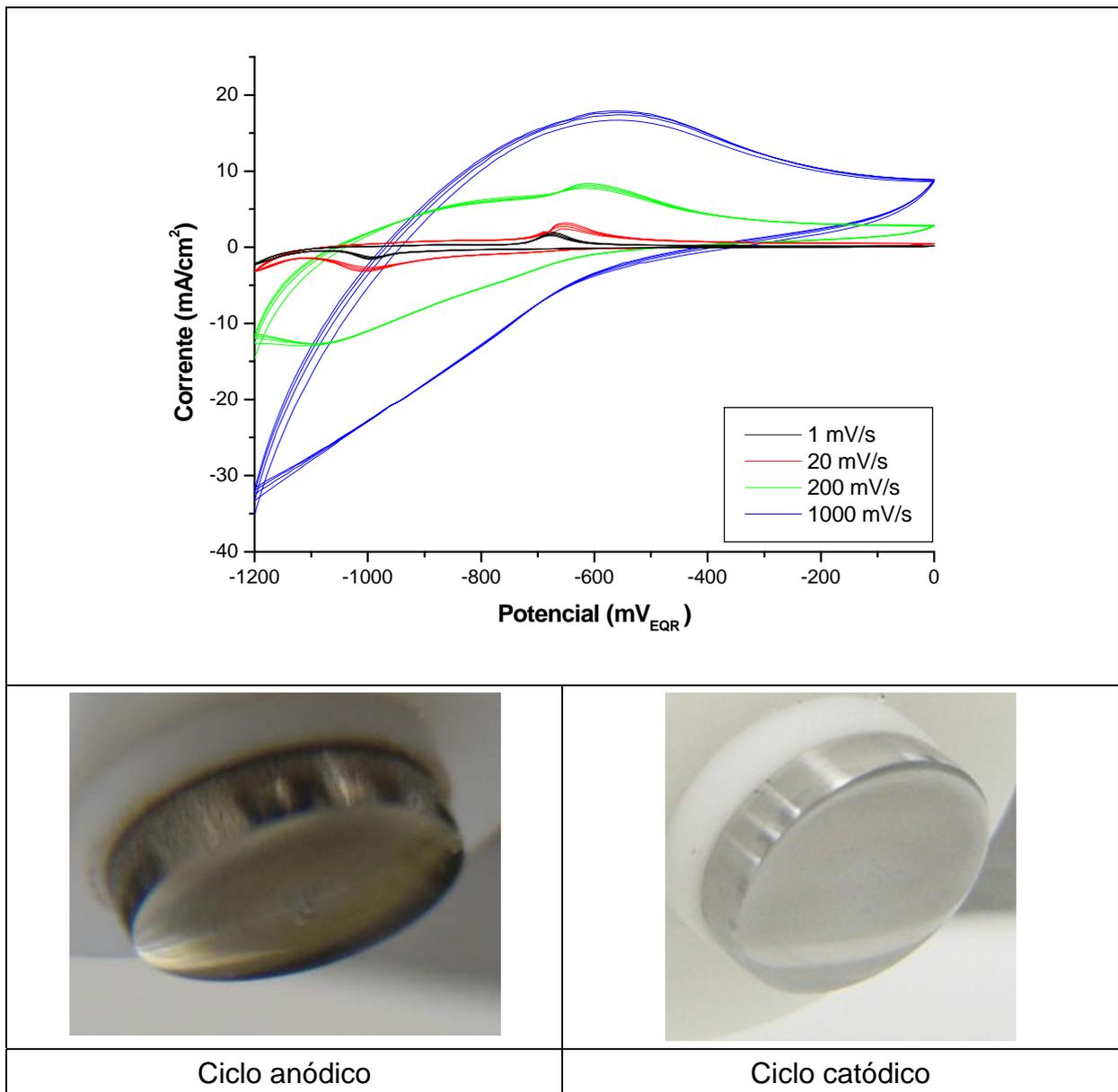
**Figura 19** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de cloreto de sódio de pH igual a 7, em diferentes velocidades de varredura. Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



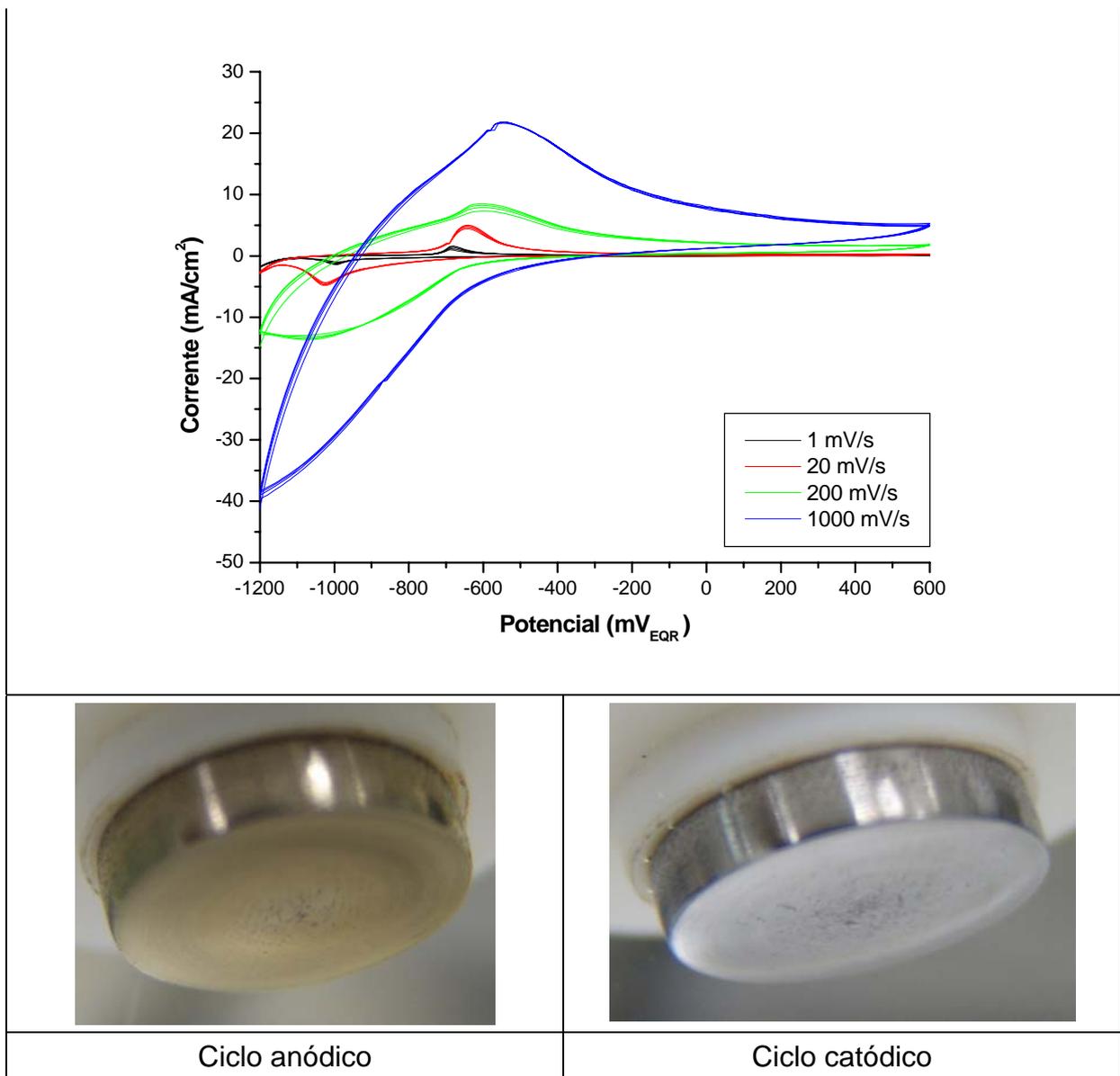
**Figura 20** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-h<sub>2</sub>O em meio de cloreto de sódio de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final abaixo do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



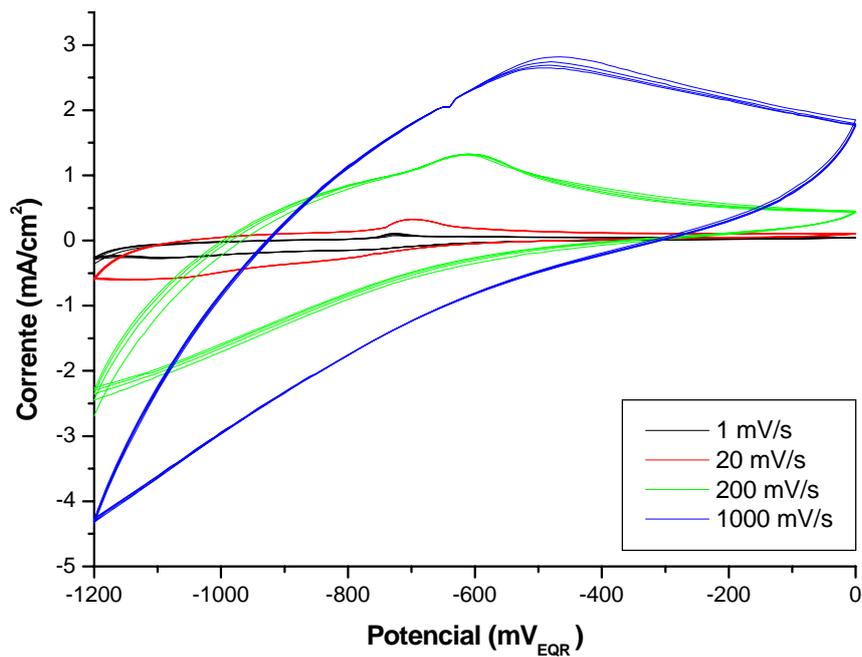
**Figura 21** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de cloreto de sódio de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final acima do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



**Figura 22** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de cloreto de sódio de pH igual a 14, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final abaixo do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



**Figura 23** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de cloreto de sódio de pH igual a 14, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final acima do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



1 mV/s



20 mV/s

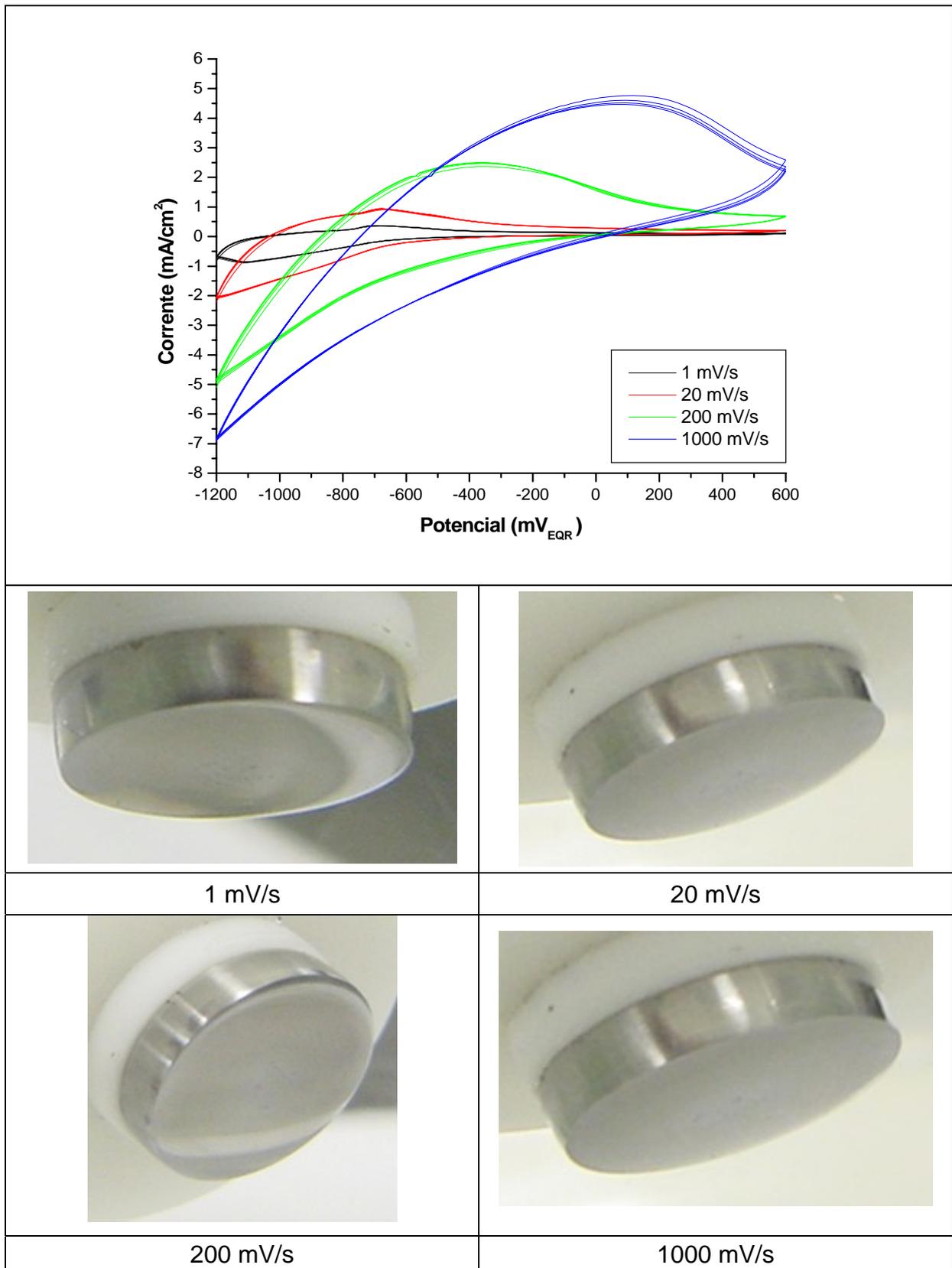


200 mV/s

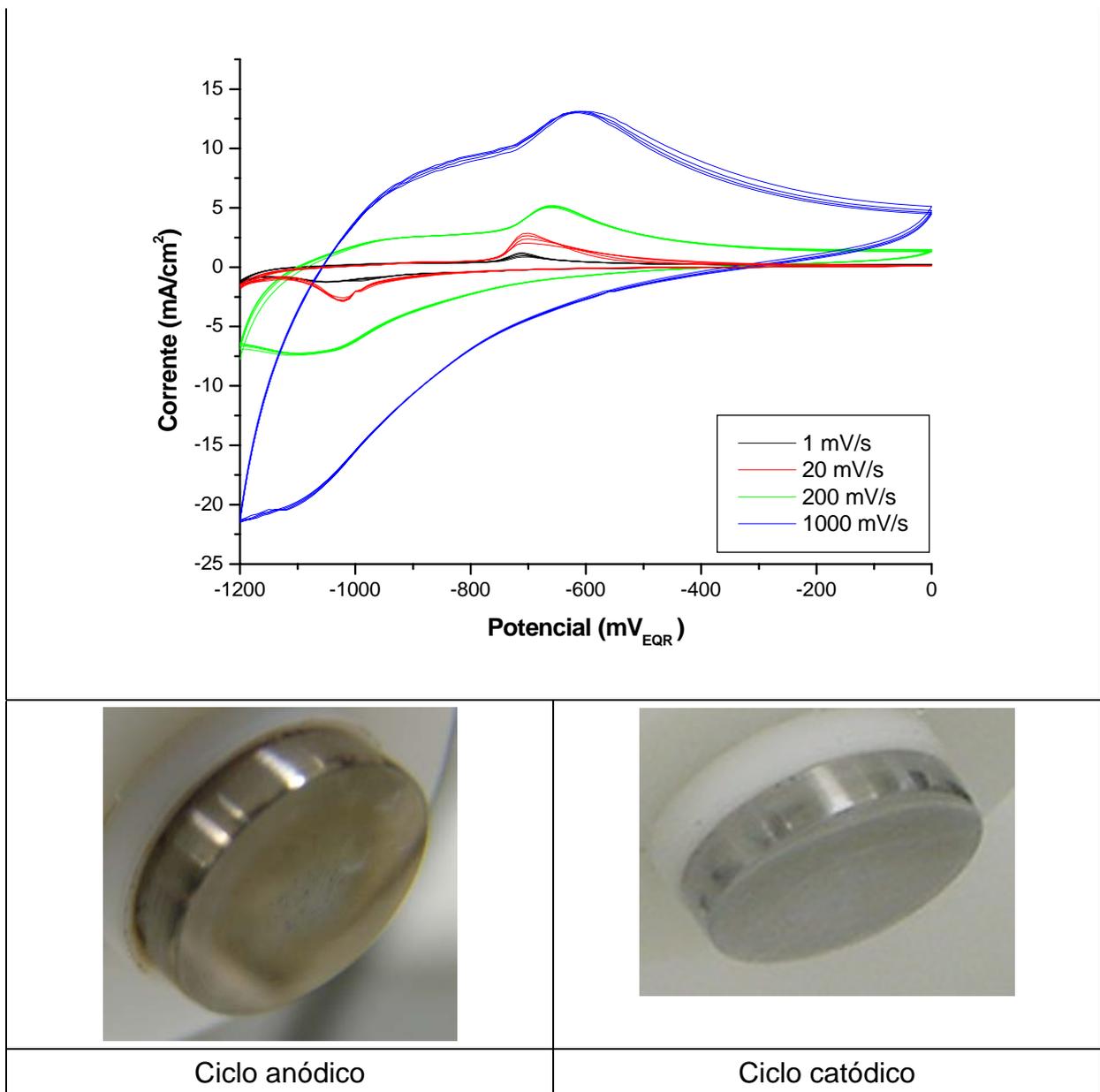


1000 mV/s

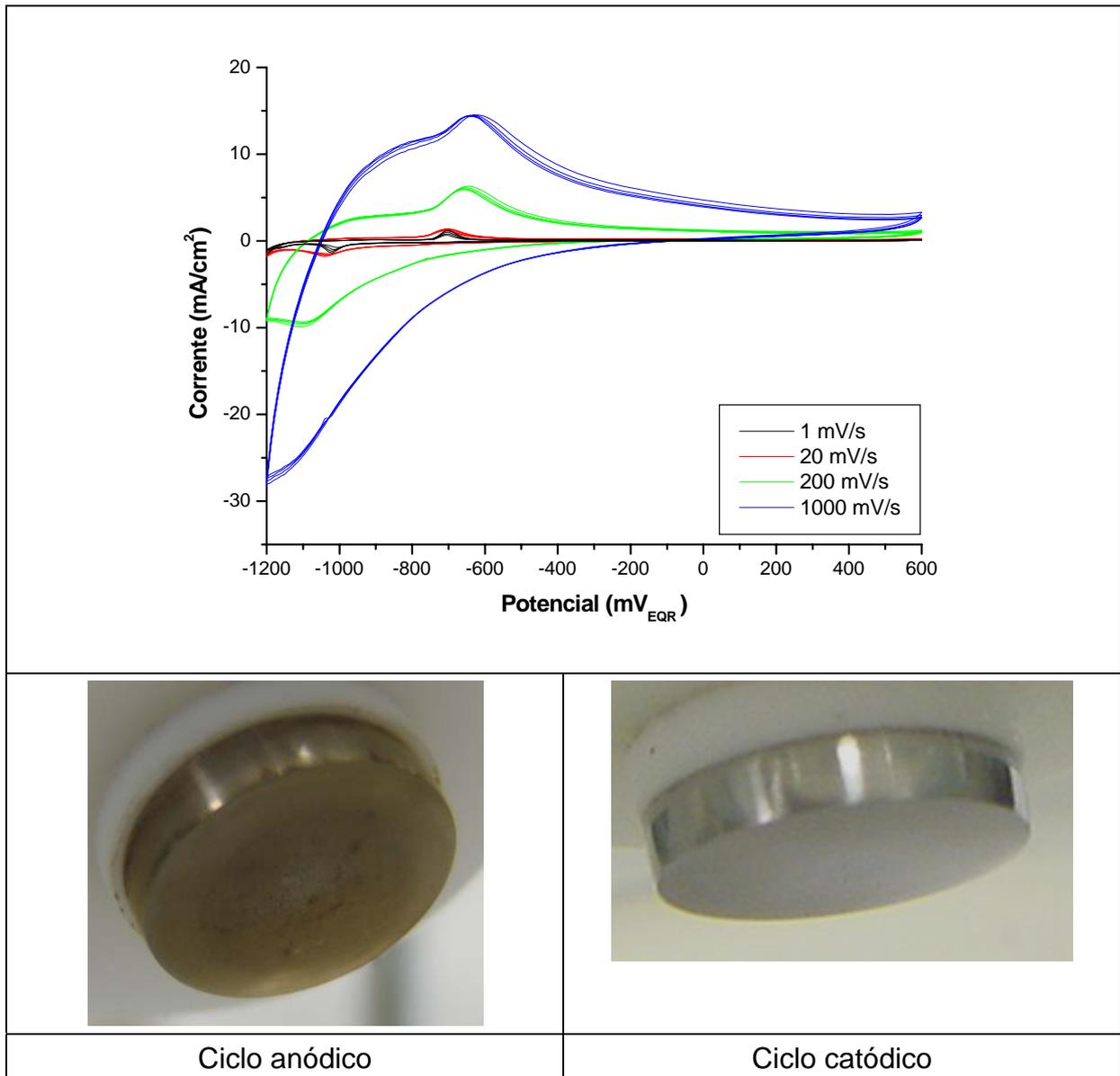
**Figura 24** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de carbonato de sódio de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final abaixo do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



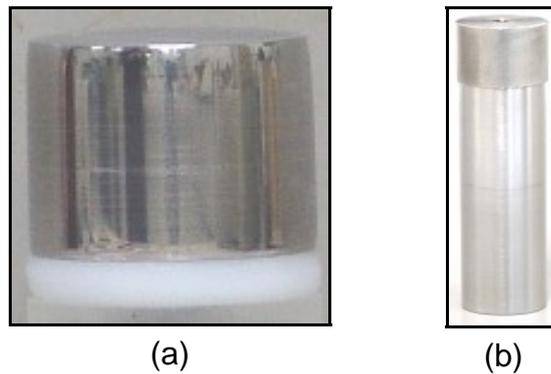
**Figura 25** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de carbonato de sódio de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final acima do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



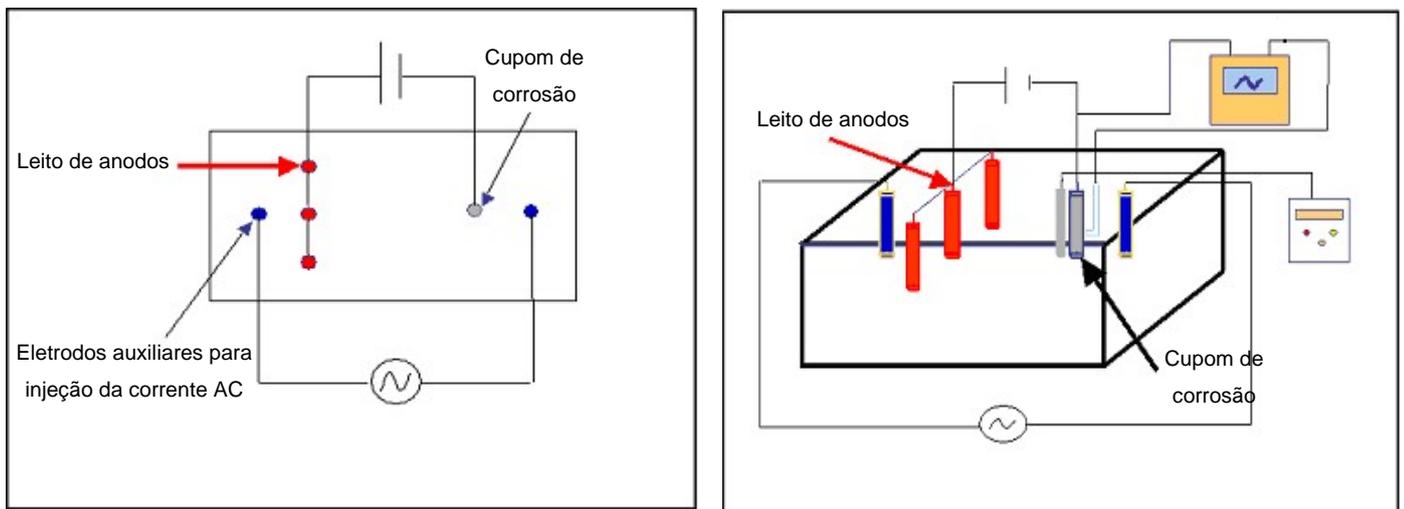
**Figura 26** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de carbonato de sódio de pH igual a 14, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final abaixo do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



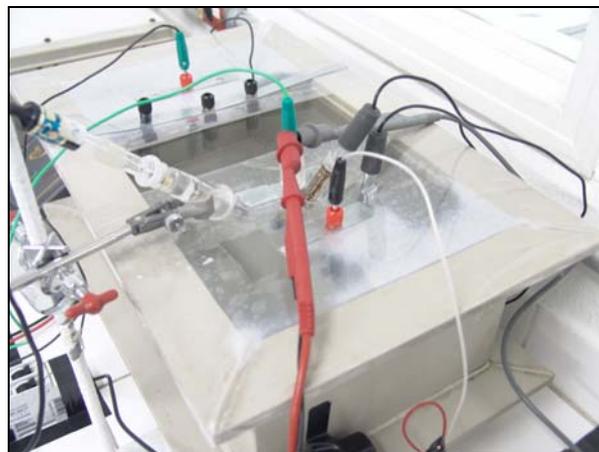
**Figura 27** - Voltamogramas obtidos para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O em meio de carbonato de sódio de pH igual a 14, em diferentes velocidades de varredura (potencial anódico final acima do potencial de equilíbrio do oxigênio). Fotografias dos cupons de corrosão após o término dos ensaios de voltametria.



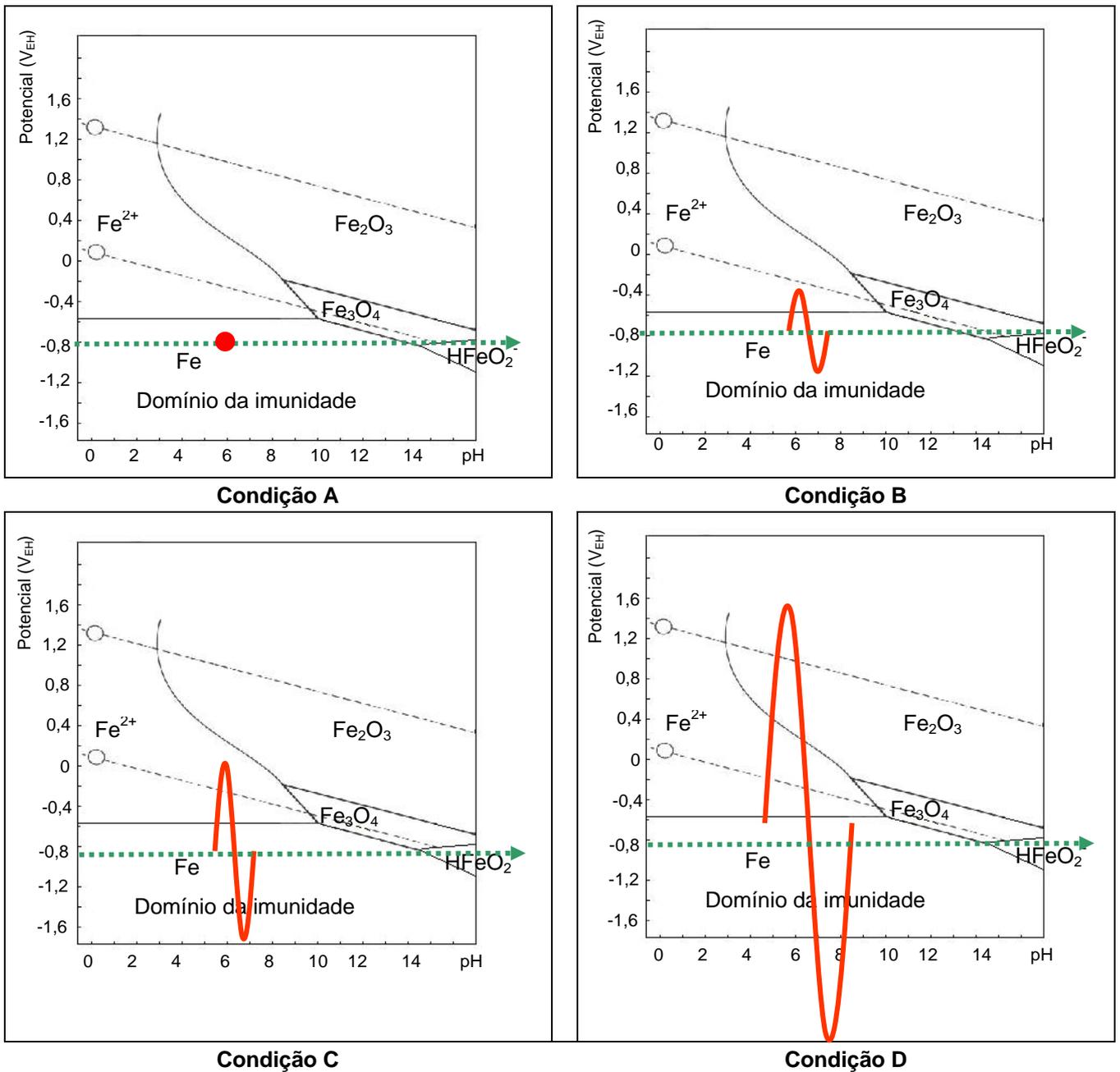
**Figura 28** - Cupom cilíndrico de aço-carbono COPANT 1020 de  $4,8 \text{ cm}^2$  de área (a) e contra-eletródo de aço inoxidável ABNT 316 (b) utilizados nos ensaios sem proteção catódica e com interferência de corrente AC.



**Figura 29** - Arranjo experimental dos ensaios com proteção catódica e com interferência de corrente AC .

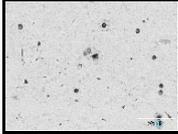


**Figura 30** - Montagem dos ensaios com proteção catódica e com interferência de corrente AC.

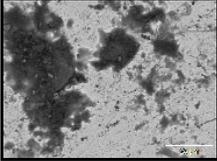
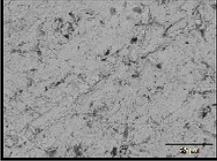


**Figura 31** - Diagrama de Pourbaix relacionando os potenciais de equilíbrio do ferro, do hidrogênio e o do oxigênio.

**Tabela 1** - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de taxa de corrosão em solução de sulfato de sódio de resistividade 5000  $\Omega$ .cm. Tempo de ensaio: 7 dias

Condições de ensaio		Medidas eletroquímicas	Taxa de corrosão ( $\mu\text{m/a}$ )	pH de estabilização	Cupom após o ensaio	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
Condição A	Abaixo de $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$	$E_{\text{DC}} = -1,3 V_{\text{ECS}}$	zero	$\sim 20$		
Condição B	Entre $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ e $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$	$J_{\text{DC}} = 2,5 \text{ A/m}^2$ $E_{\text{DC}} = -1,3 V_{\text{ECS}}$ $E_{\text{pico}} = -0,9 V_{\text{ECS}}$	zero	$\sim 20$		Não realizado
Condição C	Entre $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ e $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$	$J_{\text{DC}} = 6,7 \text{ A/m}^2$ $E_{\text{DC}} = -1,3 V_{\text{ECS}}$ $E_{\text{pico}} = 0,1 V_{\text{ECS}}$	zero	$\sim 17$		Não realizado
Condição D	Acima de $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$	$J_{\text{DC}} = 9,3 \text{ A/m}^2$ $E_{\text{DC}} = -1,3 V_{\text{ECS}}$ $E_{\text{pico}} = 5,2 V_{\text{ECS}}$	43	$\sim 13$		

**Tabela 2** - Ensaio com cupons submetidos à proteção catódica com aplicação de corrente AC, de modo a manter o potencial de pico  $E_{\text{pico}}$  acima do potencial de equilíbrio da reação do oxigênio. Tempo de ensaio: 7 dias

Meio	$J_{AC}$ ( $A/m^2$ )	$E_{DC}$ ( $V_{ECS}$ )	$E_{\text{pico}}$ ( $V_{ECS}$ )	Taxa de corrosão ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )	pH de estabilização	Cupom após o ensaio	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
Solo natural	10,5	-1,3	7,0	49	Não monitorado		
NaCl	10,8	-1,2	7,3	55	~ 13		Não realizado
NaCl + $\text{Na}_2\text{SO}_4$	9,1	-1,4	4,9	47	~ 13		
NaCl + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + $\text{Na}_2\text{CO}_3$	9,2	-1,5	5,6	40	~ 13		