SÉRGIO EDUARDO ABUD FILHO

**ESTUDO DA CORROSÃO POR INTERFERÊNCIA DE
CORRENTE ALTERNADA EM ESTRUTURAS ENTERRADAS E
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA SUA
DETECÇÃO**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências

São Paulo
2015

SÉRGIO EDUARDO ABUD FILHO

**ESTUDO DA CORROSÃO POR INTERFERÊNCIA DE
CORRENTE ALTERNADA EM ESTRUTURAS ENTERRADAS E
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA SUA
DETECÇÃO**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia de Materiais

Orientadora:
Prof. Dra. Zehbour Panossian

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

Abud Filho, Sergio Eduardo

ESTUDO DA CORROSÃO POR INTERFERÊNCIA DE CORRENTE ALTERNADA EM ESTRUTURAS ENTERRADAS E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA SUA DETECÇÃO / S. E. Abud Filho – versão corr. - São Paulo, 2015.
183 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Corrosão CA 2. Corrosão por corrente alternada I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

*Aos meus preciosos filhos
Vinícius e Leonardo, à minha
esposa Ana Paula e aos
meus pais Sérgio e
Therezinha.*

AGRADECIMENTOS

À amiga professora Dra. Zehbour Panossian que, sempre com incansável dedicação e entusiasmo, orientou este trabalho. Obrigado pelo tempo dispendido nas discussões, mesmo em muitos finais de semana, que muito contribuíram na minha formação.

Ao amigo Neusvaldo pela grande contribuição ao longo de toda minha jornada no IPT. Agradeço também a sua atenção, compreensão e paciência em me receber em muitos finais de semana em sua residência para discussões técnicas.

Aos meus precisos filhos Vinícius e Leonardo e à minha esposa Ana Paula pelo apoio, incentivo, paciência e compreensão para a concretização deste trabalho.

Aos meus pais Sérgio e Therezinha pela preocupação e pela motivação de sempre. Obrigado por serem o alicerce para a superação de obstáculos e conclusão de etapas.

Aos meus irmãos César e Ana Carolina pelo companheirismo e apoio.

Ao Dr. Mário Leite pela sua didática em sanar dúvidas e interpretar resultados.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT pelas diversas formas de contribuição.

Ao IPT por ter dado condições técnicas para a condução deste trabalho.

À Petrobras pelo apoio técnico, em particular aos Engenheiros Eduardo Wlaudemir Laurino e Gutemberg de Souza Pimenta.

À 3M do Brasil que incentivou a conclusão deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram na execução deste trabalho.

RESUMO

Dutos metálicos revestidos, enterrados e protegidos catodicamente, quando são instalados nas proximidades de linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica, vêm apresentando problemas de corrosão, sendo esta atribuída às interferências de corrente alternada dispersas no solo. São muitos os critérios propostos na literatura para verificar se um duto está ou não sujeito a esse tipo de problema, mas tais critérios são contraditórios e ineficientes, uma vez que não levam em conta parâmetros termodinâmicos e não contemplam o acoplamento dos potenciais originados de corrente contínua com os potenciais oriundos de corrente alternada. O objetivo do presente trabalho foi estudar a corrosão causada por corrente alternada, selecionar um critério seguro de verificação da probabilidade de ocorrência dessa corrosão e desenvolver uma nova metodologia para a obtenção dos parâmetros necessários para a aplicação do critério proposto. Com base em uma ampla pesquisa bibliográfica, em resultados experimentais obtidos em laboratório e em campo, foi possível a seleção do seguinte mecanismo: a corrosão por corrente alternada é decorrente da oscilação do potencial da interface duto/solo que, dependendo do valor do pH nas suas vizinhanças, leva o sistema alternadamente ao domínio da corrosão e da imunidade ou alternadamente ao domínio da formação de óxidos (com e sem passivação) e da imunidade. Nessas condições, a corrosão do aço-carbono ocorre devido à irreversibilidade da reação $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$, nos casos de alcalinização limitada, e à impossibilidade de formação de uma camada passiva protetora decorrente da flutuação de potencial entre o domínio de formação de óxidos e da imunidade, nos casos de alcalinização moderada. Como critério de

verificação da ocorrência ou não de interferência de corrente alternada em dutos enterrados e catodicamente protegidos foi proposta, neste estudo, a obtenção da forma de onda do acoplamento entre os potenciais originados de corrente contínua e os oriundos de corrente alternada sem a influência da queda ôhmica e a comparação do potencial de pico dessa forma de onda com o potencial estabelecido como limite aceitável do sistema de proteção catódica tradicional. Esta proposição foi feita com base na termodinâmica, o que garante que a previsão seja usada com mais segurança. Finalmente, foi desenvolvida uma sonda que, juntamente com uma instrumentação adequada, é capaz de fornecer a forma de onda do referido acoplamento em dutos enterrados e catodicamente protegidos, sem a interferência da queda ôhmica.

Palavras-chave: corrosão CA, proteção catódica, correntes de interferência.

ABSTRACT

Corrosion problems have been observed in cathodically protected pipelines installed in the vicinity of high voltage power lines or electrical distribution systems. Many of these problems have been attributed to interferences coming from stray alternating currents. In the literature, there are many criteria proposed aiming at verifying the AC corrosion probability. However, such criteria are contradictory and ineffective since they do not take into account thermodynamic parameters and do not include the coupling of potential coming from direct current and the potential due to stray alternating current. The aim of this work was to study pipeline corrosion induced by stray alternating current, to select a safe criterion for the probability of this corrosion and to develop a new methodology for obtaining the required parameters for the application of the selected criterion. A broad literature review and the results obtained from a series of tests and analyses have allowed choosing the following mechanism: AC corrosion is a result of the fluctuation of the pipe/soil potential which, depending on the pH of the soil near the pipe, takes the system alternatively to the corrosion and to the immunity domains or alternatively to the oxide formation (with or without passivation) and to the immunity domains. Under these conditions, the corrosion of carbon steel occurs due to the irreversibility of the reaction $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ reaction in cases of limited alkalization and due to the impossibility of forming a protective passive layer caused by the potential fluctuation between the oxide formation and the immunity domains in cases of moderate alkalization. In this study, a method to obtain the waveform of the AC+DC potential, without the ohmic drop, was proposed. The comparison of the peak potential of the AC + DC

waveform with the potential value established as an acceptable threshold for traditional cathodic protection systems was used as a criterion for AC corrosion assessment. This criterion is proposed based on thermodynamic principles which ensure that the prediction is reliable. Finally, a probe was developed. This probe, along with a proper instrumentation, is able to provide the desired waveform for a safe application of the proposed criterion.

Keywords: AC corrosion, cathodic protection, interference currents.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Sistema de proteção catódica	4
2.1.1 Critérios de proteção catódica propostos pela literatura.....	8
2.1.2 Medidas de potencial.....	13
2.2 Correntes de interferência CC e CA.....	20
2.3 Fundamentação teórica dos parâmetros elétricos envolvidos na corrosão CA	23
2.3.1 Potencial e corrente CC e CA	24
2.3.2 Acoplamento de potencial CC e CA	29
2.3.3 Densidade de corrente.....	31
2.3.4 Harmônico e conteúdo harmônico	32
2.3.5 Resistência elétrica de dispersão (<i>spread resistance</i>).....	33
2.4 Equipamentos utilizados para monitoramento dos potenciais e correntes CC e CA em dutos enterrados	36
2.5 Uso equivocado do termo potencial CA e densidade de corrente CA	39
2.6 Histórico da corrosão CA	40
2.7 Características da corrosão CA	44
2.8 Mecanismos de corrosão CA propostos na literatura.....	49
2.9 Fatores influenciadores da corrosão CA e critérios de probabilidade de corrosão CA	59
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	84
3.1 Etapa um: comprovação experimental da ocorrência de corrosão CA e verificação dos parâmetros influenciadores	85

3.2	Etapa dois: ensaios voltamétricos e verificação da variação de pH nas vizinhanças da interface metal/meio	92
3.3	Etapa três: desenvolvimento de uma sonda para obtenção da forma de onda do acoplamento dos potenciais CA e CC e ensaios em campo	97
3.4	Etapa quatro: modificação da “Sonda CA-Ti” por meio da substituição do eletrodo de quase referência por um eletrodo de referência.....	97
3.4.1	Medição de potencial de circuito aberto.....	98
3.4.2	Levantamento de curvas de polarização do aço-carbono.....	99
3.4.3	Estudo da influência das dimensões do fio de platina do eletrodo de referência desenvolvido	100
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
4.1	Etapa um: comprovação experimental da ocorrência de corrosão CA e verificação dos principais parâmetros influenciadores	103
4.2	Etapa dois: ensaios voltamétricos e verificação da variação de pH nas vizinhanças da interface metal/meio	110
4.3	Etapa três: desenvolvimento de uma sonda para a obtenção da forma de onda do acoplamento dos potenciais CA e CC e ensaios em campo	135
4.4	Etapa quatro: modificação da “Sonda CA-Ti” por meio da substituição do eletrodo de quase referência por um eletrodo de referência.....	150
5	CONSIDERAÇÕES GERAIS	168
6	CONCLUSÕES	172
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	174
8	TRABALHOS PUBLICADOS	175
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Desenho esquemático de um duto enterrado revestido sem proteção catódica mostrando o surgimento das áreas catódicas (C) e anódicas (A) formadas em locais de falha de revestimento.5
- Figura 2 – Desenho esquemático de um duto revestido e enterrado com proteção catódica por corrente impressa, mostrando a formação das áreas catódicas (C) decorrente do sistema de proteção catódica.6
- Figura 3 – Aplicação de potenciais de proteção catódica: a) mais negativos do que - 0,85 V (vs. Cu/CuSO₄) porém mais positivos do que o potencial de equilíbrio Fe²⁺/Fe, levando o sistema para o domínio de formação de óxidos no diagrama de Pourbaix; b) mais negativos do que o potencial de equilíbrio da reação Fe²⁺/Fe ou da reação Fe₃O₄/Fe para levar o sistema ao domínio da imunidade.....12
- Figura 4 – Aplicação de proteção catódica em dutos que atravessam rios de águas de alta movimentação em que a alcalinização é limitada: o sistema protegido poderá ficar dentro do domínio de corrosão a) ou dentro do domínio da imunidade b).....14
- Figura 5 – Disposição dos equipamentos nas medições de potencial duto/solo.16
- Figura 6 - Registro do potencial tubo/solo obtido antes e após o desligamento do retificador de proteção catódica.17
- Figura 7 – “Eletrodos de referência permanentes” de Cu/CuSO₄ utilizados em campo para monitoramento dos potenciais de proteção catódica. Cupom de corrosão próximo (a) e afastado (b) da placa porosa do eletrodo de referência de Cu/CuSO₄.....19
- Figura 8 – Desenho esquemático da fuga de corrente do trilho de um trem em direção ao solo, captação desta corrente por um duto enterrado e finalmente a fuga de corrente do duto para o solo nas proximidades de subestação de energia elétrica. Nesse último local, o duto sofre corrosão.22
- Figura 9 – Forma de onda da corrente CA do tipo senoidal.25

Figura 10 – Forma de onda da corrente CA do tipo não senoidal.....	25
Figura 11 – (a) Forma de onda da corrente CA; (b) forma de onda do potencial CA e (c) forma de onda da corrente CA defasada em relação à forma de onda do potencial CA.....	28
Figura 12 – Forma de onda do potencial CA com acoplamento de potenciais CC (forma de onda do potencial CA + CC).....	31
Figura 13 - Desenho esquemático da falha do revestimento anticorrosivo e dispersão da corrente na falha do revestimento.	34
Figura 14 – Osciloscópio portátil utilizado nos estudos de correntes de interferência CC e CA de dutos enterrados.	37
Figura 15 – Pinça de corrente flexível acoplada a um transdutor de sinal.....	38
Figura 16 – Medida de corrente CA em um duto enterrado.....	38
Figura 17 – Alicate amperímetro utilizado para medir corrente CA circulante entre o duto e o cupom de corrosão.	39
Figura 18 - Resultados dos ensaios de taxa de corrosão em cupons de 1 cm ² de área, imersos em meio de KCl 5 % em massa com proteção catódica e interferência CA.	42
Figura 19 - Caso de corrosão CA encontrado na posição 6 h em um duto. Imagens antes e depois da retirada dos produtos aderidos na região afetada.....	48
Figura 20 – Pontos analisados na falha decorrente da corrosão CA.....	48
Figura 21 - Gráfico de variação do potencial CC em função das variações de J_{CC} e $J_{CA\text{ eficaz}}$	50
Figura 22 - Circuito equivalente da dupla camada elétrica da interfase metal/solo.	52
Figura 23 - Voltamograma cíclico de aço obtido em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L desaerada.	54
Figura 24 – Representação esquemática dos processos que ocorrem na superfície do aço durante os ensaios de voltametria cíclica em meio alcalino.....	55
Figura 25 – Representação esquemática do processo de corrosão CA: a) elevada corrente de proteção catódica; b) baixa corrente de proteção catódica e c) muito elevada corrente de proteção catódica	56

Figura 26 - Elevados níveis de proteção catódica podem determinar a ocorrência de corrosão com formação de íons ferrato (HFeO_2^-)....	70
Figura 27 - Níveis de J_{CC} e a probabilidade de ocorrência de corrosão CA para diferentes valores de $J_{CA \text{ eficaz}}$	71
Figura 28 – Critério de “zonas” para corrosão CA.	76
Figura 29 - Relação entre $J_{CA \text{ eficaz}}$ e J_{CC} como critério para a ocorrência da corrosão CA.....	79
Figura 30 - Gráfico do potencial CA eficaz em função da área da falha de revestimento (para $J_{CA \text{ eficaz}} = 100 \text{ A/m}^2$). Valores de potencial acima do valor determinado pelo gráfico representam alto risco de corrosão.....	80
Figura 31 - Variação da taxa de corrosão com aumento da frequência CA para aço SAE 1018 em meio de NaCl 3 % em massa.....	82
Figura 32 - Caminho preferencial da corrente CA para altas, médias e baixas frequências (R_S – resistência elétrica de dispersão, R_e – resistência do solo, C_{dc} – capacitância da dupla camada elétrica e R_{dc} – resistência da dupla camada elétrica).....	83
Figura 33 - Aspecto típico do gráfico obtido para a determinação da massa final de um corpo de prova submetido a ensaios de corrosão.	88
Figura 34 - Cuba de vidro utilizada nos ensaios experimentais de bancada, mostrando o eletrodo de trabalho de aço-carbono ABNT 1020 e o contraeletrodo de aço inoxidável ABNT 304.....	89
Figura 35 - Fonte de tensão alternada utilizada nos ensaios de perda de massa.	89
Figura 36 – Configuração dos ensaios de perda de massa.....	90
Figura 37 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de monitoramento das variações de pH junto à interface aço-carbono/eletrólito.	95
Figura 38 - Três condições estudadas nos ensaios de verificação das variações do pH da interface metal/eletrólito.	96
Figura 39 – Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado para medição do potencial de circuito aberto, com o objetivo de comparar	

o eletrodo desenvolvido de Cu/CuSO ₄ – Pt com o eletrodo de Cu/CuSO ₄ com base cerâmica.	99
Figura 40 - Arranjo experimental utilizado para medir a diferença de potencial dos dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando ponte metálica de platina.	101
Figura 41 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 % em massa de pH igual a 4, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.	113
Figura 42 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em Na ₂ SO ₄ 0,05 % em massa de pH igual a 7, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.	114
Figura 43 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 % em massa de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria. Nestes ensaios, os corpos de prova estavam perfeitamente polidos sem nenhum defeito superficial, antes do início dos ensaios.....	117
Figura 44 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 % em massa de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria. Nestes ensaios, os corpos de prova apresentavam defeitos superficiais, especialmente pequenos pites de corrosão, não removida durante o preparo de superfície.	118
Figura 45 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na ₂ SO ₄ 0,05 % em massa de pH igual a 14, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.	121
Figura 46 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de NaCl 0,05 % em massa de pH igual a 4, em diferentes	

velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.	122
Figura 47 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de NaCl 0,05 % em massa de pH igual a 7, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.	123
Figura 48 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de NaCl 0,05 % em massa de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.	125
Figura 49 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de NaCl 0,05 % em massa de pH igual a 14, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.	126
Figura 50 - Variações do pH junto a interface metal/eletrólito em meio de Na ₂ SO ₄ a 0,05 % em massa em sistema aberto.	128
Figura 51 - Variações do pH junto a interface metal/eletrólito em meio de Na ₂ SO ₄ a 0,05 % em massa em sistema fechado ao ambiente atmosférico.	129
Figura 52 - Variações do pH da interfase metal/eletrólito em meio de Na ₂ SO ₄ a 0,05 % em massa. Sistema com pressão interna fixada em 1,5 atm.	131
Figura 53 - Variações do pH da interfase metal/eletrólito em meio de Na ₂ SO ₄ a 0,05 % em massa. Sistema com pressão interna fixada em 3,0 atm.	131
Figura 54 – Eletrodo de “quase referência” de Cu/CuSO ₄ desenvolvido com base metálica de titânio.	136
Figura 55 – Correntes que entram nos cupons de corrosão da “Sonda CA-Ti”. Estes cupons estão eletricamente conectados ao duto via Ponto de Teste.	138
Figura 56 – Circuito eletrônico projetado para obter o potencial <i>off</i> da forma de onda do potencial duto/solo.	143

Figura 57 – Dispositivo eletrônico de chaveamento: Vista a - chaves liga/desliga do chaveamento eletrônico; Vista b - bornes de conexão da estrutura metálica enterrada e do eletrodo de referência e Vista c - vista completa do dispositivo de chaveamento eletrônico.....	143
Figura 58 – (a) Forma de onda do potencial CC + CA <i>on</i> que simula, em laboratório, um duto enterrado sujeito a interferência de corrente alternada; (b) forma de onda do potencial CC + CA <i>on</i> chaveada e (c) forma de onda do potencial CC + CA <i>off</i> obtida com o uso da metodologia de chaveamento desenvolvida.	145
Figura 59 – Forma de onda do potencial tubo/solo CC + CA <i>on</i> obtida com eletrodo de referência de Cu/CuSO ₄ tradicional (placa cerâmica porosa) posicionado na superfície do solo imediatamente sobre a geratriz superior de um duto enterrada que atravessa a cidade de São Paulo.	146
Figura 60 – Forma de onda do potencial tubo/solo CA + CC <i>on</i> (curva verde) e chaveada (curva rocha).	147
Figura 61 – Forma de onda do potencial tubo/solo CA + CC <i>off</i>	147
Figura 62 – Aspecto da “Sonda CA-Ti” após um ano de instalação nas proximidades de um duto enterrado, catodicamente protegido e sob interferência de correntes CA.	148
Figura 63 - Conteúdo harmônico da forma de onda do potencial cupom/solo (porcentagem normalizada em relação à componente fundamental 60 Hz).	149
Figura 64 – Célula eletroquímica constituída de um metal M imerso em um eletrólito S e um eletrodo de referência constituído de um metal M _R imerso em um eletrólito S _R . A base cerâmica do eletrodo de referência exerce a função de ponte salina.	153
Figura 65 – Célula eletroquímica constituída de um metal M imerso em um eletrólito S e um eletrodo de referência constituído de um metal M _R imerso em um eletrólito S _R . Nesse caso, a célula é representada de maneira indicada pelos eletroquímicos.....	153

Figura 66 - Célula eletroquímica constituída de um metal M imerso em uma solução S e um eletrodo de referência constituído de um metal M_R imerso em uma solução S_R	155
Figura 67 – Célula eletroquímica constituída de um metal M imerso em uma solução S e um eletrodo de referência constituído de um metal M _R imerso em uma solução S _R . Nesse caso, a célula é representada de maneira indicada pelos eletroquímicos.....	155
Figura 68 – Potencial de circuito aberto dos eletrodos de Cu/CuSO ₄ com ponta cerâmica e Cu/CuSO ₄ –Pt, imersos em solução aquosa de CuSO ₄ saturado de pH = 0, medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado.....	158
Figura 69 - Potencial de circuito aberto dos eletrodos de Cu/CuSO ₄ com ponta cerâmica e Cu/CuSO ₄ –Pt, imersos em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ a 0,5 % em massa de pH = 0, medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado.....	158
Figura 70 - Potencial de circuito aberto dos eletrodos de Cu/CuSO ₄ com ponta cerâmica e Cu/CuSO ₄ –Pt, imersos em solução aquosa de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 0, medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado.....	159
Figura 71 – Curvas de polarização do aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5 % em massa de pH = 4. Potenciais medidos em relação aos eletrodos de referência de Cu/CuSO ₄ ponta cerâmica e Cu/CuSO ₄ –Pt.....	160
Figura 72 – “Sonda CA-Pt” desenvolvida constituída de um eletrodo de referência de Cu/CuSO ₄ com ponta metálica de platina e quatro cupons de corrosão.	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Citações da literatura para a corrosão CA em sistemas com proteção catódica.....	47
Tabela 2 - Carga gasta na oxidação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a Fe^{3+} e probabilidade de corrosão CA.....	58
Tabela 3 - Resistividade de soluções aquosas de sulfato de sódio preparadas em laboratório.	86
Tabela 4 - Resultados dos ensaios conduzidos com os cinco arranjos experimentais.....	104
Tabela 5 - Efeito da resistividade e da densidade de corrente CA eficaz na taxa de corrosão CA	107
Tabela 6 - Efeito da frequência da corrente alternada na taxa de corrosão CA	108
Tabela 7 - Efeito do pH do meio na taxa de corrosão CA.....	112
Tabela 8 - Mapeamento da fonte de interferência CA no duto tendo como base a forma de onda do potencial tubo/solo	149
Tabela 9 - Diferença de potencial medida entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando solução de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 1,5, utilizando o voltímetro Fluke mod. 287 (impedância interna igual a $10^6 \Omega$) e o potenciostato <i>Princeton Applied Research</i> PAR 2273 (impedância interna maior do que $10^9 \Omega$).	161
Tabela 10 - Diferença de potencial medida entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando solução de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 3,2, utilizando o voltímetro Fluke mod. 287 (impedância interna igual a $10^6 \Omega$) e o potenciostato <i>Princeton Applied Research</i> PAR 2273 (impedância interna maior do que $10^9 \Omega$).	162
Tabela 11 - Diferença de potencial medida entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando solução de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 6,6, utilizando o voltímetro Fluke mod. 287 (impedância interna igual a $10^6 \Omega$) e o potenciostato <i>Princeton Applied Research</i> PAR 2273 (impedância interna maior do que $10^9 \Omega$).	163

Tabela 12 - Diferença de potencial medida entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando solução de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 9,4, utilizando o voltímetro Fluke mod. 287 (impedância interna igual a $10^6 \Omega$) e o potenciostato <i>Princeton Applied Research</i> PAR 2273 (impedância interna maior do que $10^9 \Omega$).	164
Tabela 13 - Diferença de potencial medida entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando solução de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 12,5, utilizando o voltímetro Fluke mod. 287 (impedância interna igual a $10^6 \Omega$) e o potenciostato <i>Princeton Applied Research</i> PAR 2273 (impedância interna maior do que $10^9 \Omega$).	165

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGA	<i>American Gas Association</i>
CA	Corrente alternada
CC	Corrente contínua
CN	Chave de abertura e fechamento de circuito
COM	Terminal “comum” ou negativo do multímetro
ECS	Eletrodo de referência de calomelano saturado
EPH	Eletrodo de referência padrão de hidrogênio
Eq.	Equação
EQR	Eletrodo de quase referência
MA	Multivibrador astável
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineering</i>
P.A.	Pureza analítica
PTE	Ponto de Teste
RET	Retificador de proteção catódica
RMS	<i>Root Mean Square</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área anódica
A_{cp}	Área do corpo de prova
$A_{defeito}$	Área de um defeito de revestimento
$a_{Fe^{2+}}$	Atividade dos íons de Fe^{2+}
C	Área catódica
C_p	Capacitor
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica
D	Densidade do aço
d	Diâmetro de uma falha de revestimento
E_{CA}	Potencial CA no tempo t específico
$E_{CA}(t)$	Potencial CA em função do tempo t
$E_{CA\text{ eficaz}}$	Potencial CA eficaz
$E_{CA+CC\text{ eficaz}}$	Potencial CA + CC eficaz
E_{cc}	Potencial de proteção catódica
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_f	potencial final (voltametria cíclica)
$E_{Fe^{2+}/Fe}$	Potencial de equilíbrio da reação $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$
E_i	potencial inicial (voltametria cíclica)
E_{MN}	Diferença de potencial entre os pontos M e N
E_{OFF}	Potencial <i>off</i> de proteção catódica
E_{ON}	Potencial <i>on</i> de proteção catódica
E_p	Amplitude da forma de onda do potencial CA (potencial de pico)
E_{pa}	Potencial de pico anódico (voltametria cíclica)

E_{pc}	Potencial de pico catódico (voltametria cíclica)
E_{prot}	Potencial de proteção catódica
f	Frequência
h	Altura de fio de platina imersa em eletrólito
I	Corrente elétrica que circula entre o duto e os cupons de corrosão
I_x	Corrente elétrica circulante no eixo x
I_y	Corrente elétrica circulante no eixo y
I_{CA}	Corrente CA no tempo t específico
$I_{CA}(t)$	Intensidade da corrente CA em função do tempo t
$I_{CA\text{ eficaz}}$	Corrente CA eficaz
I_p	Amplitude da forma de onda da corrente CA (corrente de pico)
I_{pa}	Corrente de pico anódica (voltametria cíclica)
I_{pc}	Corrente de pico catódica (voltametria cíclica)
$J_{CA\text{ eficaz}}$	Densidade de corrente CA eficaz
J_{CA}	Densidade de corrente CA no tempo t específico
J_{CC}	Densidade de corrente CC
J_L	Densidade de corrente limite de oxigênio
K_{CA}	Constante empírica
K_{ps}	Produto de solubilidade
m_i	Massa inicial
m_f	Massa final
M	Metal
M_R	Metal do eletrodo de referência
R	Resistor
R_{dc}	Resistência da dupla camada elétrica

R_e	Resistência do eletrólito
R_S	Resistência elétrica de dispersão de um defeito num duto revestido
S	Solução/Eletrólito
S_R	Solução/Eletrólito do eletrodo de referência
T	Período da forma de onda
t	Tempo
V	Potencial de cada cupom da sonda desenvolvida (V_1 , V_2 , V_3 e V_4)
z	Número de elétrons envolvidos em uma dada reação eletroquímica
Z_0	Impedância do cupom devido à corrente circulante entre o duto e o cupom, via ponto de teste.
Z_x	Impedância entre o cupom e o eletrodo de referência vista pela corrente dispersa no solo (eixo x)
Z_y	Impedância entre o cupom e o eletrodo de referência vista pela corrente dispersa no solo (eixo y)
λ	Comprimento de onda da forma de onda do potencial CA ou corrente CA
ω	Velocidade angular ou frequência angular da forma de onda
ρ	Resistividade do solo
μ	Potencial químico
$\bar{\mu}$	Potencial eletroquímico
ϕ	Potencial Galvani
ϕ_M	Potencial Galvani do metal
ϕ_0	Ângulo de defasagem do potencial CA em relação a corrente CA
ϕ_S	Potencial Galvani da solução
$\Delta_S^M \phi$	Diferença de potencial Galvani entre o metal M e a solução S

ΔE_p Diferença de potencial de eletrodo (voltametria) – diferença entre o potencial de pico anódico e o potencial de pico catódico

ΔE Diferença de potencial entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado

CAPÍTULO PRIMEIRO

1. INTRODUÇÃO

Dutos metálicos são amplamente utilizados na condução de fluídos, especialmente líquidos e hidrocarbonetos gasosos. Os 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 de proteção 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 (CC¹) podem ser resultantes de interferências entre dutos devido aos sistemas de proteção catódica das empresas que operam dutos metálicos e resultantes de interferências da rede ferroviário-metroviária que, às vezes, atravessa as regiões de instalação de dutos. Já as correntes de natureza alternada (CA²) são oriundas, no Brasil e no exterior, de interferências das linhas de transmissão de alta tensão ou de sistemas de distribuição de energia elétrica ou do próprio sistema de proteção catódica. No exterior, os trens de alta velocidade, que operam com CA, também são fontes potenciais de interferências por CA. Tanto as correntes de natureza

¹ Correntes elétricas de natureza contínua serão sempre simbolizadas, neste trabalho, por CC.

² Correntes elétricas de natureza alternada serão sempre simbolizadas, neste trabalho, por CA.

contínua como as de natureza alternada podem acelerar o processo de corrosão e diminuir o tempo de vida útil dos dutos enterrados.

Os processos de corrosão externa de dutos decorrentes de interferências de correntes contínuas já são bem estabelecidos e consolidados. Já os processos de corrosão externa de dutos oriundos de interferências de corrente alternada ainda estão em estudo e não estão totalmente consolidados. Assim, ainda não há na literatura um consenso para avaliar os níveis de interferência por CA que resultam em processos de corrosão externa de dutos e muitas questões têm surgido em relação às condições necessárias para a ocorrência deste tipo de fenômeno.

O objetivo do presente trabalho foi estudar a corrosão CA³, selecionar um critério seguro de verificação da probabilidade de ocorrência dessa corrosão e desenvolver uma nova metodologia para a obtenção dos parâmetros necessários para a aplicação do critério proposto.

Com base em uma ampla pesquisa bibliográfica, em resultados experimentais obtidos em laboratório, em campo e em discussões técnicas com profissionais da área de proteção catódica, buscou-se desenvolver uma nova metodologia para medir e prever termodinamicamente a probabilidade de ocorrência de corrosão CA. Tal metodologia teve como base o desenvolvimento de uma sonda composta de um eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ com base metálica de platina e quatro cupons de corrosão⁴, além de um dispositivo de chaveamento eletrônico.

³ Corrosão CA é a denominação dada, neste trabalho, à corrosão decorrente da interferência de corrente alternada.

⁴ Em proteção catódica, os corpos de prova de aço-carbono de pequenas dimensões (normalmente com 1 cm² de área exposta) instalados em campo são denominados cupons

O presente trabalho está apresentado em oito capítulos.

No presente capítulo (Capítulo Primeiro), é apresentada a justificativa, o objetivo e a estrutura do trabalho.

No Capítulo Segundo, é apresentada uma ampla revisão bibliográfica sobre corrosão CA, contemplando a fundamentação teórica dos parâmetros elétricos envolvidos na corrosão CA, descrição de ensaios, casos de corrosão e critérios propostos pela literatura para avaliar processos de corrosão por interferência CA.

No Capítulo Terceiro, é apresentada a metodologia adotada com a descrição dos ensaios realizados em laboratório, juntamente com os materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho.

No Capítulo Quarto, são apresentados os resultados e as discussões dos ensaios realizados.

No Capítulo Quinto, são apresentadas as considerações gerais; no Capítulo Sexto as conclusões, no Capítulo Sétimo as sugestões para trabalhos futuros e no Capítulo Oitavo os trabalhos publicados e o depósito da patente.

CAPÍTULO SEGUNDO

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sistema de proteção catódica

A proteção catódica é uma técnica de combate à corrosão que atua de maneira complementar aos revestimentos anticorrosivos. Esta técnica é empregada em estruturas enterradas ou submersas e consiste em transformar a estrutura a proteger no catodo de uma grande célula eletroquímica. A proteção catódica não pode ser utilizada em estruturas aéreas em face da necessidade de um eletrólito contínuo (DUTRA; NUNES, 2006). Apesar de a proteção catódica ser uma técnica para proteção de estruturas metálicas enterradas ou submersas, o foco desta revisão bibliográfica será dutos metálicos enterrados.

A corrosão eletroquímica de uma estrutura metálica revestida, enterrada, ocorre sempre que se tem falha de revestimento o que permite o contato do metal com o eletrólito (solo). Nesses locais, aparecem pilhas ou células de corrosão com formação de minúsculas áreas anódicas (A) e catódicas (C). Com o aparecimento das áreas anódicas e catódicas, em presença do eletrólito, estabelece-se um fluxo de corrente que constitui, basicamente, o processo de corrosão eletroquímica. A Figura 1 mostra de forma esquemática um duto enterrado e revestido sem proteção catódica com falhas de revestimento nas quais surgem as áreas catódicas e anódicas.

Figura 1 – Desenho esquemático de um duto enterrado revestido sem proteção catódica mostrando o surgimento das áreas catódicas (C) e anódicas (A) formadas em locais de falha de revestimento.

A proteção catódica atua diretamente nas falhas de revestimento, onde o substrato metálico fica em contato com o eletrólito, transformando as áreas expostas em catodos de uma grande célula eletroquímica. Existem dois processos pelos quais se pode aplicar a proteção catódica, ambos fundamentados no princípio da injeção de uma corrente elétrica na estrutura a ser protegida: a proteção catódica galvânica e a proteção catódica por corrente impressa.

Na proteção catódica galvânica, a corrente elétrica é gerada pela força eletromotriz existente entre o duto a proteger e outro metal escolhido como anodo. Na prática, os materiais metálicos usados como anodo são ligas de zinco, de magnésio e de alumínio, por serem os metais que apresentam maior diferença de potencial em relação ao material metálico mais comumente utilizado em dutos, o aço-carbono.

Já na proteção catódica por corrente impressa, a corrente elétrica é provinda de uma fonte geradora de corrente contínua, como por exemplo, um retificador de proteção catódica (RET⁵). Para fechar o circuito elétrico são utilizados anodos

⁵ Codificação utilizada, neste trabalho, para os retificadores de proteção catódica.

inertes. A Figura 2 ilustra o sistema de proteção catódica por corrente impressa de um duto. Neste sistema, a estrutura metálica a ser protegida é conectada eletricamente ao pólo negativo do retificador e os anodos são conectados eletricamente ao pólo positivo.

Figura 2 – Desenho esquemático de um duto revestido e enterrado com proteção catódica por corrente impressa, mostrando a formação das áreas catódicas (C) decorrente do sistema de proteção catódica.

Com a injeção da corrente elétrica, estabelecem-se as condições que garantem a proteção contra corrosão do duto metálico, a saber:

- o duto é polarizado catodicamente, o que determina a diminuição da taxa de corrosão a níveis aceitáveis;
- se a corrente injetada for suficiente para colocar o potencial do duto metálico a valores mais negativos do que o potencial de equilíbrio do metal do duto, ter-se-á uma condição em que somente haverá reação de redução do íon metálico. Logo, não ocorrerá a reação de corrosão do duto;
- nas vizinhanças da falha de revestimento do duto metálico ocorrerá aumento de pH decorrente da natureza das reações catódicas que aí ocorrem: a reação

de redução do H^+ ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) e a reação de redução do O_2 , mesmo que em pequena quantidade ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$).

Na prática, ao longo de um duto, são instalados diversos retificadores de proteção catódica e anodos para injeção da corrente de proteção. Os retificadores e os leitos de anodos⁶ são posicionados estrategicamente em relação ao duto, de modo a garantir maior eficiência do sistema de proteção catódica e integridade do duto. Em toda a extensão do duto, também são dispostos Pontos de Teste (PTE⁷), locais em que é possível fazer o contato elétrico com o duto e monitorar os potenciais de proteção catódica.

Quando se aplica proteção catódica em um duto metálico enterrado, é desejável saber se o duto metálico se encontra protegido contra a corrosão em toda sua extensão. As normas de proteção catódica recomendam estabelecer planos destinados a garantir que os sistemas de proteção catódica operem dentro de critérios estabelecidos, possibilitando a tomada de decisões em tempo hábil para evitar corrosão externa do duto. Esses planos têm os seguintes objetivos: inspecionar as instalações do sistema de proteção catódica, detectar deficiência do sistema de proteção catódica (potencial de eletrodo duto/solo fora do limite estabelecido, veja mais adiante), registrar as não conformidades encontradas e recomendar ações corretivas.

Vários critérios são encontrados na literatura que objetivam assegurar a eficiência do sistema de proteção catódica e a manutenção da integridade do duto. O critério mais aceito é o estabelecimento de um limite para o valor da

⁶ Leito de anodos é a denominação dada na prática ao local onde são instalados os anodos.

⁷ Codificação utilizada para designar o Ponto de Teste: local em que é possível fazer contato elétrico com o duto metálico.

medida do potencial de polarização de eletrodo duto/solo, sem queda ôhmica, que é de - 0,85 V (vs. Cu/CuSO₄).

2.1.1 Critérios de proteção catódica propostos pela literatura

A eficiência de um sistema de proteção catódica de dutos enterrados pode ser verificada por métodos que mostram se o processo de corrosão num duto enterrado não está ocorrendo ou se está ocorrendo em níveis desprezíveis (EWING, 1951). Estes métodos envolvem inspeção visual do duto (método direto e confiável), análise das condições do ambiente de exposição e controle dos parâmetros de operação. Em muitos casos, não é possível fazer inspeção visual, uma vez que os dutos não são acessíveis. Por esta razão, são propostos métodos alternativos que consistem em fazer medições dos potenciais duto/solo e comparar os resultados obtidos com valores aceitos como critérios de proteção.

São propostos vários critérios de proteção catódica a fim de garantir a integridade da estrutura metálica enterrada. A norma ABNT ISO 15589-1 (2011) propõe três critérios de proteção catódica, a saber:

- **potencial duto/solo, descontado a queda ôhmica, mais negativo do que -0,85 V (vs. Cu/CuSO₄):** para garantir que a estrutura metálica enterrada esteja protegida catodicamente, deve-se aplicar um potencial de proteção catódica tal que o valor medido do potencial duto/solo, descontado a queda ôhmica, seja mais negativo do que - 0,85 V (vs. Cu/CuSO₄). A queda ôhmica resultante das correntes de proteção catódica dispersas no solo deve ser medida e subtraída do valor de potencial duto/solo medido, já que este é a soma algébrica do potencial de polarização da estrutura metálica e da queda

ôhmica. O potencial de -0,85 V (vs. Cu/CuSO₄) torna a taxa de corrosão do duto insignificante;

- **deslocamento de potencial catódico de 100 mV, descontado a queda ôhmica:** o potencial de proteção catódica da estrutura metálica enterrada, descontado a queda ôhmica, deve ser, no mínimo, 100 mV mais negativo do que o potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão;
- **potencial duto/solo, descontado a queda ôhmica, mais negativo do que -0,95 V (vs. Cu/CuSO₄):** o potencial de proteção catódica da estrutura metálica enterrada em solos contendo bactérias redutoras de sulfato e/ou outras bactérias com efeitos nocivos para os aços de dutos deve ser mais negativo do que -0,95 V (vs. Cu/CuSO₄) descontada a queda ôhmica;

O potencial de equilíbrio do ferro em solo ou em águas naturais, em que $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$ mol/L (POURBAIX, 1966), calculado a partir da equação de Nernst, é igual a -0,91 V (vs. Cu/CuSO₄) ou -0,85 V (vs. ECS – Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado). O valor de potencial de -0,85 V (vs. Cu/CuSO₄), que é tido como critério de proteção catódica, determina a diminuição da velocidade de corrosão a níveis insignificantes. A norma brasileira ABNT ISO 15589-1 (2011) cita que valores menores do que 10 µm/a são aceitáveis. Segundo essa norma, essa taxa de corrosão é suficientemente baixa para que a corrosão se situe dentro dos limites aceitáveis para a vida útil de projeto. As literaturas internacionais (NACE INTERNATIONAL, 2010⁸; GUMMOW, 2010) citam como limite máximo aceitável para taxa de corrosão o valor de 25,4 µm/a (1 mil/y). Na

⁸ NACE Cathodic Protection Course, Chapter 2, 2010, disponível para participantes do curso de proteção catódica promovido pela NACE INTERNATIONAL.

prática, é comum a adoção de valores de potenciais mais negativos do que - 0,85 V (vs. Cu/CuSO₄).

O critério de proteção catódica de -0,85 V medido em relação ao eletrodo de referência Cu/CuSO₄ foi originado de um trabalho publicado sem justificação científica⁹ por Kuhn em 1933 (opcit GUMMOW, 2010) e se referia ao potencial *on*¹⁰, ou seja, potencial sem subtração da queda ôhmica. Kuhn se baseou em experiências adquiridas na proteção catódica da principal tubulação de ferro fundido usada para a condução de água de abastecimento da cidade de New Orleans na década de 20 do século passado. Em razão da baixa resistividade do solo, onde a tubulação estudada por Kuhn estava enterrada, a queda ôhmica não foi considerada por Kuhn, ou seja, o valor de -0,85 V (vs. Cu/CuSO₄) era o potencial sem subtração da queda ôhmica. Mais tarde, o próprio Kuhn, estudando dutos enterrados em solos mais resistivos, concluiu que o valor de potencial *on* de -1,0 V (vs. Cu/CuSO₄) era mais adequado (opcit GUMMOW, 2010).

O critério de -0,85 V (vs. Cu/CuSO₄) para o potencial de proteção catódica com subtração da queda ôhmica só foi introduzido por Heverly durante a elaboração da norma NACE SP 0169 em 1985 (GUMMOW, 2010).

É importante comentar que a adoção do critério citado não garante taxas de corrosão abaixo dos limites citados. Por esta razão, a boa prática dita que cupons de corrosão devem ser instalados nas imediações das tubulações catodicamente protegidas para monitorar as taxas de corrosão. Se os cupons acusarem taxas

⁹ NACE Cathodic Protection Course, Chapter 2, 2010.

¹⁰ Potencial *on* se refere ao potencial resultante da soma algébrica do potencial da interface metal/eletrólito somada a queda de tensão causada pelas correntes dispersas no eletrólito, assunto tratado mais adiante.

de corrosão maiores do que os limites estabelecidos, valores mais negativos de potencial de polarização catódica devem ser adotados. A prática de instalação de cupons nem sempre é adotada, sendo mais comum adotado o acompanhamento do potencial de polarização. Segundo GUMMOW (2010), estudos de longos anos mostraram que este monitoramento é bastante seguro.

Em dutos enterrados, durante a aplicação do potencial de proteção catódica igual ou ligeiramente mais negativo do que $-0,85 \text{ V}$ (vs. Cu/CuSO_4), o pH do eletrólito junto à interface metal/eletrólito tende a aumentar decorrente do favorecimento das reações de redução do H^+ ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) e do O_2 ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$). Isto pode levar o sistema para o domínio de formação de óxidos no diagrama de Pourbaix (Figura 3a). Se as condições forem tais que os óxidos formados gerem uma fina barreira protetora, então a proteção da estrutura será decorrente da passivação do metal. Por outro lado, se as condições de exposição não permitirem a passivação do aço, como por exemplo, exposição em solos contaminados com cloreto, o potencial de proteção requerido deve ser bem mais negativo do que $-0,85 \text{ V}$ (vs. Cu/CuSO_4) para diminuir as taxas de corrosão a níveis aceitáveis, ou mesmo mais negativo do que o potencial de equilíbrio da reação Fe^{2+}/Fe ou da reação $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ para levar o sistema ao domínio da imunidade (Figura 3b).

Figura 3 – Aplicação de potenciais de proteção catódica: a) mais negativos do que - 0,85 V (vs. Cu/CuSO₄) porém mais positivos do que o potencial de equilíbrio Fe²⁺/Fe, levando o sistema para o domínio de formação de óxidos no diagrama de Pourbaix; b) mais negativos do que o potencial de equilíbrio da reação Fe²⁺/Fe ou da reação Fe₃O₄/Fe para levar o sistema ao domínio da imunidade.

Dependendo das condições de exposição, o pH atingido será diferente. Por exemplo, em dutos catodicamente protegidos que atravessam rios de águas de alta movimentação, o aumento de pH pode não ser elevado. Neste caso, o sistema protegido poderá ficar dentro do domínio de corrosão ou mesmo no domínio da imunidade para se ter garantia de bom desempenho.

2.1.2 Medidas de potencial

Conforme já mencionado, a medida de potencial duto/solo é o parâmetro mais utilizado para verificação do funcionamento e da operação do sistema de proteção catódica, bem como para detectar insuficiência do potencial de proteção catódica do duto enterrado. A medida em campo é corriqueiramente realizada nos Pontos de Teste do duto e requer a utilização de alguns equipamentos, a saber: eletrodo de referência, geralmente de Cu/CuSO_4 , e multímetro de alta impedância (geralmente $10^6 \Omega$).

Figura 4 – Aplicação de proteção catódica em dutos que atravessam rios de águas de alta movimentação em que a alcalinização é limitada: o sistema protegido poderá ficar dentro do domínio de corrosão a) ou dentro do domínio da imunidade b)

Para realização das medidas de potencial duto/solo, adota-se o seguinte procedimento:

- posiciona-se o eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ na superfície do solo, sobre a geratriz superior do duto;
- conecta-se o terminal negativo (COM¹¹) do multímetro ao eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ e o terminal positivo à estrutura metálica enterrada (conexão realizada normalmente via PTE). A Figura 5 mostra a disposição dos equipamentos nas medições de potencial duto/solo. Assim, pode-se obter o potencial duto/solo em relação ao eletrodo de referência de Cu/CuSO₄. Nesta medida, são lidas as somatórias do potencial da interfase duto/solo e da queda ôhmica, resultante da impedância existente entre o eletrodo de referência e o duto enterrado. Na prática, o potencial lido sem a compensação da queda ôhmica é chamado de potencial *on* de proteção catódica (***E_{on}***). O potencial ***E_{on}*** não exprime o potencial de eletrodo real da estrutura metálica enterrada já que a queda ôhmica representa uma grande parcela do potencial;

¹¹ Simbologia utilizada para designar o pólo negativo do multímetro ou terminal “comum” (COM).

Figura 5 – Disposição dos equipamentos nas medições de potencial duto/solo.

- elimina-se a queda ôhmica para se obter o real potencial duto/solo, ou seja, potencial livre da queda ôhmica conhecida como potencial *off* (E_{OFF}). Na prática, interrompe-se a corrente no retificador de proteção catódica e registra-se o potencial em função do tempo. No instante do desligamento do retificador, ocorre uma queda brusca do potencial. Esta queda é decorrente da eliminação da queda ôhmica cuja resposta é imediatamente detectada pelo multímetro. Neste instante, é medido o potencial polarizado *off* (E_{OFF}). A diferença entre o potencial E_{ON} e o potencial polarizado E_{OFF} é a queda ôhmica. Com a interrupção da corrente de proteção catódica, decorrido certo tempo, o potencial tende assintoticamente a um valor constante (neste caso a queda de potencial é decorrente do descarregamento da dupla camada elétrica). Este será o potencial natural final ou potencial de circuito aberto ou

potencial de despolarização¹². Caso o potencial E_{OFF} lido seja mais negativo do que $-0,85 \text{ V}$ (vs. Cu/CuSO_4), o duto é considerado catodicamente protegido. A Figura 6 mostra o resultado obtido após a interrupção da corrente pelo método da interrupção da corrente do retificador. Na prática, as medidas de potencial E_{OFF} são feitas aplicando-se ciclos “liga-desliga” dos retificadores de proteção catódica (12 s *on* e 4 s *off*) com registro simultâneo da queda de potencial em função do tempo. Com isto, vários valores de potencial E_{OFF} são obtidos.

Figura 6 - Registro do potencial tubo/solo obtido antes e após o desligamento do retificador de proteção catódica.

Outra técnica bastante utilizada para se obter o E_{OFF} é a instalação de um cupom de corrosão no solo, nas vizinhanças do duto. Este cupom deve ser eletricamente ligado ao duto enterrado. Isso determina a circulação de corrente

¹² A denominação potencial de despolarização é o termo mais utilizado pelos profissionais que trabalham com proteção catódica.

entre o duto e o cupom de corrosão. Por meio de ciclos de “liga/desliga” do cupom ao duto, registra-se o potencial cupom/solo em função do tempo e determina-se o potencial E_{OFF} de maneira semelhante ao já descrito. Nesse caso, admite-se que o cupom assume um potencial, com relação ao solo adjacente, igual ao potencial duto/solo em uma falha de revestimento.

No mercado, são comercializadas sondas constituídas de eletrodos de referência e um cupom de corrosão, sondas estas denominadas de “eletrodos de referência permanentes”. O cupom de corrosão destas sondas é conectado eletricamente aos dutos nos Pontos de Teste (PTE), sendo usado para estimar as taxas de corrosão do duto nas regiões com danificação de revestimento. O eletrodo de referência é usado para monitorar o potencial duto/solo de proteção catódica. Em geral, essas sondas permanecem enterradas por longos períodos (maiores do que um ano). A Figura 7 mostra exemplos destas sondas após o uso em campo.

Verificam-se erros de medida com o decorrer do tempo quando “eletrodos de referência permanentes” são utilizados. Estudos realizados¹³ mostraram que estes erros são decorrentes da cobreação do cupom de corrosão devido ao transporte de íons de cobre que atravessam a placa porosa do eletrodo de referência e se dirigem ao cupom de corrosão instalado nas proximidades do eletrodo de referência (Figura 7a). Estes íons depositam-se na superfície do aço que está catodicamente polarizado. Modificações têm sido propostas no

¹³ Os estudos foram realizados junto com técnicos da Transpetro no Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT, onde esta tese foi desenvolvida.

mercado como o afastamento do cupom da placa porosa (Figura 7b), sem sucesso.

Figura 7 – “Eletrodos de referência permanentes” de Cu/CuSO₄ utilizados em campo para monitoramento dos potenciais de proteção catódica. Cupom de corrosão próximo (a) e afastado (b) da placa porosa do eletrodo de referência de Cu/CuSO₄.

Os “eletrodos de referência permanentes” permitem medir corretamente os níveis de proteção catódica (potenciais *off*) apenas na ausência de correntes de interferência tanto contínuas como alternadas. O único dado em relação às correntes de interferência CA que os “eletrodos de referência permanentes” fornecem são os valores de potencial CA eficaz que contém forte componente ôhmico (potencial *on*).

Muitos esforços têm sido despendidos para aprimorar os “eletrodos de referência permanentes”, objetivando evitar a deposição de cobre, porém sem sucesso. Para contornar este problema, muitos profissionais da área de proteção catódica têm utilizado sondas de resistência elétrica¹⁴ conectados eletricamente

¹⁴ As sondas de resistência elétrica (*electrical resistance corrosion probe*) são muito utilizadas na indústria de petróleo para monitoramento das taxas de corrosão em tempo real. Consistem de resistores de geometria conhecida feitos com o mesmo metal dos dutos.

aos dutos para monitorar a taxa de corrosão e medir a corrente CA eficaz e a corrente CC que circula entre o duto e a sonda de resistência. Vale mencionar que a instalação das sondas de resistência disponíveis no mercado não permite a medição de potencial duto/solo, porque tais sondas não possuem eletrodos de referência.

Em algumas ocasiões, a medida de potencial de eletrodo duto/solo é facilmente interpretável, principalmente quando a medida é realizada em regiões em que só há corrente de proteção catódica circulante na tubulação (ausência de correntes de interferência CA e CC). Na maioria dos casos práticos, a medida de potencial duto/solo é de difícil interpretação, uma vez que além da corrente de proteção catódica na tubulação também há correntes dispersas no solo provindas de fontes que não sejam a de proteção catódica, correntes estas denominadas de correntes de interferência, descritas no item 2.2.

2.2 Correntes de interferência CC e CA

Correntes de interferência são correntes elétricas, estáticas ou dinâmicas, de natureza contínua ou alternada dispersas no solo. Correntes de interferência estáticas são aquelas em que a intensidade não varia com o tempo e perduram por longos períodos de tempo no duto enterrado. Correntes de interferência dinâmicas são aquelas cuja intensidade varia com o tempo e, em geral, perduram por curtos períodos de tempo no duto. Estas correntes elétricas, estáticas e dinâmicas, são provenientes de diferentes fontes, a saber:

- **sistema de proteção catódica por corrente impressa:** quando duas tubulações enterradas se encontram muito próximas. Nesse caso, o sistema

de proteção catódica de uma tubulação pode interferir eletricamente no sistema da outra;

- **sistema de tração eletrificada em corrente contínua:** neste caso, ocorre fuga de corrente dos trilhos para o solo, correntes estas que podem ser captadas pelos dutos e resultar em um desequilíbrio das correntes do sistema de proteção catódica. No Brasil e na Europa, os sistemas eletrificados utilizam corrente CC. Os trens de alta velocidade na Europa utilizam corrente CA;
- **correntes originadas de linhas de transmissão de correntes contínuas:** estas linhas de transmissão têm sido muito utilizadas nos Estados Unidos e na Europa. No Brasil, a linha de transmissão de Itaipu também utiliza corrente CC. Nestas linhas, em condições de curto circuito ou desbalanceamento de cargas entre as fases das linhas de transmissão de alta tensão, ocorre fuga de corrente das fases para o solo via cabos de aterramento, e esta corrente pode ser captada por um duto metálico instalado nas proximidades desta linha de transmissão;
- **correntes originadas de linhas de transmissão de correntes alternadas:** estas linhas são muito utilizadas no Brasil. As interferências por CA podem ocorrer tanto via terra (drenada pelos cabos de aterramento) quanto por indução eletromagnética (RAGULT, 1998; HANSON; SMART, 2004);
- **outras fontes de interferência CA:** subestações de energia elétrica e sistemas de distribuição de energia elétrica (drenada pelos cabos elétricos).

Já é consenso na literatura que as correntes de interferência CC acarretam sérios problemas de corrosão em dutos enterrados, uma vez que os mesmos servem como estruturas para captação e descarga de correntes elétricas (SIMON, 2007; HANSON; SMART, 2004). Nos locais onde as correntes de

interferência entram nos dutos, o metal fica superprotegido e, nos locais onde as correntes saem dos dutos (fuga de corrente para o solo), ocorre severa corrosão do metal (GUMMOW, 1993; SONG *et al.*, 2002). A Figura 8 mostra um desenho esquemático da fuga de corrente do trilho de um trem em direção ao solo, a captação dessa corrente por um duto enterrado e a fuga de corrente do duto para o solo nas proximidades da subestação de energia elétrica. É no local de fuga de corrente que ocorre a corrosão do duto.

Figura 8 – Desenho esquemático da fuga de corrente do trilho de um trem em direção ao solo, captação desta corrente por um duto enterrado e finalmente a fuga de corrente do duto para o solo nas proximidades de subestação de energia elétrica. Nesse último local, o duto sofre corrosão.

Conforme visto em 2.1.1, os critérios propostos pela literatura para avaliar os processos de corrosão CC¹⁵ são bem conhecidos e aceitos. Já não há um consenso na literatura a respeito das correntes de interferência CA (BOLZONI *et*

¹⁵ Corrosão CC é a denominação dada, neste trabalho, à corrosão decorrente da interferência de corrente contínua.

al., 2004). São propostos diferentes critérios para tentar avaliar a corrosão CA em dutos, mas os critérios são contraditórios e ineficientes. Ainda não existe um critério universalmente aceito.

2.3 Fundamentação teórica dos parâmetros elétricos envolvidos na corrosão CA

Para o completo entendimento da corrosão CA, faz-se necessária a compreensão de alguns parâmetros elétricos. Para isso, serão apresentados alguns conceitos, definições e equações matemáticas. Nesse contexto, serão abordados os seguintes parâmetros elétricos relacionados às medidas de potencial, corrente e formas de onda associados a CA e a CC + CA, a saber:

- potencial CC, potencial de proteção catódica CC, potencial CA e potencial eficaz CA;
- corrente CC, corrente CA e corrente eficaz CA;
- forma de onda do potencial CA;
- valor de pico ou amplitude de uma forma de onda CA;
- velocidade angular ou frequência angular de uma forma de onda CA;
- período de uma forma de onda CA;
- comprimento de onda e fase de uma forma de onda CA;
- ângulo de fase ou ângulo de defasagem;
- acoplamento de potenciais CA + CC;
- densidade de corrente CC, densidade de corrente CA e densidade de corrente eficaz CA;
- conteúdo harmônico;
- resistência elétrica.

2.3.1 Potencial e corrente CC e CA

A corrente CA é uma corrente elétrica na qual a intensidade, a direção e o sentido variam ciclicamente, sendo caracterizada por uma forma de onda. A corrente CC, ao contrário, tem sentido. Enquanto a fonte de corrente contínua é constituída por pólos positivo e negativo, a de corrente alternada é constituída por fases. A forma de onda mais utilizada em circuito CA é a senoidal, no entanto, ela pode se apresentar de outras formas como triangular, quadrática ou combinação de várias ondas senoidais (denominadas neste trabalho de ondas não senoidais). A Figura 9 mostra a forma de onda da corrente CA do tipo senoidal e a Figura 10 mostra uma forma de onda de corrente CA do tipo não senoidal.

As formas de onda CA, tanto do tipo senoidal quanto do tipo não senoidal, são caracterizadas pelos seguintes parâmetros (ver Figura 9 e Figura 10): amplitude I_p (valor de pico de uma onda senoidal de corrente ou de potencial), comprimento de onda λ (distâncias entre os picos de uma forma de onda de corrente ou potencial) e período T (tempo necessário para a forma de onda realizar o equivalente a um comprimento de onda).

Ambas as formas de onda apresentam um comportamento simétrico em relação ao zero do eixo das ordenadas e periódico em relação ao eixo das abscissas. As equações matemáticas que regem o comportamento das formas de onda do tipo não senoidais são muito mais complexas do que as equações que regem o comportamento das formas de onda do tipo senoidais, já que a forma de onda mostrada na Figura 10 é composta de uma série infinita de ondas senoidais. Por isto, o foco desta fundamentação teórica será as formas de onda do tipo senoidais.

Figura 9 – Forma de onda da corrente CA do tipo senoidal.

Figura 10 – Forma de onda da corrente CA do tipo não senoidal.

A expressão matemática que rege o comportamento de uma corrente CA senoidal em função do tempo é a dada pela **eq. 1**.

$$I_{CA}(t) = I_p \cdot \text{sen}(2 \cdot \pi \cdot \omega \cdot t) \quad (1)$$

onde:

t = tempo

$I_{CA}(t)$ = intensidade da corrente CA em função do tempo t

I_p = amplitude da forma de onda da corrente CA (corrente de pico)

ω = velocidade angular ou frequência angular da forma de onda. É definida como a relação entre o ângulo correspondente a um ciclo completo, expresso em radianos, e o período da onda ($\omega = \frac{2\pi}{T}$) onde T é o período da forma de onda.

A resposta elétrica $E_{CA}(t)$ (potencial elétrico CA) à oscilação da corrente elétrica $I_{CA}(t)$ é dada pela **eq. 2**.

$$E_{CA}(t) = E_p \cdot \cos(2\pi \cdot \omega \cdot t + \phi_0) \quad (2)$$

onde:

$E_{CA}(t)$ = potencial CA no tempo t

E_p = amplitude da forma de onda do potencial CA (potencial de pico)

ϕ_0 = ângulo de defasagem do potencial CA em relação à corrente CA

A amplitude ou o valor de pico de uma forma de onda senoidal de corrente ou de potencial é o máximo valor positivo ou negativo em relação ao zero. O valor de pico de uma forma de onda senoidal é constante e representado, conforme já indicado na eq. 1 e na eq. 2, por I_p e E_p , para corrente e potencial, respectivamente.

A fase de uma onda senoidal é uma medida angular que se refere à posição da senoide em relação a uma referência. Duas ondas de mesma frequência podem apresentar diferença de fase. Isto significa que os valores de pico e zeros não ocorrem ao mesmo tempo. A Figura 11a mostra uma forma de onda de

corrente CA, a Figura 11b mostra uma forma de onda de potencial CA e a Figura 11c mostra o ângulo de defasagem ϕ_0 entre as formas de onda de corrente e potencial. A forma de onda de potencial está deslocada para a direita de 90° ou $\frac{\pi}{2}$ rad. Assim, há uma defasagem de 90° entre $I_{CA}(t)$ e $E_{CA}(t)$.

O ângulo de fase ϕ_0 de uma forma de onda determina o valor da função senoide em $t = 0$; portanto, o ângulo de fase fixa o ponto da onda periódica em que o tempo começa a ser medido. A diferença de fase entre duas formas de ondas senoidais pode ser encontrada subtraindo-se os ângulos de fases das formas de onda. Para tanto é necessário que:

- ambas as senoides tenham a mesma frequência;
- ambas as senoides tenham a mesma forma de onda;
- as amplitudes das senoides tenham o mesmo sinal.

Na prática, os valores de potencial elétrico CA e os de corrente elétrica CA, medidos com um multímetro, correspondem aos valores de potencial CA eficaz ($E_{CA \text{ eficaz}}$) e corrente CA eficaz ($I_{CA \text{ eficaz}}$) (ou **RMS** - *Root Mean Square*), respectivamente. O valor eficaz de uma forma de onda corresponde ao valor de corrente CA ou potencial CA capaz de dissipar em um resistor **R** uma potência média equivalente à potência dissipada por uma corrente CC de igual valor sobre o mesmo resistor. O valor eficaz independe do tempo, sendo assim, é um valor constante. Para ondas puramente senoidais, o potencial CA eficaz e a corrente CA eficaz apresentam uma relação com a amplitude, de acordo com a eq. 3 e a eq. 4.

Figura 11 – (a) Forma de onda da corrente CA; (b) forma de onda do potencial CA e (c) forma de onda da corrente CA defasada em relação à forma de onda do potencial CA.

$$E_{CA\text{ eficaz}} = \frac{E_p}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

$$I_{CA\text{ eficaz}} = \frac{I_p}{\sqrt{2}} \quad (4)$$

Na literatura que trata de interferência de corrente CA, consideram-se os valores de corrente CA eficaz e potencial CA eficaz. Na grande maioria das vezes, os artigos nem sequer fazem referência ao termo eficaz, referindo-se apenas como “valores medidos em campo ou em laboratório”.

2.3.2 Acoplamento de potencial CC e CA

Além do potencial CA eficaz e da corrente CA eficaz, outros parâmetros elétricos bastante utilizados na prática e corriqueiramente medidos com o multímetro são: potencial de proteção catódica (**E_{cc}**) e o potencial CA + CC eficaz (**$E_{CA+CC\text{ eficaz}}$**). O potencial de proteção catódica leva em conta somente os potenciais de natureza contínua, ou seja, potenciais de proteção catódica; já o potencial CA + CC eficaz leva em consideração o acoplamento dos potenciais de natureza contínua e alternada, ou seja, potencial de proteção catódica somada aos potenciais CC e aos potenciais CA eficaz interferentes na estrutura metálica (CARPENTIER; GREGOIR; POURBAIX, 2003).

Quando, em uma tubulação, circulam concomitantemente correntes de natureza CC (potencial de proteção catódica e/ou potencial decorrente de correntes de interferência) e CA (correntes de interferência), deve-se considerar o acoplamento das duas correntes para poder entender os fenômenos que ocorrem nesta tubulação.

As medidas obtidas em multímetros comerciais referem-se à soma (acoplamento) do potencial CC com o potencial CA eficaz e a soma da corrente CC com a corrente CA eficaz. Na literatura, que trata do estudo de interferências CA, não foram encontrados autores que levassem em consideração o referido acoplamento. Este fato será percebido claramente quando forem apresentados os critérios de interferência de corrente CA em dutos enterrados. Os únicos autores que consideram o referido acoplamento são Carpentiers, Gregoor e Pourbaix (2003).

No entanto, para se avaliar as interferências de corrente CA, é necessário levar em consideração não só o acoplamento do potencial de proteção catódica¹⁶ CC e CA eficaz, mas o acoplamento para todo e qualquer instante t . Na ocorrência de um acoplamento de potenciais CC e CA, a forma de onda sofrerá um deslocamento de potencial de mesma magnitude do potencial de proteção catódica CC, tanto no sentido positivo quanto no sentido negativo, porque em cada tempo t ocorrerá a soma algébrica do potencial CC com o valor do potencial CA no tempo t considerado. A Figura 12 mostra a forma de onda de potencial com o acoplamento do potencial CA e CC. Nesta forma de onda, o potencial CA oscila em torno do potencial de proteção catódica de -1,0 V (vs. Cu/CuSO₄), ou seja a forma de onda do potencial CA sofre deslocamento de mesma magnitude que o potencial de proteção catódica. Nesse caso, tem-se uma forma de onda do potencial duto/solo CA + CC¹⁷. A forma de onda do potencial perde a simetria em relação ao zero (COLLET *et al.*, 2001).

¹⁶ Na ausência de correntes de interferência CC.

¹⁷ Forma de onda resultante do acoplamento dos potenciais CA e CC.

Figura 12 – Forma de onda do potencial CA com acoplamento de potenciais CC (forma de onda do potencial CA + CC).

2.3.3 Densidade de corrente

Densidade de corrente é a quantidade de carga elétrica por unidade de tempo que passa em uma área superficial unitária. Assim, a densidade de corrente pode estar associada diretamente à corrente CC ou à corrente CA. Em um duto enterrado, é muito difícil estimar a densidade de corrente que atravessa uma falha de revestimento, já que não se consegue estimar a área dessa falha. Para isto, na prática, são instalados nos Pontos de Teste do duto cupons de corrosão de área conhecida conectados eletricamente ao duto. Com um alicate amperímetro (ver item 2.4 mais adiante) mede-se a corrente CA que circula entre o duto e os cupons e divide-se o valor lido no amperímetro pela área do cupom. Obtém-se assim a densidade de corrente CA.

No caso da corrente CC, instala-se um amperímetro em série com o cupom e mede-se a corrente CC. Dividindo-se o valor da corrente CC medido pela área do cupom, obtém-se a densidade de corrente contínua J_{cc} .

2.3.4 Harmônico e conteúdo harmônico

Harmônico é uma senoide cuja frequência é um múltiplo inteiro da frequência de uma senoide fundamental. Uma onda periódica não senoidal decorrente da somatória de várias ondas senoidais possui uma componente denominada de fundamental que, em geral, determina a frequência de repetição da onda não senoidal, e um conjunto de ondas, denominadas harmônicos. A componente fundamental é a onda de menor frequência de ordem inteira do conjunto de ondas senoidais. Cada múltiplo inteiro da fundamental é chamado de ordem de harmônico. A fundamental também é conhecida como a componente de onda de primeira ordem. Os harmônicos são divididos em pares e ímpares. Os harmônicos pares são ondas cujas frequências são múltiplos inteiros pares da fundamental. De modo semelhante, os harmônicos ímpares são múltiplos inteiros ímpares da fundamental. Alguns tipos de formas de onda têm apenas harmônicos ímpares, outras somente harmônicas pares e outras contêm ambas. A forma de onda não senoidal é determinada por seu conteúdo harmônico.

Na prática, a medição da forma de onda do potencial duto/solo com um osciloscópio¹⁸ permite a análise do conteúdo harmônico dessa forma de onda. O conteúdo harmônico mostra-se uma ferramenta eficaz para mapear as possíveis fontes de interferência em um duto. Conforme visto anteriormente, no Brasil, as principais fontes de interferência de corrente CA em dutos enterrados são os sistemas de distribuição de energia elétrica e as linhas de transmissão de alta tensão. Quando a forma de onda do potencial é vista no domínio da frequência, tem-se a assinatura típica de cada circuito.

¹⁸ Osciloscópio é um equipamento que pode ser utilizado para registrar a forma de onda do potencial duto/solo CA + CC.

Quando a interferência de corrente CA é provinda de uma linha de transmissão de alta tensão, a análise do conteúdo harmônico da forma de onda do potencial mostra componente fundamental 60 Hz e harmônicos pares múltiplos de 60 Hz (120 Hz, 240 Hz, 360 Hz, etc.). Já quando a interferência de corrente CA é provinda de um sistema de distribuição de energia elétrica, a análise do conteúdo harmônico da forma de onda do potencial confere componente fundamental 60 Hz e harmônicos ímpares múltiplos de 60 Hz (180 Hz, 300 Hz, 420 Hz, etc.).

2.3.5 Resistência elétrica de dispersão (*spread resistance*)

Um conceito bastante importante para o entendimento das questões relacionadas à proteção catódica e às correntes de interferência CA é o de resistência elétrica de dispersão (*spread resistance*) (CHIN; FU, 1979). Conforme já mencionado, os dutos são protegidos externamente com revestimentos anticorrosivos e, em razão da instalação e do uso, aparecem falhas no revestimentos. Nessas falhas, o substrato metálico fica em contato direto com o eletrólito e a proteção catódica deve atuar de forma eficiente para mitigar processos corrosivos que venham a ocorrer no aço exposto. A resistência ôhmica oferecida à passagem de corrente elétrica pela falha do revestimento é conhecida como resistência elétrica de dispersão. O valor da resistência elétrica de dispersão de uma falha de revestimento depende da forma deste defeito e da resistividade do meio onde a corrente se dispersa. Para um duto enterrado revestido, com diâmetro do duto muito maior do que o diâmetro da falha, em um solo de resistividade ρ , o valor da resistência elétrica de dispersão (R_s) pode ser obtida com a **eq. 5**:

$$R_s = \frac{\rho}{2.d} \quad (5)$$

onde:

R_s = resistência elétrica de dispersão de uma falha num duto revestido

ρ = resistividade do meio

d = diâmetro de uma falha de revestimento

A Figura 13 mostra esquematicamente a direção da corrente que sai de um duto com uma falha de diâmetro muito menor do que o diâmetro do duto.

Figura 13 - Desenho esquemático da falha do revestimento anticorrosivo e dispersão da corrente na falha do revestimento.

FONTE: adaptado de CHIN; FU, 1979.

No caso de uma falha de diâmetro d , pode-se calcular a densidade de corrente CA eficaz ($J_{CA\text{ eficaz}}$) que passará por essa falha, aplicando-se a primeira Lei de Ohm, a saber:

$$I_{CA\text{ eficaz}} = \frac{E_{CA\text{ eficaz}}}{R_s} = \frac{E_{CA\text{ eficaz}}}{\frac{\rho}{2.d}} = \frac{2.d.E_{CA\text{ eficaz}}}{\rho} \quad (6)$$

$$J_{CA\text{ eficaz}} = \frac{I_{CA\text{ eficaz}}}{A_{\text{defeito}}} = \frac{\frac{2 \cdot d \cdot E_{CA\text{ eficaz}}}{\rho}}{\frac{\pi \cdot d^2}{4}} = \frac{2 \cdot d \cdot E_{CA\text{ eficaz}}}{\rho} \cdot \frac{4}{\pi \cdot d^2} \quad (7)$$

$$J_{CA\text{ eficaz}} = \frac{8 \cdot E_{CA\text{ eficaz}}}{\rho \cdot \pi \cdot d} \quad (8)$$

onde:

$E_{CA\text{ eficaz}}$ = potencial CA eficaz, medido em relação a um eletrodo de referência de Cu/CuSO₄

ρ = resistividade do solo nas vizinhanças do defeito de revestimento

d = diâmetro de uma falha de revestimento

A_{defeito} = área de uma falha de revestimento

Assim, pode-se calcular a densidade de corrente CA eficaz ($J_{CA\text{ eficaz}}$) que passará por uma falha de diâmetro d aplicando-se a eq. 8.

Essa equação é amplamente utilizada pelos profissionais que estudam corrosão CA de dutos revestidos e enterrados em solos (WAKELIN; GUMMOW; SEGALL, 1998; GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998; NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007).

As densidades de corrente CA e CC variam em função dos níveis de interferência CA e de proteção catódica, respectivamente, e as densidades de corrente não podem ser determinadas facilmente¹⁹. Em princípio, a densidade de corrente pode ser calculada a partir da resistência de dispersão e da

¹⁹ Conforme já mencionado, J_{CC} e J_{CA} só podem ser determinados usando cupons de corrosão.

geometria da falha de revestimento, mas, na prática, este parâmetro é impossível de ser determinado uma vez que não se conhece a geometria da falha de revestimento. Além disto, se o duto estiver corroendo, a resistividade do solo no entorno da falha varia com o tempo em função dos produtos das reações (CIGRE, 1995; PRCI²⁰, 2013).

2.4 Equipamentos utilizados para monitoramento dos potenciais e correntes CC e CA em dutos enterrados

Para se realizar uma medida de potencial duto/solo é necessário um multímetro convencional de alta impedância interna (normalmente $10^6 \Omega$). Este é um equipamento corriqueiramente utilizado pelos profissionais da área de proteção catódica. Com este multímetro é possível medir o potencial CC e o potencial CA eficaz de um duto em contato com o solo em relação a um eletrodo de referência, que na prática é o de Cu/CuSO₄. Conforme já mencionado, para isso, o eletrodo de referência é colocado sobre o solo e conectado eletricamente ao terminal “comum” ou negativo do multímetro e o duto é conectado eletricamente ao terminal positivo do equipamento.

Nos estudos de interferência de corrente CC e CA, é conveniente a substituição do multímetro convencional de alta impedância interna por um osciloscópio portátil, prática não adotada pelos profissionais de proteção catódica. A utilização do osciloscópio portátil permite obter os potenciais CC, CA eficaz, CA + CC eficaz, a forma de onda do potencial duto/solo e o conteúdo harmônico desta forma de onda. As conexões elétricas do osciloscópio ao duto e ao eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ devem ser feitas de maneira similar às

²⁰ PRCI - Pipeline Research Council International

conexões elétricas feitas com o multímetro convencional. A Figura 14 mostra um osciloscópio portátil que pode ser utilizado nos estudos de correntes de interferência CC e CA de dutos enterrados.

Figura 14 – Osciloscópio portátil utilizado nos estudos de correntes de interferência CC e CA de dutos enterrados.

Para medições de corrente CA circulante em um duto enterrado, é utilizada uma pinça de corrente flexível acoplada a um transdutor de sinal (5 mV/A).

A utilização da pinça de corrente flexível requer acessibilidade ao duto. Como os dutos são enterrados, é necessário abertura de uma vala para acessar a estrutura metálica. A Figura 15 mostra a pinça de corrente flexível acoplada a um transdutor de sinal.

Na prática, envolve-se o duto com a pinça de corrente flexível acoplada a um transdutor de sinal e conecta-se eletricamente o transdutor de sinal a um osciloscópio portátil. Como resultado, obtém-se, no osciloscópio, a forma de onda do potencial CA com fator de transdução de 5 mV/A. A Figura 16 mostra a medida de corrente CA realizada em um duto.

Figura 15 – Pinça de corrente flexível acoplada a um transdutor de sinal.

Figura 16 – Medida de corrente CA em um duto enterrado.

Conforme já mencionado, a medida da corrente CA feita com a pinça de corrente flexível fornece informações da corrente CA real circulante no duto, mas não fornece informações da densidade de corrente CA, já que não se sabe a área da falha do revestimento em contato com o solo. A densidade de corrente CA no duto pode ser obtida instalando-se cupons de corrosão nas proximidades do duto, conectados eletricamente ao duto. Assim, pode-se medir a corrente CA circulante entre o duto e o cupom de corrosão, de área conhecida, utilizando-se um alicate amperímetro, ao redor do cabo de conexão do cupom ao duto. A densidade de corrente é calculada dividindo-se a corrente CA medida pela área

do cupom de corrosão. Neste caso, o cupom de corrosão atua como uma falha de revestimento da tubulação enterrada. A Figura 17 mostra um alicate amperímetro utilizada para medir corrente CA circulante entre o duto e o cupom de corrosão.

Conforme também já mencionado, para medir a corrente CC, instala-se um amperímetro em série com o cupom. A partir do valor da corrente CC pode-se calcular a densidade de corrente J_{cc} .

Figura 17 – Alicate amperímetro utilizado para medir corrente CA circulante entre o duto e o cupom de corrosão.

2.5 Uso equivocado do termo potencial CA e densidade de corrente CA

Conforme discutido nos itens anteriores, os equipamentos de medidas usadas no setor de proteção catódica fornecem os valores de potencial CA eficaz ($E_{CA\text{ eficaz}}$) e da corrente e densidade de corrente CA eficaz ($I_{CA\text{ eficaz}}$ e $J_{CA\text{ eficaz}}$). Em toda a literatura consultada, os autores não enfatizam este ponto, denominando estes valores, apenas de potencial CA e corrente CA ou densidade de corrente CA. No entanto, as grandezas potencial CA (E_{CA}), corrente CA (I_{CA}) e densidade de corrente CA (J_{CA}) referem-se a valores para um dado tempo t e

a sua adoção não é adequada. Assim sendo, na revisão bibliográfica apresentada a seguir, adotar-se-á ***E_{CA} eficaz***, ***I_{CA} eficaz*** e ***J_{CA} eficaz*** toda vez que foram identificadas as medidas obtidas por multímetros.

2.6 Histórico da corrosão CA

Em 1891, Mengarini (*apud* NACE TG 327, 2007) já tinha apresentado as seguintes conclusões em relação à corrosão CA: a intensidade da corrosão CA é menor do que a corrosão causada por uma corrente CC equivalente²¹; é proporcional à intensidade de corrente CA; existe uma corrente CA limiar, abaixo da qual não se verifica o seu efeito e a intensidade da corrosão diminui com o aumento da frequência CA.

No início do século XX, já se afirmava que a corrosão CA era devido à irreversibilidade da reação de corrosão do ferro. No começo da década de 50 do século passado, foi publicada uma série de trabalhos relatando casos de corrosão CA em dutos sem proteção catódica. Em 1955, a comissão AGA (*American Gas Association*) publicou um trabalho relatando a suspeita de corrosão CA em 7 dos 27 dutos enterrados inspecionados sem proteção catódica (GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998).

Em 1958, estudos em laboratório foram realizados para verificar a ocorrência de corrosão CA em solução aquosa de sulfato de sódio e cloreto de sódio, com densidades de corrente CA eficaz (***J_{CA} eficaz***) de 1 A/m², 10 A/m² e 100 A/m² e com frequência de corrente CA variando de 0,05 Hz a 50 Hz. Para ***J_{CA} eficaz*** de

²¹ Williams (1966) afirma que a corrosão CA é cerca de 1 % da corrosão causada por uma corrente CC equivalente.

100 A/m² foram obtidas taxas de corrosão da ordem de 0,25 mm/a (GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998).

Os autores destes trabalhos afirmaram que este nível de corrosão CA poderia ocorrer, na prática, em dutos com as seguintes características: potencial CA eficaz de 10 V (vs. Cu/CuSO₄), resistividade do solo igual a 1000 Ω.cm em falhas com 25,4 mm de diâmetro.

Em 1964, foi desenvolvido um estudo bastante abrangente durante dois anos e meio no qual foram utilizados, como eletrólito, solos naturais. Nesse estudo, foi verificado que a taxa de corrosão aumentava com o aumento do $J_{CA\text{ eficaz}}$, sendo o máximo valor encontrado de 0,53 mm/a para $J_{CA\text{ eficaz}}$ de 775 A/m² (BRUCKNER, 1964) num meio de pH igual a 7. Os autores atribuíram a elevada taxa de corrosão ao aumento da temperatura do sistema provocado pelos altos valores de corrente CA.

Nas décadas de 60 e 70 do século passado, iniciou-se uma série de estudos detalhados para avaliar a corrosão CA agora em sistemas com proteção catódica. Estes estudos mostraram que a corrosão CA é reduzida a níveis desprezíveis na presença de proteção catódica, sendo afirmado que: a corrosão CA, sendo já uma fração da corrosão provocada pela corrente CC de mesma intensidade, chega a níveis desprezíveis quando se adota práticas usuais de proteção catódica (BRUCKNER, 1964). Essa ideia foi mantida durante muito tempo por muitos autores.

Dévay, Abd El-Rehim e Takács (1967) publicaram um trabalho no qual corpos de prova de 1 cm², com e sem proteção catódica, imersos em meio de KCl 5 % em massa, foram submetidos a ensaios de corrosão CA. Os autores verificaram que apesar da redução da corrosão CA com a aplicação de J_{cc} de

10 A/m², ainda se tinha taxas de corrosão elevadas (> 0,25 mm/a). Nesses ensaios, as densidades de corrente CA eficaz ($J_{CA\text{ eficaz}}$) variaram de 50 A/m² a 250 A/m², na frequência CA de 50 Hz (Figura 18 para $J_{CC} = -10$ A/m²).

Figura 18 - Resultados dos ensaios de taxa de corrosão em cupons de 1 cm² de área, imersos em meio de KCl 5 % em massa com proteção catódica e interferência CA.

FONTE: adaptado de DÉVAY; ABD EL-REHIM; TAKÁCS, 1967.

Pelo gráfico mostrado na Figura 18, é possível distinguir duas regiões: a região anódica, com J_{CC} positivo, e a região catódica, com J_{CC} negativo. O foco desta discussão será na região catódica, haja vista que essa é a condição encontrada nos dutos protegidos catodicamente e sujeitos à interferência de corrente CA. O aumento da corrente de proteção (valores negativos de corrente com máximo de 10 A/m²) acarretou uma diminuição da taxa de corrosão dos cupons e, na medida em que se teve um aumento de $J_{CA\text{ eficaz}}$, as taxas de corrosão dos cupons tenderam a aumentar. Assim, de acordo com os resultados

apresentados nesse trabalho, conclui-se que a taxa de corrosão do cupom depende das intensidades de J_{cc} e $J_{CA\text{ eficaz}}$.

Apesar de ter sido constatada, no trabalho citado, corrosão CA mesmo na presença de proteção catódica, não se acreditava que a interferência de corrente CA em estruturas enterradas com proteção catódica pudesse causar corrosão a níveis significativos. Somente na década de 80 do século passado, este tipo de corrosão passou a ser considerado como um problema real.

Em 1986, foram constatadas na Alemanha duas falhas perfurantes em dutos revestidos com polietileno, instalados em 1980 ao longo de uma linha de trem que operava com corrente CA de frequência de 16-2/3 Hz, equivalente a 1/3 da frequência industrial européia de 50 Hz, ou seja, 16,67 Hz (GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998; COHN; BAUMAGARTEN, 2006). Esses dutos estavam protegidos catodicamente por corrente impressa com potenciais *on* de proteção catódica variando de – 1,8 V (vs. Cu/CuSO₄) a – 2,0 V (vs. Cu/CuSO₄). Vale ressaltar que esses eram valores dos potenciais de proteção catódica com queda ôhmica (potencial duto/solo CC *on*).

Em 1993, estudos conduzidos na França identificaram 31 casos de corrosão CA em gasodutos protegidos catodicamente, revestidos com polietileno e instalados em corredores de linhas de transmissão elétrica de 400 kV (RAGULT, 1998; NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007). O potencial duto/solo CC *on* ($E_{cc\text{ on}}$) era de – 2,0 V (vs. Cu/CuSO₄) e o potencial CA eficaz ($E_{CA\text{ eficaz}}$) era igual a 10 V (vs. Cu/CuSO₄). O pH das vizinhanças das falhas era em torno de 13.

A partir da década de 90 do século passado, iniciou-se uma preocupação mundial com a corrosão de dutos instalados nas proximidades de linhas de

transmissão de alta tensão ou ao longo de ferrovias, pois o número de casos de corrosão CA aumentou devido a uma série de fatores: aumento das linhas de transmissão de alta tensão utilizadas como corredores de instalação de novas malhas dutoviárias, aumento do número de ferrovias que utilizavam corrente CA (trens de alta velocidade) e utilização de revestimentos cada vez mais eficazes com poucas falhas de menor tamanho (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007).

Apesar dos inúmeros casos de corrosão CA relatados na literatura, a corrosão CA ainda não é bem compreendida devido a três fatores: a corrosão eletroquímica é sempre associada a corrente CC, de proteção catódica ou interferente.

2.7 Características da corrosão CA

As principais características associadas à corrosão por corrente alternada são: intensidade da corrosão (taxa de corrosão), morfologia da corrosão e composição dos produtos presentes na falha.

2.7.1 Intensidade da corrosão CA (taxa de corrosão)

Conforme já mencionado, é praticamente consenso na literatura que a intensidade da corrosão CA é da ordem de 1 % da corrosão causada pela corrente CC de mesma magnitude (WILLIAMS, 1966 *apud* NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007). Apesar desse consenso, alguns autores afirmam que a intensidade da corrente CA atinge valores entre 6 % e 14 % do valor da intensidade da corrosão causada por uma corrente CC de mesmo valor (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007).

Em 1966, Williams (*apud* NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007) concluiu que a taxa de corrosão CA do aço decresce com o tempo. Outros autores

confirmaram que, para uma dada corrente CA específica, a taxa de corrosão decresce com o tempo e que existe um período de incubação que varia de um mês ou mais durante o qual a corrosão CA não se verifica (NACE INTERNATIONAL TG327, 2007). Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da resistência elétrica ao redor da falha (R_s , resistência elétrica de dispersão) decorrente da alcalinização do meio perto da falha de revestimento do duto (NIELSEN; GALSGAARD, 2005).

Outros autores afirmam que a resistência de dispersão ao redor da falha aumenta com o tempo devido à precipitação de hidróxidos ou carbonatos de metais alcalino terrosos. Isso causa uma diminuição das taxas de corrosão com o tempo (NIELSEN; GALSGAARD, 2005; NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007).

Por outro lado, Ragault (1998) afirma que não há uma correlação clara entre a densidade de corrente CA e a taxa de corrosão. A Tabela 1 apresenta os valores de taxa de corrosão reportados pela literatura, juntamente com algumas condições em que elas foram obtidas. Por esta tabela, pode-se claramente confirmar as controvérsias citadas.

Nos processos clássicos de corrosão, como por exemplo, a corrosão atmosférica, a taxa de corrosão pode aumentar ou diminuir com tempo de exposição, de modo que estas afirmações contrárias não são surpreendentes. As condições de ensaio de laboratório ou de exposição, em que os autores verificaram os fatos antagônicos, provavelmente eram diferentes.

De maneira geral, a evolução da corrosão depende de muitos fatores: a natureza do meio; a passivação ou não do metal; formação de produtos de corrosão não completamente protetores, mas que causam uma diminuição das

velocidades de corrosão; o transporte das espécies presentes no meio junto à interface metal/eletrólito; as mudanças da composição do meio junto a interface especialmente o pH, podendo tornar o meio mais ou menos agressivo.

2.7.2 Morfologia da corrosão CA e composição dos produtos presentes nas falhas

Na literatura, são descritas diferentes morfologias para a corrosão CA: aglomerado de pites pequenos ou grandes distribuídos na região afetada, dando impressão de corrosão generalizada; pites largos e profundos circundados por região sem sinal de corrosão; tubérculos constituídos de produtos duros e pites com superfície brilhantes (WAKELIN; GUMMOW; SEGALL, 1998; COLLET *et al.*, 2001; NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007).

Segundo a literatura, são citados os seguintes produtos que se formam nas vizinhanças de falhas decorrentes da corrosão CA: a magnetita como principal produto de corrosão do aço (lembrando que a magnetita se forma em condições desaeradas ou pouco aeradas) e compostos duros (silicatos e sais de cálcio) formados a partir dos constituintes presentes no solo devido à alcalinização local causada pela proteção catódica (GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998; COLLET *et al.*, 2001; NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007).

Tabela 1- Citações da literatura para a corrosão CA em sistemas com proteção catódica.

Condição	Taxa de corrosão (mm/a)
Em 1964, solos com pH entre 6 e 7 e $J_{CA\text{ eficaz}}$ igual a 155 A/m ² (BRUCKNER, 1964)	0,08
Em 1967, solos com pH entre 6 e 7 e $J_{CA\text{ eficaz}}$ igual a 775 A/m ² (BRUCKNER, 1964)	0,25 a 0,5
Em 1991, duto de gás instalado em solo de resistividade 20.000 Ω .cm e $J_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 74 A/m ² a 165 A/m ² (HARTMANN, 1991)	0,4
Em 1992, cupons em campo com $J_{CA\text{ eficaz}}$ igual a 100 A/m ² (FUNK; SCHOENEICH, 2002; NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007)	1
Em 1993, ensaios não descritos com $J_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 100 A/m ² a 200 A/m ² (GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998)	1,3
Em 1998, $E_{CA\text{ eficaz}}$ de 28 V (vs. Cu/CuSO ₄) com valor estimado de $J_{CA\text{ eficaz}}$ de 1100 A/m ² (WAKELIN; GUMMOW; SEGALL, 1998)	1,4
Em 1998, $E_{CA\text{ eficaz}}$ de 15 V (vs. Cu/CuSO ₄) com valor estimado de $J_{CA\text{ eficaz}}$ de 200 A/m ² (WAKELIN; GUMMOW; SEGALL, 1998)	0,61
Em 2000, cupons com $J_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 14 A/m ² a 151 A/m ² ; $E_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 10 V (vs. Cu/CuSO ₄) a 30 V (vs. Cu/CuSO ₄); J_{CC} variando de 0,82 A/m ² a 1,77 A/m ² e $E_{CC\text{ off}}$ variando de -1,05 V (vs. Cu/CuSO ₄) a -1,08 V (vs. Cu/CuSO ₄) (GORAN, 2000)	0,02 a 0,28
Em 2002, cupons com $J_{CA\text{ eficaz}}$ de 100 A/m ² (FUNK; SCHOENEICH, 2002)	0,05 a 0,1
Em 2002, $J_{CA\text{ eficaz}}$ de 400 A/m ² (FUNK; SCHOENEICH, 2002)	0,3
Em 2002, $J_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 20 A/m ² a 200 A/m ² (FUNK; SCHOENEICH, 2002)	5,3
Em 2002, cupons com $J_{CA\text{ eficaz}}$ menor do que 100 A/m ² (SONG <i>et al.</i> , 2002)	< 0,25
Em 2002, $J_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 100 A/m ² a 500 A/m ² (SONG <i>et al.</i> , 2002)	0,13 a 0,64
Em 2004, cupons com $J_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 1 A/m ² a 91 A/m ² (SCHOENEICH, 2004)	< 0,02
Em 2004, ensaios sem proteção catódica (YUNOVICH; THOMPSON, 2004)	0,09 a 0,21
Em 2005, ensaios com cupons de campo (NIELSEN; GALSGAARD, 2005)	Até 10
Em 2010, $J_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 23,7 A/m ² a 239,2 A/m ² ; $E_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 1,73 V (vs. Cu/CuSO ₄) a 9,7 V (vs. Cu/CuSO ₄); J_{CC} variando de 3 A/m ² a 8,32 A/m ² e $E_{CC\text{ off}}$ variando de -1,22 V (vs. Cu/CuSO ₄) a -1,29 V (vs. Cu/CuSO ₄) (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007)	1,3 a 3,0
Em 2011, $J_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 30 A/m ² a 3000 A/m ² ; $E_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 0,8 V (vs. Cu/CuSO ₄) a 25 V (vs. Cu/CuSO ₄) e J_{CC} igual a 35 A/m ² (KIOUPIS, 2011)	2,0 a 16

A Figura 19 mostra um caso de corrosão encontrado na posição 6 h²² num duto com 45 anos de uso instalado ao longo de uma ferrovia que operava com corrente alternada de frequência 16,67 Hz (16-2/3 Hz). Medidas de potencial indicaram ***E_{CA} eficaz*** variando de 20 V (vs. Cu/CuSO₄) a 30 V (vs. Cu/CuSO₄).

Foram feitas análises da constituição química de três pontos da região mostrada na Figura 19. Na Figura 20 as três regiões analisadas estão indicadas por **a**, **b** e **c**.

Figura 19 - Caso de corrosão CA encontrado na posição 6 h em um duto. Imagens antes e depois da retirada dos produtos aderidos na região afetada.

FONTE: NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007.

Figura 20 – Pontos analisados na falha decorrente da corrosão CA.

FONTE: NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007.

²² Na prática, para indicar a posição da falha em um duto, utilizam-se as posições horárias de um relógio.

Em **a**, foi encontrado material betuminoso (proveniente do revestimento betuminoso) contendo óxido de ferro, provavelmente magnetita, e compostos de sódio, provavelmente carbonato de sódio. Em **b**, as análises químicas indicaram a presença de silicatos contendo sódio, potássio, cálcio e magnésio, provavelmente provindos do solo. Em **c**, foi verificada a presença de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio, em meio de pH 9,6. Análises químicas realizadas em solo distante do ponto de corrosão indicaram pH igual a 8,2 e 110 mg de sódio por quilograma de solo (110 mg/kg). Dentro do “copo” onde o ponto de corrosão estava localizado, foi encontrado um teor de 12 g de sódio por quilograma de material (12 g/kg). Os autores não apresentaram nenhum comentário sobre os resultados destas análises.

2.8 Mecanismos de corrosão CA propostos na literatura

Não há consenso na literatura a respeito dos mecanismos que envolvem a corrosão CA, fato inclusive ressaltado por Gummow, Wakelin e Segall (1998). Alguns autores acreditam que, devido à presença da corrente CA, há despolarização das reações catódicas e anódicas (RUEDISUELI; HAGER; SANDWITH, 1987; MATEO; OTERO; SCHIFFERIN, 1990; CARPENTIER; GREGOOR; POURBAIX, 2003). Em alguns trabalhos, são apresentadas curvas potencial CC em função de J_{cc} na ausência e na presença de níveis diferentes de $J_{CA\text{ eficaz}}$ (Figura 21), ilustrando a ocorrência de despolarização das curvas tanto anódicas como catódicas (DÉVAY; ABD EL-REHIM; TAKÁCS, 1967).

Figura 21 - Gráfico de variação do potencial CC em função das variações de J_{CC} e $J_{CA\text{ eficaz}}$.

FONTE: adaptado de DÉVAY; ABD EL-REHIM; TAKÁCS, 1967

Pela Figura 21, observa-se que com aumento do $J_{CA\text{ eficaz}}$, no ramo anódico, o potencial CC é cada vez mais negativo (despolarização anódica) e, no ramo catódico, o potencial CC é cada vez menos negativo (despolarização catódica).

Citações são feitas afirmando que ocorre retificação da corrente CA na interfase metal/meio (BERTOCCI, 1979). Resultados de ensaios apresentados por Williams em 1966 (*apud* NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007) mostraram que as formas de onda de corrente, obtidas em um osciloscópio, eram as mesmas antes e após a célula de ensaio. Com base nisto, Williams afirma que a corrosão CA não pode ser atribuída à retificação da corrente CA. No entanto, Williams não explicita se a forma de onda obtida é somente referente à corrente CA ou se referente ao acoplamento das correntes CA + CC.

Segundo trabalho publicado por Büchler e Schöneich (2009), a retificação de corrente é resultante da assimetria dos ramos anódico e catódico da forma de onda da corrente resultante do acoplamento das correntes CA e CC.

Muitos autores também atribuem a corrosão CA à irreversibilidade da reação de corrosão do ferro (MCCOLLUM; AHLBORN, 1916 *apud* GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998). Comenta-se que esta irreversibilidade deve estar associada à condição em que a oscilação da corrente CA leva o sistema alternadamente para o domínio da corrosão e da imunidade, ou seja, em condição em que o eletrólito junto à interface tem característica ácida, neutra ou ligeiramente alcalina. Em outras palavras, o conceito da irreversibilidade só se aplicaria se o eletrólito junto à interface não sofresse alcalinização suficiente para levar o sistema no domínio da formação de óxidos.

Outros afirmam que a corrosão CA é determinada pela porção da corrente que passa pelo resistor da dupla camada elétrica, sendo influenciada pela resistência elétrica de dispersão (R_s) e do eletrólito (R_e) (WILLIAMS, 1966 *apud* NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007; NIELSEN; GALSGAARD, 2005), conforme ilustrado na Figura 22. Como a grande maioria dos casos de corrosão CA encontrados na prática é decorrente de corrente CA de frequência 60 Hz, os autores que defendem esta teoria afirmam²³ que somente parte da corrente CA determina a corrosão, justificando a constatação experimental de que a intensidade da corrosão causada pela corrente CA é da ordem de 1 % da corrosão causada por uma corrente CC de mesma magnitude (WILLIAMS, 1966

²³ Nessa frequência, apenas uma parte da corrente passa pelo R_{dc} do circuito elétrico da Figura 22.

apud NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007). É importante comentar que, muito provavelmente, não é apenas esta a razão para os baixos níveis de corrosão CA, devendo-se, também, levar em consideração o tempo em que a corrente CA assume valor positivo (corrente anódica), pois correntes catódicas não determinam corrosão, ou se determinam, no caso do potencial aplicado ainda estar acima do potencial de equilíbrio do ferro, o fazem a níveis desprezíveis.

Figura 22 - Circuito equivalente da dupla camada elétrica da interfase metal/solo.

Partindo-se do pressuposto que ocorre uma alcalinização do solo junto à interface metal/solo devido à corrente CC do sistema de proteção catódica, há um consenso de que a corrosão ocorre na região do diagrama de Pourbaix em que há formação de óxidos, ou seja, domínio de possível passivação (BÜCHLER; SCHMUKI; BÖHNI, 1997; NIELSEN; COHN, 2000; NIELSEN *et al.*, 2004; NIELSEN, 2005; BÜCHLER; SCHÖNEICH, 2009; BÜCHLER, 2012; PRCI 2013). A imposição da corrente CA determinaria então flutuações entre a região de possível passivação e imune. Estas flutuações determinariam a formação de um filme poroso de caráter não protetor que aumentaria de espessura a cada ciclo de oscilação. Sobre a superfície do metal formaria então um filme poroso e aderente, o $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Büchler e Schöneich (2009) estudaram este mecanismo

por meio de voltametria cíclica do aço em solução de NaOH 0,1 mol/L desaerada (pH = 13), acompanhado de análise *in situ* por espectroscopia de absorção de raios X perto da borda (*X-ray absorption near-edge spectroscopy* - XANES). O voltamograma obtido pelos autores é mostrado na Figura 23 e a sua interpretação é ilustrada na Figura 24.

Segundo os autores, os picos de oxidação/redução da Figura 23 aumentam a cada ciclo e podem ser atribuídos à formação/redução de um filme passivo. Na primeira varredura catódica-anódica iniciada em potencial muito negativo (-1,2 V vs. ECS), o pico anódico **a** é atribuído à formação da camada passiva constituída de Fe₃O₄ (PRCI, 2013). Essa camada é reduzida a Fe²⁺ na varredura catódica (para valores mais negativos do que -0,7 V (vs ECS). Como o meio é alcalino, o Fe²⁺ formado precipita-se na forma de Fe(OH)₂ formando uma camada porosa (*rust layer*) na superfície do metal (PRCI, 2013).

Na segunda varredura, uma nova camada de passivação é formada sob a camada porosa no pico **a**, cuja intensidade não muda, indicando que a camada porosa não interfere nesta passivação. Ainda nesse ciclo, aparece o pico anódico seguinte **b** (-0,72 V vs. ECS) o qual é atribuído à oxidação do Fe²⁺ presente na camada porosa para Fe³⁺ na forma de Fe₂O₃ (PRCI, 2013), ou seja, $2\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (reação não apresentada pelos autores e pelo PRCI (2013)).

Figura 23 - Voltamograma cíclico de aço obtido em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L desaerada na velocidade de varredura de 20 mV/s.

FONTE: adaptado de (BÜCHLER, SCHÖNEICH, 2009)

Na varredura catódica, o pico **c** (-1,1 V vs. ECS) é atribuído à redução do Fe^{3+} à Fe^{2+} , presente tanto na camada passiva como na camada porosa. O pico da completa redução do óxido para ferro metálico está mascarado pelo pico da redução do H^+ .

Figura 24 – Representação esquemática dos processos que ocorrem na superfície do aço durante os ensaios de voltametria cíclica em meio alcalino.

Büchler e Schöneich (2009) apresentam em seu trabalho a Figura 25 e, com base nela, indicam as condições de ocorrência ou não da corrosão CA. Segundo os autores e conforme já descrito, a corrosão CA ocorre se o filme passivo formado durante o ciclo anódico é reduzido durante o ciclo catódico da corrente CA a um óxido poroso o qual é denominado *rust layer*. Durante o ciclo anódico posterior o filme passivo pode ser refeito sob a camada de óxido poroso e, com a repetição dos ciclos, esta camada continua a crescer levando à corrosão CA (Figura 25a). Comenta-se que esta condição ocorre quando há assimetria da forma de onda do potencial CA + CC, deslocada para o sentido catódico.

Figura 25 – Representação esquemática do processo de corrosão CA: a) elevada corrente de proteção catódica; b) baixa corrente de proteção catódica e c) muito elevada corrente de proteção catódica

FONTE: adaptado de BÜCHLER; SCHÖNEICH, 2009

Se a camada porosa não for completamente reduzida no ciclo catódico, no ciclo anódico não haverá condição para a formação de uma nova camada de passivação na base do óxido poroso. Nessas condições, toda a carga elétrica do ciclo anódico e do ciclo catódico serão consumidos para oxidar o Fe^{2+} a Fe^{3+} (anódico) e para reduzir Fe^{3+} a Fe^{2+} (catódico), tudo ocorrendo apenas na camada porosa e o metal sendo protegido pela camada de passivação intacta. Esta condição é ilustrada na Figura 25b. Segundo o relatório PRCI (2013), esta condição ocorre quando se tem altos níveis de interferência CA e baixos níveis de proteção catódica.

Segundo Büchler e Schöneich (2009), se a interferência da corrente CA for muito baixa ou se a corrente de proteção catódica for suficiente para manter o sistema duto/solo no domínio da imunidade, não ocorrerá corrosão CA. Os autores ilustram esta condição na Figura 25c.

Antes de prosseguir vale informar que o voltamograma da Figura 23 foi citado por muitos autores. É neste voltamograma que a literatura se baseou para estabelecer o mecanismo mais aceito de corrosão CA, a partir do qual inclusive foram estabelecidos os atuais critérios de avaliação da corrosão CA (PRCI, 2013). O que é um ponto a ser considerado é a utilização apenas da solução de NaOH como eletrólito, sem considerar soluções cloretadas que, segundo a literatura, é apontado como fator acelerados da corrosão CA (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007).

Com base no mecanismo de passivação/óxido poroso, é proposto um ensaio para verificar na prática se um duto estaria ou não sujeito à corrosão CA (BÜCHLER; STALDER; SCHÖNEICH, 2009):

- instalar, em campo, um cupom conectado ao duto, durante um tempo pré-estabelecido;
- decorrido o tempo pré-estabelecido, desconectar o cupom e levá-lo ao laboratório;
- submeter o cupom, imerso em solução eletrolítica de concentração conhecida, a uma corrente de modo a oxidar todo Fe(OH)_2 formado na superfície do cupom para Fe^{3+} . A carga gasta nessa oxidação indicaria a probabilidade de ocorrência de corrosão CA, segundo o critério da Tabela 2.

Tabela 2 - Carga gasta na oxidação do Fe(OH)_2 a Fe^{3+} e probabilidade de corrosão CA²⁴.

Carga (C/m ²)	Nível de corrosão	Probabilidade
0	0	Sem corrosão
0 a 0,1	1	Corrosão leve
0,1 a 1	2	Corrosão média
1 a 5	3	Corrosão forte
Acima de 5	4	Corrosão muito forte

Alguns autores acreditam ainda que a corrosão CA ocorre devido à excessiva alcalinização do solo junto ao duto decorrente da imposição de altas densidades de corrente CA. Esta alcalinização levaria o sistema duto/solo ao domínio da corrosão com formação de íons ferrato (NIELSEN; GALSGAARD, 2005; NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007). Segundo Nielsen e Galsgaard (2005), elevados valores de pH combinados com a oscilação do potencial decorrente da interferência CA podem causar desestabilização da camada

²⁴ Esta informação foi obtida de um texto fornecido pela Petrobras, sem referência.

passiva formada e, no caso de alcalinização excessiva, causar corrosão com formação de íons ferrato.

Conforme já mencionado, o trabalho de Carpentiers, Gregoor e Pourbaix (2003) foi o único localizado que leva em consideração o acoplamento do potencial CA + CC. Os autores realizaram 200 ensaios utilizando um método denominado “*Correac System*”. Segundo os autores, este método mede o potencial de eletrodo (sem queda ôhmica), a densidade de corrente e o ângulo de fase em função do tempo. Como conclusões do trabalho podem ser citadas:

- há risco de corrosão CA quando o potencial de pico CA + CC for menos negativo do que -1,2 V (vs. Cu/CuSO₄) e há um risco grande de corrosão CA e CC quando o potencial de pico CA + CC for menos negativo do que -0,85 V (vs. Cu/CuSO₄). Uma explicação para isto se deve ao fato de flutuações de potencial entre os estados ativo e imune sempre acarretarem corrosão CA e flutuações de potencial entre os estados passivo/imune permitirem a formação de uma camada passiva não protetora devido à presença de contaminantes no solo como, por exemplo, cloretos;
- não há corrosão nos casos em que o potencial de pico CA + CC for mais negativo do que -1,2 V (vs. Cu/CuSO₄), uma vez que, independentemente do valor de pH da interface metal/meio, flutuações de potencial sempre ficam dentro do domínio da imunidade. Mesmo em meios com elevados valores de pH não foi observado corrosão CA.

2.9 Fatores influenciadores da corrosão CA e critérios de probabilidade de corrosão CA

Na literatura, alguns fatores são citados como os principais influenciadores da corrosão CA. São eles: meio, resistividade do solo, temperatura,

características dimensionais da falha de revestimento, densidade de corrente CA eficaz, densidade de corrente CC, potencial CA eficaz e frequência da corrente CA.

2.9.1 Meio e probabilidade de corrosão CA

A grande maioria dos autores acredita que o meio tem influência na intensidade da corrosão CA. Foram publicados trabalhos afirmando que a aceleração da corrosão CA é mais acentuada em condições desaeradas do que aeradas e é mais acentuada em solos argilosos do que em solos minerais úmidos (JONES, 1978; POOKOTE; CHIN, 1978; KIM *et al.*, 2004). Foi constatado que a presença de carbonatos acelera a corrosão CA e que a presença de bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e cloreto de sódio também acelera a corrosão CA. No entanto, a grande maioria das afirmações foi feita sem explicações plausíveis.

Algumas evidências são claras: a presença de cloretos acelera a corrosão CA (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007). Apesar de não ter sido encontrada nenhuma explicação teórica para esta afirmação, há descrições de muitos casos práticos. Em países que usam sal de degelo, o solo é altamente contaminado com cloreto e apresenta menor resistividade nas regiões próximas a estradas de rodagem. Estudos mostraram que, nessas regiões, a incidência de corrosão CA é maior (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007). Classicamente, os cloretos são considerados agressivos aos metais ferrosos, sendo isto devido a um ou mais dos seguintes fatores:

- os sais de cloreto são geralmente solúveis, portanto não formam produtos de corrosão de caráter protetor;

- os sais de cloreto podem impedir a formação de camada passiva ou, se já existente, podem determinar a sua ruptura;
- os sais de cloreto determinam a diminuição da resistividade do eletrólito.

Há muitas citações na literatura sobre os efeitos de carbonatos e hidróxidos de metais alcalinos terrosos que serão discutidos mais adiante. Para entender o que a literatura fala a este respeito, é necessário lembrar alguns conceitos importantes discutidos a seguir.

A imposição da proteção catódica determina a alcalinização do meio devido às reações catódicas de espécies presentes na água:

Em meio desaerado: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Em meio aerado: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ e $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Os íons hidroxila gerados (OH^-) podem reagir com espécies presentes no meio e, dependendo dos cátions presentes nesse meio, os produtos de corrosão podem responder diferentemente à presença da corrente CA. Os principais cátions presentes no solo são o Na^+ , K^+ e Li^+ (metais alcalinos) e Ca^{2+} e Mg^{2+} (metais alcalinos terrosos) e os principais compostos formados entre estes cátions e as hidroxilas presentes no solo são: NaOH , KOH e LiOH (todos solúveis em água), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ambos insolúveis em água). Na presença de carbonatos ou de gás carbônico, os hidróxidos passam a carbonatos ou bicarbonatos. Os carbonatos de metais alcalinos são, em geral, solúveis e os carbonatos de metais alcalinos terrosos são insolúveis: Na_2CO_3 e K_2CO_3 (ambos solúveis em água), Li_2CO_3 (pouco solúvel em água), CaCO_3 e MgCO_3 (ambos insolúveis em água).

Uma das razões para a influência do meio na intensidade da corrosão CA é dada com base na natureza dos cátions presentes no meio, a saber:

- se Ca^{2+} e Mg^{2+} estão presentes no solo, ocorre precipitação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que são compostos insolúveis. Se há a presença de gás carbônico, então os hidróxidos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ podem passar a carbonatos CaCO_3 e MgCO_3 , ambos insolúveis. O consumo dos íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} na formação de precipitados diminui a concentração destes íons ao redor da falha, o que determina o aumento da difusão destes íons do solo longínquo em direção à falha e, conseqüentemente, a quantidade de depósitos aumenta com o tempo. Estes depósitos podem ainda determinar o aumento da resistência de dispersão R_s associado à falha, se aderirem ao metal exposto, ou o aumento da resistência do eletrólito R_e , se a sua formação ocorrer distante da superfície metálica, podendo levar à diminuição da corrosão;
- se somente Na^+ , K^+ e Li^+ estão presentes no solo, não ocorre precipitação, mas sim formação de hidróxidos altamente solúveis e higroscópicos. Na presença de dióxido de carbono também ocorre formação de carbonatos e bicarbonatos, em geral, solúveis. A geração contínua de íons OH^- , devido às reações catódicas, causa um desbalanceamento de cargas ao redor da falha o que determina a difusão dos íons positivos (Na^+ e K^+) do solo longínquo até a falha. Isto determina o aumento contínuo de íons ao redor da falha e conseqüente diminuição da resistividade. Como resultado, observa-se um aumento da corrente circulante na falha, resultando no aumento da taxa de corrosão com o tempo.

Para ilustrar a influência do meio é interessante retomar o caso de corrosão na posição 6 h de um duto instalado ao longo de uma ferrovia que operava com

corrente CA, já mostrado na Figura 19 e na Figura 20 (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007).

Alguns pontos importantes podem ser apontados nesse caso de corrosão. Foram encontrados sólidos com quantidade muito grande de silicatos além de compostos de Ca^{2+} e Mg^{2+} em quantidades moderadas.

Por outro lado, nesse mesmo caso, foi encontrada uma quantidade muito elevada de Na^+ , junto à falha, em comparação à quantidade presente no solo longínquo. Certamente, isto ocorreu segundo o mecanismo descrito anteriormente. É interessante verificar que o Na^+ permeou a camada de sólidos presentes ao redor da falha, o que é perfeitamente possível no caso da camada sólida ser porosa associada ao fato do Na^+ ser um íon relativamente pequeno. Além disso, foi verificado que o pH junto à falha era de 9,6. Ora, se a quantidade de Na^+ ao redor da falha aumentou muito, esperar-se-ia que o pH tivesse atingido valores maiores, pois a difusão de Na^+ ocorre devido ao aumento de OH^- . No entanto, isto não ocorreu. A explicação para isto está no fato dos compostos aí presentes serem carbonato e bicarbonato de sódio, relatado pelos autores do trabalho, e esta é uma solução tampão de pH 9,6. Sendo assim, é perfeitamente compreensível o não aumento excessivo do pH.

Com base no exposto, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- não se pode generalizar dizendo que o pH do solo aumenta continuamente devido às reações catódicas que ocorrem na superfície do duto, pois compostos presentes no solo podem agir como reguladores de pH (tampões);
- não se pode generalizar dizendo que, na presença de metais alcalinos terrosos, a taxa de corrosão diminui porque a resistividade aumenta

decorrente da formação de depósitos, devendo-se considerar o nível de porosidade destes depósitos;

- a influência da composição do solo é certa, no entanto, os dados disponíveis são ainda insuficientes para estabelecer critérios genéricos.

2.9.2 Resistividade e probabilidade de corrosão CA

É praticamente consenso na literatura que quanto menor a resistividade do solo, maior é a probabilidade de ocorrência da corrosão CA, visto que há muitas citações na literatura mostrando que a incidência da corrosão CA em dutos é maior em regiões de menor resistividade de solo (GOIDANICH; LAZZARI; ORMELLESE, 2010b). Vale a pena relembrar o circuito equivalente da dupla camada elétrica da interfase metal/eletrólito, mostrado na Figura 22.

Para uma dada diferença de potencial entre o solo e o metal (E_{MN}), quanto maior o valor de $R_e + R_s$ menor vai ser a corrente que passa pela interfase, sendo R_e e R_s grandezas diretamente proporcionais à resistividade do solo.

Na prática, a correlação entre a resistividade do solo medida na superfície do solo e a intensidade da corrosão CA não é direta, visto que a resistividade do solo junto a uma falha do duto muda decorrente das reações que aí ocorrem, conforme discutido no item anterior. Segundo a literatura (PRCI, 2013), devido à alcalinização do solo decorrente da aplicação da proteção catódica, a resistência de dispersão é dinâmica e frequentemente pode diminuir com o tempo. Na presença de interferência CA, a diminuição da resistência de dispersão acarreta um aumento da densidade de corrente CA e, portanto, da intensidade da corrosão CA. O mecanismo pode, assim, ser considerado autocatalítico, ou seja, a corrosão uma vez iniciada e não controlada, pode aumentar continuamente.

2.9.3 Temperatura e probabilidade de corrosão CA

Pookote e Chin (1978) afirmam que há um aumento da temperatura do meio com o aumento da densidade de corrente CA. No entanto, não foram localizados trabalhos que estudaram, de maneira sistemática, o efeito do aumento da temperatura na taxa de corrosão CA. Os autores relatam casos de fusão do revestimento, indicando a ocorrência de aumento da temperatura no local atingido pela corrosão CA. Muito provavelmente, o aumento de temperatura é decorrente do efeito Joule.

2.9.4 Características dimensionais do defeito e probabilidade de corrosão CA

Há muitas citações na literatura, algumas bem razoáveis e outras são afirmações obtidas com base em ensaios sem nenhuma explicação. A principal citação feita na literatura é que quanto menor a área da falha maior é a probabilidade de corrosão CA (FUNK; PRINZ, SCHOENEICH, 1992; KIM; BAE; SCANTLEBURY; 2003).

Pode-se citar algumas conclusões retiradas da literatura:

- as máximas velocidades de corrosão ocorrem para falhas de área entre 100 mm² e 300 mm² (conclusão empírica);
- a corrosão CA aumenta com a diminuição do tamanho da falha, atingindo um máximo para uma falha de 645 mm² (conclusão empírica);
- em falha muito pequena (0,01 cm²) não se verifica corrosão (HEIM; PEEZ, 1992). Este fato é atribuído à obstrução da falha pelos produtos das reações

que ocorrem na falha. No entanto, autores franceses afirmam que há casos de corrosão com defeitos desta ordem de grandeza (RAGULT, 1998).

2.9.5 Densidade de corrente CA eficaz ($J_{CA\text{ eficaz}}$) e probabilidade de corrosão CA

Na grande maioria dos trabalhos, é citado que a probabilidade de corrosão CA aumenta com o aumento de $J_{CA\text{ eficaz}}$. Já foram estabelecidos dois critérios para densidade de corrente CA eficaz. O primeiro critério estabelece o seguinte (SOUTHEY *et al.*, 2001; GOIDANICH; LAZZARI; ORMELLESE, 2010b):

- baixa probabilidade de corrosão CA para $J_{CA\text{ eficaz}}$ menor do que 30 A/m²;
- média probabilidade de corrosão CA para $J_{CA\text{ eficaz}}$ entre 30 A/m² e 100 A/m²;
- probabilidade muito alta de corrosão CA para $J_{CA\text{ eficaz}}$ maior do que 100 A/m².

O segundo critério, mais restritivo, estabelece o seguinte (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007):

- a corrosão CA não ocorre para $J_{CA\text{ eficaz}}$ menor do que 20 A/m²;
- a corrosão CA não pode ser prevista para $J_{CA\text{ eficaz}}$ entre 20 A/m² e 100 A/m²;
- a corrosão CA ocorre para $J_{CA\text{ eficaz}}$ maior do que 100 A/m².

Ragault (1998) verificou que um duto revestido e protegido catodicamente com densidades de corrente CA eficaz variando entre 100 A/m² e 4000 A/m² e potenciais CC *on* variando de -2,0 V (vs. Cu/CuSO₄) a -2,5 V (vs. Cu/CuSO₄), a taxa de corrosão não apresentava uma clara relação com a intensidade da corrente CA eficaz (as taxas de corrosão variavam de 0,2 mm/a a 0,3 mm/a). Wakelin, Gommow e Segall (1998) reportaram três trabalhos realizados em três

campos de teste nos quais foram obtidas taxas de corrosão variando de 0,4 mm/a a 1,4 mm/a para densidades de corrente CA eficaz variando de 75 A/m² a 200 A/m². Funk e Schoeneich (2002) relataram um trabalho realizado na Alemanha no qual foram instalados cupons de corrosão em um duto e foram obtidas taxas de corrosão que variaram de 0,005 mm/a a 0,1 mm/a, para densidade de corrente CA eficaz igual a 100 A/m², e 0,3 mm/a para densidade de corrente CA eficaz igual a 400 A/m².

Em primeiro lugar, é importante lembrar que o critério fornece uma ferramenta ao operador do duto, uma visão da probabilidade da ocorrência da corrosão CA, e não um critério infalível. Apesar de muitos autores concordarem que há um limiar para a ocorrência ou não da corrosão CA eficaz, não há consenso a respeito deste limiar, haja vista os critérios adotados. Há autores que já constataram corrosão para valores de $J_{CA\text{ eficaz}}$ iguais a 10 A/m² (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007). Alguns autores afirmam que a corrosão CA não pode ser relacionada com $J_{CA\text{ eficaz}}$ e outros acreditam que não há um limiar teórico. Há autores que observaram que para $J_{CA\text{ eficaz}}$ igual a 300 A/m², em meio de cloreto de sódio, a corrosão CA é acelerada em meio desaerado e não em meio aerado (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007).

Convém aqui comentar que as controvérsias existentes são de certa forma esperadas visto que $J_{CA\text{ eficaz}}$ está relacionada com a cinética de eventuais processos de corrosão, não sendo um parâmetro adequado para prever a ocorrência ou não de processo corrosivo. Esta atribuição é da termodinâmica.

A adoção do $J_{CA\text{ eficaz}}$ como critério de ocorrência ou não de corrosão, mesmo sendo feita de maneira equivocada, conforme já citado, esbarra com um problema adicional: no campo, não é fácil determinar $J_{CA\text{ eficaz}}$ no duto, já que os

duto são enterrados (SIMON; SCHMIDT; MUMME, 2007). Conforme já mencionado nos itens 2.3.3 e 2.4, uma metodologia para se estimar o valor de $J_{CA\text{ eficaz}}$ é instalar um cupom conectado ao duto, medir a corrente CA que flui no sistema duto/cupom, com a utilização de um alicate amperímetro, calcular $J_{CA\text{ eficaz}}$ e admitir que este valor represente o $J_{CA\text{ eficaz}}$ de uma falha do duto. Algumas críticas são feitas na literatura quanto à adoção desta metodologia (DIAMOND; ANSUINI, 2005):

- admite-se que toda a corrente que passa pelo duto passa para a terra através do cupom, ou seja, o revestimento é integro. Comenta-se que na prática sempre há falhas de revestimento;
- se os resultados obtidos nos cupons forem transferidos para o duto, é necessário ter um critério muito bem estabelecido para escolher os locais adequados para instalação dos cupons. Uma escolha inadequada leva à seleção de locais que podem não representar a realidade do duto;
- deve-se considerar que, após a instalação do cupom, as características do solo ao redor do cupom variam, pois ocorre alcalinização e provável precipitação de produtos de corrosão ou de compostos presentes no solo. Por esta razão, o $J_{CA\text{ eficaz}}$ deve ser determinado após estabilização.

Há outra maneira para estimar o valor de J_{CA} : a partir dos valores do potencial CA eficaz do duto ($E_{CA\text{ eficaz}}$), resistividade ao redor da falha (ρ) e diâmetro da falha (d), calcula-se o valor de J_{CA} usando a eq. 8, deduzida a partir do valor da resistência de dispersão R_s . Algumas críticas, também, são feitas na literatura com relação a essa metodologia: a resistividade ao redor da falha muda ao longo do tempo, então o $J_{CA\text{ eficaz}}$ também muda. A fórmula empírica refere-

se ao potencial $E_{CA\text{ eficaz}}$ em relação à terra longínqua e, na prática, o que se faz é medir este potencial com um eletrodo de referência.

2.9.6 Densidade de corrente CC (nível de proteção catódica) e probabilidade de corrosão CA

Não existem critérios consolidados, mas são muitas as citações encontradas na literatura sobre a influência do J_{cc} na corrosão CA (FRAZIER, BARLO, 1996; WAKELIN, SHELDON, 2004).

Carpentiers, Gregoor e Pourbaix (2003) postulam que para se ter segurança, o potencial de proteção catódica *off* deve estar dentro do domínio da imunidade, ou seja, os valores de J_{cc} devem ser elevados.

A aplicação de níveis excessivos de proteção catódica, suficientes para colocar o sistema no domínio da imunidade, pode causar outros tipos de problema (GOIDANICH; LAZZARI; ORMELLESE, 2010a), quais sejam:

- valores muito elevados de J_{cc} determinam elevada alcalinização do solo nas vizinhanças do defeito, levando à ocorrência de corrosão com formação de ferrato (HFeO_2^-) (NIELSEN, 2005), conforme mostrado na Figura 26;
- valores muito elevados de J_{cc} aumentam a quantidade de hidrogênio gerado, aumentando a probabilidade de danificação por hidrogênio, como por exemplo, a ocorrência de descolamento catódico e aparecimento de trincas em soldas de dutos confeccionados com aços de alta resistência.

Figura 26 - Elevados níveis de proteção catódica podem determinar a ocorrência de corrosão com formação de íons ferrato (HFeO_2^-).

FONTE: adaptado de POURBAIX, 1966.

As normas de proteção catódica NACE TM 0497 (2002), NACE SP 0169 (2007), NACE SP 0177 (2007) e ABNT NBR ISO 15589-1 (2011) recomendam manter o potencial de proteção o mais próximo possível do $-0,85 \text{ V}$ (vs. Cu/CuSO_4) em solos aerados e o mais próximo possível de $-0,95 \text{ V}$ (vs. Cu/CuSO_4) em solos desaerados contendo bactérias sulfato redutoras. Esta recomendação tem por base evitar os problemas citados anteriormente.

No caso das falhas verificadas em dutos na Alemanha, na década de 80 do século passado, alguns pesquisadores verificaram que, com o aumento de J_{cc} de $2,0 \text{ A/m}^2$ para $5,0 \text{ A/m}^2$, a corrosão causada por $J_{CA \text{ eficaz}}$ de 50 A/m^2 caía pela metade (FUNK; PRINZ; SCHOENEICH, 1992).

Trabalhos focando a influência da intensidade de $J_{CA\text{ eficaz}}$ e J_{CC} na corrosão CA levaram a elaboração do gráfico mostrado na Figura 27.

Figura 27 - Níveis de J_{CC} e a probabilidade de ocorrência de corrosão CA para diferentes valores de $J_{CA\text{ eficaz}}$.

FONTE: HOSOKAWA; KAJIYAMA, 2012

Pela Figura 27 é possível verificar que os dutos estarão livres de corrosão CA nas seguintes condições:

- se J_{CC} estiver entre 0,1 A/m^2 e 1 A/m^2 e $J_{CA\text{ eficaz}} < 25 \cdot J_{CC}$;
- se J_{CC} estiver entre 1 A/m^2 e 20 A/m^2 e $J_{CA\text{ eficaz}} < 70 \text{ A/m}^2$.

Outro estudo afirma que, na presença de corrente CA, os critérios estabelecidos para a proteção catódica tradicional não se aplicam, necessitando um mínimo de $-1,15 \text{ V}$ (vs. Cu/CuSO_4) (FREIMAN; YUNOVICH, 1991). Este estudo propõe um cálculo de J_{CC} por meio da eq. 9

$$J_{CC} = J_L + K_{CA} \cdot J_{CA \text{ eficaz}} \quad (9)$$

onde:

J_{CC} é dado em mA/m²

J_L é a densidade de corrente limite do oxigênio em mA/m²

K_{CA} é uma constante empírica entre 2 e 5

$J_{CA \text{ eficaz}}$ é dado em A/m²

No entanto, esta equação não é muito adequada para uso em campo em razão da enorme dificuldade de se determinar, por exemplo, a densidade de corrente limite para o oxigênio no solo.

2.9.7 Densidade de corrente CA $J_{CA \text{ eficaz}}$, densidade de corrente de proteção catódica J_{CC} e probabilidade de corrosão CA

Muitos autores adotam como critério para previsão da ocorrência de corrosão CA, a razão entre a densidade de corrente CA eficaz e a densidade de corrente CC, ou seja, o valor $J_{CA \text{ eficaz}}/J_{CC}$. No entanto, não há, entre tais autores, um consenso sobre os limites desta razão para afirmar que a probabilidade de corrosão CA seja baixa. Alguns afirmam que se $J_{CA \text{ eficaz}}/J_{CC}$ for menor do que 2, a probabilidade de ocorrência de corrosão CA é baixa. Outros acreditam que esta probabilidade será baixa para valores de $J_{CA \text{ eficaz}}/J_{CC}$ menores do que 3 (HOSOKAWA; KAJIYAMA; NAKAMURA, 2002).

Em resumo, considerando a razão $J_{CA \text{ eficaz}}/J_{CC}$ como sendo x e admitindo que x pode assumir valores de 2, 3 ou 5, o critério de probabilidade de ocorrência de corrosão CA pode ser assim resumido (HOSOKAWA; KAJIYAMA; NAKAMURA, 2002):

- se $J_{CA \text{ eficaz}}/J_{CC}$ for menor do que x , a probabilidade de corrosão CA é baixa;

- se $J_{CA\text{ eficaz}}/J_{CC}$ estiver entre x e 10, a probabilidade para a ocorrência de corrosão CA existe, devendo ser investigado;
- se $J_{CA\text{ eficaz}}/J_{CC}$ for maior do que 10, existe uma alta probabilidade de corrosão CA e aconselha-se adotar medidas mitigadoras.

A grande restrição da aplicação deste critério é a determinação experimental não só do $J_{CA\text{ eficaz}}$, mas também do J_{CC} . Nenhuma destas grandezas pode ser medida diretamente nos dutos enterrados. Para a determinação de $J_{CA\text{ eficaz}}/J_{CC}$, determina-se $J_{CA\text{ eficaz}}$ e J_{CC} em cupons instalados em campo, de maneira semelhante ao descrito no item 2.3.3 e 2.4. Sendo assim, as medidas de $J_{CA\text{ eficaz}}$ e J_{CC} estão associadas a erros significativos. No entanto, muitos autores (COLLET *et al.*, 2001) acreditam que quando se faz o cálculo da razão entre essas grandezas, os erros associados às medidas são minimizados. Por este critério, se as dimensões dos cupons variam, a razão permanece inalterada e, ainda mais, não é necessário conhecer a geometria de uma falha real para aplicar este critério: qualquer que seja a geometria, a razão será a mesma. A adoção da razão $J_{CA\text{ eficaz}}/J_{CC}$ parece ser a mais adequada, pois, permite que se faça um ajuste do nível de proteção catódica em função dos níveis de interferência de corrente CA.

A medida de potencial duto/solo CA eficaz é um dos primeiros parâmetros a serem avaliados para se quantificar os níveis de interferência CA em uma tubulação enterrada. Entretanto, as medidas de potencial CA eficaz não mostram o real potencial CA da estrutura metálica enterrada uma vez que apresentam a componente da queda ôhmica. A queda ôhmica é dependente de uma série de fatores, tais como: resistividade do solo, eficiência do revestimento do duto e

intensidade das correntes dispersas no solo. A medida do potencial CA eficaz isenta de queda ôhmica é chamada de potencial CA eficaz *off*.

Conforme já mencionado, Carpentiers, Gregoor e Pourbaix (2003) foram os únicos autores que apresentaram um sistema (Correac System) para medida do potencial de acoplamento CA + CC sem queda ôhmica. Em geral, somente os potenciais $E_{CA \text{ eficaz}}$ com queda ôhmica são medidos.

Recentemente uma nova abordagem de probabilidade de ocorrência de corrosão CA é apresentada em um relatório emitido por PRCI em 2013. Os autores do relatório realizaram uma ampla pesquisa de mercado para levantamento de dados obtidos na prática relacionados com corrosão CA. Os dados coletados foram tratados e os resultados obtidos foram sintetizados em um gráfico apresentado no referido relatório (PRCI, 2013). Nesse trabalho, os autores apresentaram e discutiram, também, o critério descrito no projeto de norma CEN/TS prEN 15280 o qual foi elaborado tendo como base estudos feitos em campo e em laboratório.

Segundo o CEN/TS 15280 (*apud* PRCI, 2013), a corrosão CA pode ser mitigada pela:

- adoção dos critérios de proteção catódica (potenciais de proteção catódica mais negativos do que -0,85 V (vs Cu/CuSO₄) em solos aerados, -0,95 V (vs Cu/CuSO₄) em solos desaerados e -0,75 V (vs Cu/CuSO₄) em solos arenosos aerados); e
- redução da densidade de corrente CA para valores menores do que 30 A/m² medidos em um cupom de 1 cm² **ou** manutenção da densidade de corrente de proteção catódica menor do que 1 A/m² medidos num cupom de 1 cm² se

a densidade de corrente CA for maior do que 30 A/m² **ou** manutenção da razão $J_{CA\text{ eficaz}}/J_{CC}$ menor do que 5 (preferencialmente menor do que 3).

O projeto de norma apresenta as seguintes informações (PRCI, 2013):

- **Primeiro cenário: nível de proteção catódica elevado:** pode-se aplicar um dos três critérios seguintes (apresentados em ordem de prioridade):
 - $E_{CA\text{ eficaz}} < 4\text{ V}$ (vs Cu/CuSO₄) se $E_{CC\text{ on}}$ for mais negativo do que -2,5 V (vs Cu/CuSO₄). $E_{CA\text{ eficaz}} > 4\text{ V}$ (vs Cu/CuSO₄) pode ser aceitável se atender a seguinte equação $\frac{E_{CA\text{ eficaz}}}{|E_{CC\text{ on}}| - 1,2} < 3$;
 - $J_{CA\text{ eficaz}} < 30\text{ A/m}^2$;
 - $\frac{J_{CA\text{ eficaz}}}{J_{CC}} < 3$ se $J_{CA\text{ eficaz}} > 30\text{ A/m}^2$;
- **Segundo cenário: nível de proteção catódica baixo:** pode-se aplicar um dos três critérios seguintes (apresentados em ordem de prioridade):
 - $E_{CA\text{ eficaz}} < 15\text{ V}$ (vs. Cu/CuSO₄) se $E_{CC\text{ on}}$ é menos negativo do que - 1,2 V (vs. Cu/CuSO₄);
 - $J_{CA\text{ eficaz}} < 30\text{ A/m}^2$;
 - $J_{CC} < 1\text{ A/m}^2$ se $J_{CA\text{ eficaz}} \geq 30\text{ A/m}^2$.

Pelo critério exposto, fica evidente que quando o nível de interferência de corrente CA for elevada ($\geq 30\text{ A/m}^2$), o nível de proteção catódica não pode ser elevado. No relatório do PRCI (2013) é apresentada a Figura 28 construída a partir do tratamento de dados relatados na literatura.

Figura 28 – Critério de “zonas” para corrosão CA.

FONTE: adaptado de relatório PRCI, 2013

Com base na Figura 28, podem ser feitas as seguintes considerações:

- baixas densidades de corrente de proteção catódica e altas densidades de corrente CA (“zona” laranja) acarretam taxas de corrosão moderadas, menores do que $1000 \mu m/a$. Estas são condições típicas encontradas em dutos instalados em regiões secas e áridas;
- elevadas densidades de corrente de proteção catódica e baixas densidades de corrente CA não acarretam riscos de corrosão CA, já que em ensaios realizados com cupons de corrosão e sondas de resistência elétrica foram obtidas taxas de corrosão menores do que $10 \mu m/a$ (“zona” verde da Figura 28);
- baixas densidades de corrente de proteção catódica e baixas densidades de corrente CA acarretam baixas taxas de corrosão CA, menores do que $25 \mu m/a$ (“zona” cinza da Figura 28);

- elevadas densidades de corrente de proteção catódica e elevadas densidades de corrente CA acarretam riscos altos de corrosão CA, com taxas de corrosão superiores a 1000 $\mu\text{m/a}$ (“zona” vermelha da Figura 28).

Os autores do relatório concluíram que as densidade de corrente CA e CC devem ser medidas utilizando-se sondas de resistência elétrica ou cupons de corrosão instalados nas vizinhanças do duto e conectados eletricamente a ele. A correlação entre as taxas de corrosão obtidas com utilização das sondas de resistência elétrica ou cupons de corrosão e as correspondentes medidas elétricas como potenciais CA e CC, densidades de corrente CA e CC e resistência de dispersão podem ajudar a determinar as causas da ocorrência de corrosão em dutos enterrados.

Chegou-se a um consenso que simples fórmulas matemáticas para estimar densidade de corrente CA baseadas no potencial CA e na resistividade do solo podem ser insuficientes para determinação da significância do processo de corrosão CA. Nas últimas décadas, *softwares* vem sendo desenvolvidos para prever as densidade de corrente CA e CC e processos de corrosão em dutos. Os *softwares* utilizam como base parâmetros como níveis de interferência CA e de proteção catódica, qualidade do revestimento anticorrosivo do duto e características do solo para estimar as densidades de corrente CA e CC e as taxas de corrosão. Contudo, os processos eletroquímicos que venham a ocorrer junto à interface metal/solo não são levados em conta pelos *softwares*. Assim, em um primeiro momento os *softwares* podem ser considerados como boas ferramentas indicativas para os fenômenos que venham a ocorrer nos dutos, mas as medidas em tempo real dos parâmetros elétricos e eletroquímicos nas

sondas de resistência elétrica e cupons de corrosão são fundamentais para interpretação correta dos fatos.

2.9.8 Contradição de critérios com base em densidade de corrente

Com base nas discussões apresentadas, é possível perceber que os critérios de avaliação de corrosão CA com base em $J_{CA\text{ eficaz}}$ e J_{CC} são, por si só, bastante inconsistentes. Além disto, a literatura chama atenção de que as comparações entre critérios nem sempre são concordantes (NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007). Cita-se como exemplo os dois critérios que relacionam $J_{CA\text{ eficaz}}$ com J_{CC} : um critério usando o gráfico da Figura 27 e o outro critério apresentado no item 2.9.7. Para ilustrar este exemplo, é apresentado novamente o gráfico da Figura 27, destacando-se um ponto dentro do domínio de proteção.

O ponto vermelho destacado na Figura 29 indica um valor de J_{CC} igual a 2 A/m² e um valor de $J_{CA\text{ eficaz}}$ igual a 50 A/m². Se a análise for feita pelo critério da própria figura, o referido duto estaria imune à corrosão CA; se a análise for feita pelo critério da razão discutida no item 2.9.7, o ponto em vermelho estaria com $J_{CA\text{ eficaz}}/J_{CC}$ igual a 25, que representaria uma condição com alta probabilidade de corrosão CA. Desta forma, fica claro que os critérios são contraditórios e deve-se prestar atenção com os critérios adotados em campo.

Figura 29 - Relação entre $J_{CA\text{ eficaz}}$ e J_{CC} como critério para a ocorrência da corrosão CA.

2.9.9 Potencial CA eficaz e probabilidade de ocorrência de corrosão CA

Na literatura, afirma-se que quanto maior o potencial CA eficaz ($E_{CA\text{ eficaz}}$), maior é a probabilidade de ocorrência de corrosão CA, não existindo, no entanto, critérios muito bem estabelecidos e concordantes (GILROY, 2003; ORMELLESE *et al.* 2008). Nos Estados Unidos e no Canadá, o valor limite sugerido para $E_{CA\text{ eficaz}}$ é de 15 V (vs. Cu/CuSO₄) e na Alemanha, o valor é de 65 V (vs. Cu/CuSO₄) (FERNANDES; MEHENDALE; VENKATACHALAM, 1980). Outro critério europeu postula que $E_{CA\text{ eficaz}}$ não deve exceder a 10 V (vs. Cu/CuSO₄) em todo o duto e a 4 V (vs. Cu/CuSO₄) em locais onde o solo tem resistividade em torno de 25 $\Omega.m$ (DIN EN 12954, 2001).

Para contornar isto, alguns autores utilizam um gráfico que relaciona a área do defeito do revestimento com o potencial CA eficaz (GUMMOW; WAKELIN;

SEGALL, 1998). A Figura 30 mostra exemplos desta relação. Por meio deste gráfico, determina-se o valor do potencial $E_{CA\text{ eficaz}}$ acima do qual a probabilidade de ocorrência de corrosão é alta. Para isto deve-se conhecer a área da falha de revestimento e a resistividade do solo. Este gráfico corresponde à densidade de corrente CA eficaz de 100 A/m^2 . Portanto, potenciais acima do valor de $E_{CA\text{ eficaz}}$ obtido pelo gráfico representam condições de alta probabilidade de corrosão CA.

Figura 30 - Gráfico do potencial CA eficaz em função da área da falha de revestimento (para $J_{CA\text{ eficaz}} = 100\text{ A/m}^2$). Valores de potencial acima do valor determinado pelo gráfico representam alto risco de corrosão.

FONTE: adaptado de GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998.

Tome-se como exemplo um solo de resistividade $1.000\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ e área da falha igual a $1,5\text{ cm}^2$. Neste caso, para potenciais acima de 6 V (vs. Cu/CuSO₄), a probabilidade de ocorrência de corrosão CA seria muito elevada.

Este critério esbarra em dois problemas: a resistividade do solo junto a falha é difícil de ser medida e a área da falha dificilmente é conhecida.

Além do critério discutido, outra maneira de verificar a possibilidade de ocorrência de corrosão CA, a partir de valores conhecidos de $E_{CA\text{ eficaz}}$, é estimar o valor de J_{CA} e adotar os critérios já discutidos para $J_{CA\text{ eficaz}}$. Por exemplo, para uma falha de 100 mm², solo de resistividade 1000 Ω.cm e $E_{CA\text{ eficaz}}$ igual a 10 V (vs. Cu/CuSO₄), pode-se estimar a densidade de corrente CA eficaz na falha segundo a **eq. 8** (NACE INTERNATIONAL TG327, 2007).

$$J_{CA\text{ eficaz}} = \frac{8 \cdot E_{CA\text{ eficaz}}}{\rho \cdot \pi \cdot d} = \frac{8 \cdot E_{CA\text{ eficaz}}}{\rho \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot A_{\text{defeito}}}{\pi}}} = \frac{8 \cdot 10}{1000 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot 100}{\pi}}} = 225 \text{ A/m}^2$$

Segundo o critério de $J_{CA\text{ eficaz}}$, a probabilidade de corrosão CA é elevada, pois $J_{CA\text{ eficaz}}$ é maior do que 100 A/m².

2.9.10 Frequência CA e probabilidade de corrosão CA

Há uma correlação inversa entre a corrosão CA e a frequência. Alguns autores não detectaram diferenças significativas na corrosão CA quando variavam a frequência de 16,67 Hz para 50 Hz (MCCOLLUM; AHLBORN, 1916 *apud* GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998; THOMPSON, 2004) em ensaios realizados com $J_{CA\text{ eficaz}}$ variando de 10 A/m² a 20 A/m² e J_{cc} de 0,2 A/m². No entanto, a grande maioria dos autores afirma que há influência e que quanto maior a frequência menor é a probabilidade de ocorrência da corrosão CA (FERNANDES; MEHENDALE; VENKATACHALAM, 1980; LALVANI; ZHANG, 1995; WAKELIN; GUMMOW; SEGALL, 1998; GOIDANICH; LAZZARI; ORMELESSE, 2010b). As bases teóricas da eletroquímica asseguram que a

taxa de corrosão é dependente da frequência e para menores frequências a corrosão é maior. A Figura 31 mostra um gráfico que relaciona a frequência da corrente CA eficaz com a taxa de corrosão para cupons de aço SAE 1018 imersos em meio de NaCl 3 % em massa.

Pelo gráfico mostrado na Figura 31, observa-se claramente que a taxa de corrosão diminui com o aumento da frequência CA e, para altas frequências, a taxa de corrosão parece tender a um valor constante.

Figura 31 - Variação da taxa de corrosão com aumento da frequência CA para aço SAE 1018 em meio de NaCl 3 % em massa.

FONTE: LALVANI; ZHANG, 1995.

Para entender o efeito da frequência na taxa de corrosão deve-se entender o comportamento da interfase metal/solo (ver Figura 22).

A dupla camada elétrica pode ser representada pela capacitância e resistência da dupla camada elétrica representadas por C_{dc} ($C_{dupla\ camada}$) e R_{dc}

($R_{dupla\ camada}$), respectivamente. Nesse circuito, há ainda a resistência elétrica de dispersão acrescida da resistência do eletrólito ($R_s + R_e$). O caminho da corrente CA nesse circuito depende da frequência e a taxa de corrosão é proporcional à intensidade da corrente que passa pelo resistor da dupla camada elétrica.

Para altas frequências, toda corrente CA circula pelo capacitor da dupla camada e a taxa de corrosão é mínima ou nula. Para médias frequências, parte da corrente CA circula pelo capacitor da dupla camada e parte da corrente CA circula pelo resistor da dupla camada. Para baixas frequências, a maior parte da corrente CA circula pelo resistor da dupla camada elétrica e a taxa de corrosão é elevada. A Figura 32 ilustra o caminho preferencial das correntes para altas, médias e baixas frequências.

Figura 32 - Caminho preferencial da corrente CA para altas, médias e baixas frequências (R_s – resistência elétrica de dispersão, R_e – resistência do solo, C_{dc} – capacitância da dupla camada elétrica e R_{dc} – resistência da dupla camada elétrica).

CAPÍTULO TERCEIRO

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho abrangeu quatro etapas bem definidas, cada qual com um objetivo específico, a saber:

- **Etapa um: comprovação experimental da ocorrência de corrosão CA e verificação dos principais parâmetros influenciadores:** nesta etapa, o objetivo foi comprovar a ocorrência da corrosão CA e verificar a influência dos principais parâmetros citados na literatura como influenciadores da corrosão CA;
- **Etapa dois: ensaios voltamétricos e verificação da variação de pH nas vizinhanças da interface metal/meio:** nesta etapa, foram realizados ensaios voltamétricos para verificação da ocorrência da corrosão CA em diferentes meios. Nessa etapa, estudos para verificar as variações de pH nas vizinhanças da interface metal/meio também foram conduzidos;
- **Etapa três: desenvolvimento de uma sonda para a obtenção da forma de onda do acoplamento dos potenciais CA e CC e ensaios em campo:** nessa etapa, o objetivo foi desenvolver um eletrodo de quase referência de Cu/CuSO₄ com base metálica de titânio. Isto foi feito devido à necessidade de uma solução tecnológica rápida. Assim, desenvolveu-se um dispositivo que pudesse indicar a probabilidade de ocorrência ou não de corrosão CA em campo. Este dispositivo foi denominado de “Sonda CA–Ti” e foi usada em campo;

- **Etapa quatro: modificação da “Sonda CA-Ti” por meio da substituição do eletrodo de quase referência por um eletrodo de referência:** nessa etapa, o objetivo foi desenvolver e validar um eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ com base de platina. A validação foi feita por meio de ensaios eletroquímicos (potencial de circuito aberto e curvas de polarização). A sonda com eletrodo de referência modificado foi chamado de “Sonda CA-Pt”.

Com o objetivo de tornar mais clara a compreensão deste trabalho, a metodologia adotada para cada uma das etapas será descrita separadamente.

3.1 Etapa um: comprovação experimental da ocorrência de corrosão CA e verificação dos parâmetros influenciadores

Para comprovação experimental da ocorrência de corrosão CA, bem como para verificar os principais parâmetros influenciadores desse tipo de corrosão, foram realizados ensaios de perda de massa.

Inicialmente, buscou-se encontrar um eletrólito que apresentasse uma resistividade típica dos solos naturais. Para simular solos naturais, foram preparadas soluções aquosas com diferentes concentrações de dois sais, quais sejam: cloreto de sódio P.A. (pureza analítica) e sulfato de sódio P.A. Em seguida, a resistividade destas soluções foi determinada usando um condutivímetro Marca Digimed, Modelo DM-3. Entre os sais utilizados, o sulfato de sódio apresentou maior reprodutibilidade em relação ao cloreto de sódio e, por isso, escolheu-se este como eletrólito para os ensaios de perda de massa. A Tabela 3 mostra a concentração e a respectiva resistividade das soluções aquosas de sulfato de sódio preparadas. As concentrações das soluções foram escolhidas tendo como base a resistividade típica dos solos naturais.

Tabela 3 - Resistividade de soluções aquosas de sulfato de sódio preparadas em laboratório.

Eletrólito	Concentração do eletrólito em porcentagem em massa (%)	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Na₂SO₄	0,0050	10.000
	0,0075	7.000
	0,010	5.000
	0,015	4.000
	0,03	2.000
	0,06	1.000
	0,15	500

Como corpos de prova, foram utilizados cilindros de aço-carbono ABNT 1020 de área aproximada de 5 cm². As massas iniciais dos corpos de prova foram determinadas usando uma balança analítica Marca Mettler Toledo, Modelo AB204-S com resolução de 0,1 mg. Para cada corpo de prova foram realizadas três medidas de massa e foi calculada a média das três medidas. As dimensões dos corpos de prova foram determinadas para o cálculo de sua área. Pelo fato desses serem cilíndricos, foram obtidas três medidas da altura e três medidas do diâmetro dos corpos de prova.

A perda de massa por corrosão (generalizada) é obtida por meio da diferença da massa inicial de um corpo de prova e a massa após o mesmo corpo de prova ter sido exposto ao meio, nas condições em estudo. A determinação da massa final do corpo de prova deve levar em consideração a solubilidade dos produtos de corrosão que se formam sobre a superfície do mesmo. Se tais produtos forem solúveis no meio em questão, uma simples lavagem do corpo de prova será suficiente antes da pesagem. Por outro lado, se os produtos de corrosão forem aderentes à superfície do corpo de prova, estes deverão ser retirados antes da

pesagem. O procedimento adotado para a remoção dos produtos de corrosão tomou por base a seguinte metodologia, a saber (ASTM G1, 2011):

- a) imersão do corpo de prova na solução de Clarke (a solução de Clarke é utilizada para retirada dos produtos de corrosão formados sobre o corpo de prova de aço-carbono (decapagem) e contém 20 g de trióxido de antimônio P.A., 50 g de cloreto estânico P.A. em 1 L de ácido clorídrico concentrado P.A.);
- b) lavagem do corpo de prova com água corrente;
- c) imersão do corpo de prova em álcool etílico;
- d) secagem com ar quente;
- e) pesagem do corpo de prova em balança analítica, Marca Mettler Toledo, Modelo AB204-S com resolução de 0,1 mg;
- f) nova imersão do corpo de prova na solução de Clarke, seguida das demais etapas (a, b, c, d, e) até a estabilização da massa. Uma estabilização da massa significa que todos os produtos de corrosão já foram removidos e, portanto, o processo de decapagem pode ser interrompido. O tempo total de imersão do corpo de prova na solução de Clarke foi de 174 s.

Para a determinação da massa final, os valores dos pares de pontos (tempo de decapagem, massa) foram locados num gráfico conforme ilustrado na Figura 33. Este procedimento leva a obtenção de duas retas: uma mais inclinada que corresponde à remoção dos produtos de corrosão e outra menos inclinada que corresponde ao ataque ao substrato. O ponto de interseção destas duas retas fornece o valor da massa final do corpo de prova.

Com os valores de massa inicial e massa final, calculou-se a perda de massa por unidade de área e a taxa de corrosão por meio da **eq. 10**.

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{m_i - m_f}{A_{cp} \cdot t \cdot D} \cdot 10^{-3} \quad (10)$$

onde:

Taxa de corrosão = expressa em mm/a

m_i = massa inicial em g

m_f = massa final em g

A_{cp} = área do corpo de prova em m²

t = tempo de ensaio (ano)

D = densidade do aço = 7,86 g/cm³

Figura 33 - Aspecto típico do gráfico obtido para a determinação da massa final de um corpo de prova submetido a ensaios de corrosão.
FONTE: adaptado de ASTM G1, 2001

Os ensaios foram conduzidos em uma cuba de vidro com capacidade de 2 L, provido de uma tampa, também de vidro, com aberturas para a inserção dos eletrodos (ver Figura 34). Para imposição da corrente CA, utilizou-se uma fonte de tensão alternada 3 kVA da *California Instruments* modelo 3001Xi (ver Figura 35). Conforme mencionado anteriormente, como eletrodo de trabalho foi utilizado

o aço-carbono ABNT 1020 de área aproximada de 5 cm² e, como contraeletrodo, foi utilizado um cilindro de aço inoxidável ABNT 304 de área aproximada de 35 cm².

Figura 34 - Cubo de vidro utilizada nos ensaios experimentais de bancada, mostrando o eletrodo de trabalho de aço-carbono ABNT 1020 e o contraeletrodo de aço inoxidável ABNT 304.

Figura 35 - Fonte de tensão alternada utilizada nos ensaios de perda de massa.

Para imposição da corrente CA em um corpo de prova de aço-carbono imerso em um eletrólito, seria necessária a introdução de um outro eletrodo no mesmo eletrólito (contraeletrodo), de preferência mais nobre, para fechar o circuito elétrico. A questão levantada foi: a conexão elétrica entre o corpo de prova de aço-carbono ABNT 1020 e o contraeletrodo poderia determinar a

corrosão galvânica no corpo de prova em estudo? Para verificar este problema e, no caso positivo, eliminar este efeito, foram montados cinco arranjos experimentais, cada qual com um objetivo específico, a saber (ver Figura 36):

Figura 36 – Configuração dos ensaios de perda de massa.

- **montagem a (circuito aberto):** determinar a taxa de corrosão do corpo de prova em circuito aberto;

- **montagem b (circuito galvânico):** determinar a taxa de corrosão do corpo de prova conectado eletricamente a um contraeletrodo de aço inoxidável ABNT 304. Esperava-se que a taxa de corrosão do corpo de prova fosse maior do que em circuito aberto, uma vez que a corrente galvânica (contínua) deveria circular pela conexão elétrica;
- **montagem c (circuito galvânico com capacitor de 25 μ F):** determinar a taxa de corrosão do corpo de prova conectado eletricamente a um contraeletrodo de aço inoxidável ABNT 304, acoplando um capacitor em série ao sistema. A função desse capacitor foi bloquear a corrente galvânica contínua que circulava entre o corpo de prova e o contraeletrodo. Esperava-se que a taxa de corrosão do corpo de prova fosse idêntica à taxa de corrosão do corpo de prova em circuito aberto, haja vista que a corrente galvânica do sistema deveria ser completamente bloqueada pela presença do capacitor;
- **montagem d (circuito CA na ausência de capacitor):** determinar a taxa de corrosão do corpo de prova com imposição da corrente CA, na presença da corrente galvânica circulante entre o corpo de prova e o contraeletrodo;
- **montagem e (circuito CA na presença de capacitor de 25 μ F):** determinar a taxa de corrosão do corpo de prova com imposição da corrente CA, sem corrente galvânica. A função do capacitor era bloquear a corrente galvânica contínua e deixar passar somente a corrente CA imposta.

Os ensaios foram realizados em triplicata e tiveram duração de sete dias. Como eletrólito foram utilizadas soluções de Na_2SO_4 a 0,005 % e 0,01 % em massa de resistividades iguais a 10.000 $\Omega\cdot\text{cm}$ e 5.000 $\Omega\cdot\text{cm}$, respectivamente, e pH igual a 4, temperatura ambiente de 25 °C e frequência CA de 60 Hz. Nos

ensaios com imposição de corrente CA, foi utilizada densidade de corrente de 50 A/m² em razão deste valor ter sido amplamente citado em trabalhos da literatura.

3.2 Etapa dois: ensaios voltamétricos e verificação da variação de pH nas vizinhanças da interface metal/meio

Para o levantamento das curvas de voltametria cíclica foi utilizado o equipamento Potenciostato/Galvanostato PAR 273A e uma célula eletroquímica composta de um eletrodo de trabalho de aço-carbono ABNT 1020 de área aproximada de 2 cm² e um contraeletrodo de cesto de platina com área aproximada de 54 cm². As medidas de potencial foram realizadas utilizando um eletrodo de quase referência de platina (EQR) de área aproximada igual a 0,5 cm² e os valores obtidos foram convertidos para o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). 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:

- soluções aquosas de Na₂SO₄ a 0,05 % em massa com valores de pH 4; 7; 12 e 14. A correção dos valores de pH das soluções aquosas de sulfato de sódio foram feitas ou com ácido sulfúrico P.A. (no caso das soluções de pH igual a 4) ou com hidróxido de sódio P.A. (no caso das soluções de pH iguais a 12 e 14);
- soluções aquosas de NaCl a 0,05 % em massa com valores de pH 4; 7; 12 e 14. A correção dos valores de pH das soluções aquosas de cloreto de sódio foram feitas ou com ácido clorídrico P.A. (no caso das soluções de pH igual a

4) ou com hidróxido de sódio P.A. (no caso das soluções de pH iguais a 12 e 14).

Para cada solução, as curvas foram levantadas, variando-se a velocidade de varredura. Infelizmente, não foi possível impor velocidades de varredura altas o suficiente para simular corrente CA 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 CA de campo. As velocidades de varredura adotadas foram: 1 mV/s ($2,8 \cdot 10^{-4}$ Hz), 20 mV/s ($5,6 \cdot 10^{-3}$ Hz), 200 mV/s ($5,6 \cdot 10^{-2}$ Hz) e 1000 mV/s ($2,8 \cdot 10^{-1}$ Hz). Para cada condição, foram levantadas três curvas.

Todos os voltamogramas foram iniciados no potencial catódico de - 1270 mV (vs. ECS) com varreduras para o potencial anódico de 530 mV (vs. ECS). A intenção foi provocar a ocorrência da reação de oxidação da água ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$), que tem caráter acidificante. O valor de 530 mV (vs. ECS), 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 530 mV (vs. ECS).

Para cada uma das condições, foram levantadas três curvas e para cada curva 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 em relação aos demais e, por isto, decidiu-se por descartá-lo. Após o levantamento das curvas, os corpos de

prova foram examinados visualmente, tendo sido feitos registros fotográficos dos corpos de prova, 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. Isto foi atribuído à ocorrência das reações envolvendo as espécies presentes na água ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ e $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$), que ora ocorriam num sentido ora em outro e, conseqüentemente, assumiam caráter ora alcalinizante ora acidificante.

Como na revisão bibliográfica foram citados critérios relacionados a ocorrência de corrosão CA decorrente da elevação excessiva do pH na interface metal/meio levando o sistema para o domínio do ferrato, ensaios de laboratório foram realizados tentando simular condições de dutos enterrados e catodicamente protegidos com interferência CA, buscando medir as variações de pH na interface metal/meio e comprovar ou não as afirmações da literatura.

O monitoramento de pH foi realizado utilizando um pHmetro da Metrohm modelo 780. As medidas foram feitas em sistemas abertos e em sistemas fechados, sem e com elevação prévia da pressão interna mediante purga de gás nitrogênio. Como corpo de prova foi utilizado uma chapa de aço-carbono ABNT 1020 com 10 cm² de área e, como contraeletrodo, foi utilizada um cilindro de titânio de área igual a 50 cm² de área. Um eletrodo de calomelano saturado foi utilizado como eletrodo de referência. O eletrodo de pH foi posicionado muito próximo à interface aço-carbono/eletrolito para o monitoramento das variações de pH. A Figura 37 mostra a célula eletroquímica utilizada nos ensaios. Cita-se

que a célula eletroquímica foi equipada com manômetro para medir a pressão interna da célula de ensaio.

Figura 37 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de monitoramento das variações de pH junto à interface aço-carbono/eletrolito.

Como eletrólito foi utilizado uma solução aquosa de Na_2SO_4 0,05 % em massa. As variações de pH foram registradas durante a primeira hora de ensaio. No sistema aberto e no sistema fechado sem elevação da pressão interna, foram estudadas três condições distintas, a saber:

- **Condição 1:** corpo de prova submetido somente à proteção catódica, com potencial da interface corpo de prova/eletrolito mais negativo do que o potencial de equilíbrio do ferro (ver Figura 38 – condição 1);
- **Condição 2:** corpo de prova submetido à proteção catódica e à corrente CA com potencial de pico da forma de onda posicionado entre o potencial de equilíbrio do ferro e o do oxigênio, porém acima do potencial de equilíbrio do hidrogênio (ver Figura 38 – condição 2);

- **Condição 3:** corpo de prova submetido à proteção catódica e corrente CA com potencial de pico posicionado acima do potencial de equilíbrio do oxigênio (ver Figura 38 – condição 3).

Figura 38 - Três condições estudadas nos ensaios de verificação das variações do pH da interface metal/eletrólito.

No sistema fechado com elevação da pressão, as variações de pH foram avaliadas em duas pressões distintas: 0,5 bar (cerca de 0,5 atm) e 2,0 bar (cerca de 2,0 atm) (pressões mínima e máxima reguladas pelo manômetro e suportadas

pela célula eletroquímica mostrada na Figura 37. Nesse sistema, foi estudada apenas a Condição 1.

3.3 Etapa três: desenvolvimento de uma sonda para obtenção da forma de onda do acoplamento dos potenciais CA e CC e ensaios em campo

As atividades dessa etapa estão relacionadas ao próprio desenvolvimento da sonda e, portanto, estão descritas no Quarto Capítulo – Resultados e Discussões. Apresentam-se aqui apenas os materiais e equipamentos utilizados, a saber:

- eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ tradicional (com base constituída de material cerâmico);
- “Sonda CA-Ti”, constituída de um eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ com sua base cerâmica substituída por uma base de titânio (denominado de eletrodo de quase referência), além de um dispositivo de chaveamento eletrônico;
- osciloscópio digital portátil marca Fluke modelo 287.

3.4 Etapa quatro: modificação da “Sonda CA-Ti”

Os ensaios realizados em laboratório mostraram que as medidas realizadas com eletrodo de quase referência de Cu/CuSO₄ com base metálica de titânio apresentavam diferenças em relação às medidas feitas com eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ tradicional com ponta cerâmica, sendo estas diferenças dependentes do meio de exposição. Assim sendo, tentou-se substituir a base metálica de titânio por outro metal. Foram considerados o aço inoxidável ABNT 304, o cobre e a platina. Os melhores resultados foram obtidos com a platina.

Por questões de custo e benefício, utilizaram-se fios de platina ao invés de placas de platina.

Vários ensaios foram realizados para validar o eletrodo de referência com ponta de platina, os quais estão descritos nos itens 3.4.1 a 3.4.3.

3.4.1 Medição de potencial de circuito aberto

Ensaio foram realizados utilizando três eletrodos de referência: um eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ com ponta cerâmica, um eletrodo de referência permanente de Cu/CuSO₄ com base de platina (Cu/CuSO₄ – Pt) e um eletrodo de referência de calomelano saturado. Os ensaios consistiram em medir o potencial de circuito aberto de cada um dos eletrodos de Cu/CuSO₄ mencionados em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado, variando-se o eletrólito. As medidas foram realizadas utilizando-se um voltímetro Fluke modelo 287 de impedância interna igual a $10^6 \Omega$.

A Figura 39 mostra o arranjo experimental usado para medição do potencial de circuito aberto.

Os ensaios foram conduzidos em três eletrólitos distintos, a saber:

- solução aquosa de CuSO₄ P.A. saturado de pH = 0 (acidificação realizada como solução de H₂SO₄ 50 % em massa);
- solução de Na₂SO₄ 0,5 % em massa de pH = 0 (acidificação realizada como solução de H₂SO₄ 50 % em massa);
- solução de NaCl 0,5 % em massa de pH = 0 (acidificação realizada como solução de HCl 50 % em massa).

Figura 39 – Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado para medição do potencial de circuito aberto, com o objetivo de comparar o eletrodo desenvolvido de Cu/CuSO₄ – Pt com o eletrodo de Cu/CuSO₄ com base cerâmica.

3.4.2 Levantamento de curvas de polarização do aço-carbono

Curvas de polarização foram levantadas utilizando como eletrodo de trabalho o aço-carbono ABNT 1020 de área igual a 2 cm² e, como contraeletrodo, um cesto de platina de área igual a 35 cm². Dois tipos de eletrodos de referência foram utilizados, a saber: um eletrodo de Cu/CuSO₄ com base cerâmica e um eletrodo de Cu/CuSO₄ com base de platina. O objetivo foi verificar se a resposta obtida com o eletrodo desenvolvido (Cu/CuSO₄ - Pt) era igual ao eletrodo tradicional (Cu/CuSO₄ com base cerâmica).

As curvas de polarização foram levantadas em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,5 % em massa de pH = 0, tendo sido utilizado um Potenciostato/Galvanostato da *Princeton Applied Research* mod. 2273.

Foram levantadas três curvas de polarização anódicas e três curvas de polarização catódicas, utilizando-se cada um dos eletrodos de referência citados

e todas as curvas foram iniciadas após estabilização do potencial de circuito aberto.

3.4.3 Estudo da influência das dimensões do fio de platina do eletrodo de referência desenvolvido

Foram realizados ensaios com o objetivo de verificar se as dimensões do fio de platina influenciavam ou não as leituras de potencial. Isto foi feito porque, no caso dos eletrodos de referência tradicionais usados com ponte salina, a literatura relata que a geometria influencia o potencial de junção entre os dois líquidos, ou seja, o potencial de junção entre o eletrólito dentro da ponte salina e o eletrólito de trabalho (GREEF *et al.*, 2002).

Para isto, utilizaram-se dois cilindros graduados. Um deles foi preenchido com solução de CuSO_4 saturado de $\text{pH} = 0$ que é a solução utilizada no interior dos eletrodos de referência de Cu/CuSO_4 . No outro cilindro, foram utilizadas solução de NaCl a 0,5 % em massa, a diferentes pHs, a saber:

- $\text{pH} = 1,5$, obtida com adição de solução de HCl 18 % em volume;
- $\text{pH} = 3,2$, obtida com adição de solução de HCl 18 % em volume;
- $\text{pH} = 6,6$, condição natural da solução de ensaio;
- $\text{pH} = 9,4$, obtida com adição de solução de NaOH 50 % em massa;
- $\text{pH} = 12,5$, obtida com adição de solução de NaOH 50 % em massa.

A ideia de variar o pH foi de verificar, nesta série de experimentos, também a influência do pH do meio. Nos dois cilindros, foram colocados eletrodos de referência de calomelano saturado e um fio de platina foi utilizado para conectar eletricamente as duas soluções. A Figura 40 mostra o arranjo experimental utilizado nestes ensaios.

Figura 40 - Arranjo experimental utilizado para medir a diferença de potencial dos dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando ponte metálica de platina.

A diferença de potencial entre os dois eletrodos de calomelano (ΔE) foi medida variando-se a altura h do fio de Pt imersa nas duas soluções, utilizando um voltímetro da Fluke modelo 287 de impedância interna de $10^6 \Omega$ e um Potenciostato/Galvanostato Princeton Applied Research modelo 2273 com impedância interna de $10^9 \Omega$.

CAPÍTULO QUARTO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, decidiu-se comprovar experimentalmente em laboratório a ocorrência de corrosão CA. Este estudo inicial permitiu conhecer o problema e verificar a influência dos principais parâmetros citados na literatura como influenciadores da corrosão CA.

Como na literatura foram localizados voltamogramas feitos apenas em solução aquosa de NaOH, resolveu-se obter voltamogramas em outros meios.

Um dos objetivos do trabalho era desenvolver uma metodologia para avaliação da corrosão CA e, como o estudo requeria uma solução tecnológica rápida, iniciou-se uma etapa de desenvolvimento de uma sonda denominada “Sonda CA-Ti” que pudesse indicar a probabilidade de ocorrência ou não de corrosão CA em campo. Assim, a etapa seguinte foi desenvolver a referida sonda que envolvia três necessidades básicas, a saber:

- evitar o transporte de íons Cu^{2+} do interior do eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ para o exterior, garantindo a sua funcionalidade;
- determinar os parâmetros considerados como fundamentais para avaliar a corrosão CA.

Para resolver estas questões, a “Sonda CA-Ti” foi concebida com quatro cupons de aço-carbono ABNT 1020, um dispositivo de chaveamento eletrônico e um eletrodo de Cu/CuSO₄ com base metálica de titânio. Com esta configuração o eletrodo passou a ter característica de um eletrodo de quase referência. A última etapa e de maior complexidade objetivou a substituição do eletrodo de

quase referência da “Sonda CA-Ti” por um eletrodo de referência permanente e robusto. O dispositivo assim desenvolvido foi denominado de “Sonda CA-Pt”.

Posto isso, serão apresentados os resultados obtidos nas quatro diferentes etapas que constituem a parte experimental do presente trabalho.

4.1 Etapa um: comprovação experimental da ocorrência de corrosão CA e verificação dos principais parâmetros influenciadores

Conforme mostrado anteriormente na revisão bibliográfica, são inúmeros os parâmetros que influenciam o processo de corrosão CA, entre eles: densidade de corrente CA, resistividade do meio, frequência CA e pH. Para confirmar estes fatos, ensaios de perda de massa foram conduzidos para comprovar experimentalmente a influência de cada um dos parâmetros na corrosão CA.

Inicialmente, buscou-se verificar se a imposição da corrente CA em um corpo de prova de aço-carbono ABNT 1020, imerso em um eletrólito de resistividade conhecida, acarretava aumento da taxa de corrosão quando comparada às taxas de corrosão do corpo de prova sem imposição de corrente CA. Para isto, conceberam-se arranjos experimentais, os quais já foram esquematicamente mostrados na Figura 36. A Tabela 4 mostra os resultados dos ensaios realizados.

Com base nos resultados mostrados na Tabela 4, as seguintes conclusões podem ser obtidas:

- a corrente galvânica contribui muito para o aumento da taxa de corrosão do corpo de prova, pois foi obtido um incremento de 0,36 mm/a, quando comparado à taxa de corrosão do corpo de prova em circuito aberto;

Tabela 4 - Resultados dos ensaios conduzidos com os cinco arranjos experimentais.

Condições	Condições experimentais		Taxa de corrosão (mm/a)	Incremento* (mm/a)
Meio = Na ₂ SO ₄ T = 25 °C pH _{inicial} = 4,0 ρ = 10.000 Ω.cm f = 60 Hz	Circuito aberto (Montagem a)		0,20	---
	Circuito galvânico (Montagem b)		0,56	0,36
	Circuito galvânico com capacitor (Montagem c)		0,20	---
	50 A/m ² de corrente CA sem capacitor (Montagem d)		0,75	0,19
	50 A/m ² de corrente CA com capacitor (Montagem e)		0,39	0,19

* Incremento (circuito galvânico) = Taxa de corrosão (circuito galvânico) – Taxa de corrosão (circuito aberto)

Incremento (50 A/m² sem capacitor) = Taxa de corrosão (50 A/m² CA sem capacitor) – Taxa de corrosão (circuito galvânico)

Incremento (50 A/m² com capacitor) = Taxa de corrosão (50 A/m² CA com capacitor) – Taxa de corrosão (circuito aberto)

- o capacitor eletrolítico bloqueou por completo a corrente galvânica circulante, visto que as taxas de corrosão do corpo de prova em circuito aberto (montagem a) e em circuito galvânico com capacitor (montagem c) foram idênticas e iguais a 0,20 mm/a. Esclarece-se que o capacitor foi utilizado justamente para bloquear a corrente galvânica contínua circulante entre o corpo de prova de aço-carbono e o contraeletrodo de aço inoxidável;
- os incrementos para os ensaios realizados com 50 A/m² de corrente CA, com e sem capacitor, foram idênticas e iguais a 0,19 mm/a, comprovando o bloqueio da corrente galvânica com a utilização do capacitor;
- a imposição de corrente CA de densidade igual a 50 A/m² determina um aumento considerável na taxa de corrosão do aço-carbono no meio em estudo: a taxa de corrosão praticamente dobrou.

Assim, decidiu-se que todos os ensaios posteriores seriam realizados com capacitor a fim de se eliminar a influência da corrente galvânica na taxa de corrosão do corpo de prova.

Comprovada a influência deletéria da corrente CA na taxa de corrosão do aço-carbono, os próximos ensaios tiveram o objetivo de verificar como a densidade de corrente CA, resistividade do eletrólito e a frequência CA influenciam no processo de corrosão CA. Para isto, foram estudadas duas condições distintas, a saber:

- **corpos de prova de aço-carbono ABNT 1020 imersos em solução aquosa de Na₂SO₄ de resistividade igual a 5.000 Ω.cm e pH igual a 4:** os ensaios foram conduzidos em potencial de circuito aberto e impondo densidades de corrente CA eficaz de 20 A/m², 50 A/m² e 100 A/m². Tais valores de densidade

de corrente tiveram como base os critérios propostos pela literatura, conforme descrito na revisão bibliográfica;

- **corpos de prova de aço-carbono ABNT 1020 imersos em solução aquosa de sulfato de sódio de resistividade igual a 10.000 Ω .cm e pH igual a 4:**

os ensaios foram conduzidos em potencial de circuito aberto e impondo densidades de corrente CA eficaz de 20 A/m², 50 A/m² e 100 A/m².

Os ensaios foram conduzidos em laboratório com temperatura controlada e mantida a 25 °C e a corrente CA imposta foi de 60 Hz. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos.

Conforme verificado na Tabela 5, foram obtidas maiores taxas de corrosão para as maiores densidades de corrente CA eficaz e no meio menos resistivo. Estes resultados estão de acordo com a literatura que diz que a taxa de corrosão aumenta com o aumento da densidade de corrente CA eficaz (J_{CA} eficaz). Adicionalmente, já é bem conhecido o fato de que a corrosão é sempre menor em solos de alta resistividade (FREIMAN; YUNOVICH, 1991).

Buscou-se também verificar a influência da frequência CA na taxa de corrosão CA. Para isto, foram conduzidos ensaios variando-se a frequência CA de 30 Hz a 180 Hz, mantendo-se a densidade de corrente CA eficaz em 100 A/m², a temperatura em 25 °C. Como eletrólito foi utilizada uma solução aquosa de sulfato de sódio de resistividade 5.000 Ω .cm e pH igual a 4. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos.

Pelos resultados mostrados na Tabela 6, verifica-se que quanto maior a frequência da corrente CA menor é a taxa de corrosão do corpo de prova, fato também em concordância com a literatura (FERNANDES; MEHENDALE; VENKATACHALAM, 1980; GOIDANICH; LAZZARI; ORMELLESE, 2010b). Na

revisão, foi citado que há autores que afirmam que não há variação significativa da corrosão quando se varia a frequência CA de 16,67 Hz a 50 Hz.

Neste trabalho, detectou-se um aumento de cerca de 30 % quando se variou a frequência de 30 Hz para 60 Hz, contrariando os resultados citados na literatura (MCCOLLUM; AHLBORN, 1916 *apud* GOMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998; THOMPSON, 2014). A seguir serão apontadas as razões que explicam estes resultados.

A primeira explicação decorre da irreversibilidade da reação de corrosão do ferro. Em baixas frequências de corrente CA, o tempo do ciclo anódico para o transporte dos íons Fe^{2+} formados para o seio da solução é elevado, de modo que quando se inicia o ciclo catódico a disponibilidade dos íons Fe^{2+} para deposição é baixa.

A segunda razão está relacionada à existência da dupla camada elétrica, a qual, conforme já visto na revisão bibliográfica, é composta por um capacitor e um resistor em paralelo. Para altas frequências, o capacitor da dupla camada elétrica (C_{dc}) é curto circuitado e a corrente circulante no resistor da dupla camada (R_{dc}) é nula. Portanto, altas frequências de corrente CA não devem afetar a taxa de corrosão CA. Médias frequências de corrente CA afetam moderadamente a taxa de corrosão CA, pois parte da corrente CA circulante é dirigida para o capacitor da dupla camada (C_{dc}) e parte da corrente alternada é dirigida para o resistor da dupla camada (R_{dc}). Baixas frequências de corrente CA afetam muito a taxa de corrosão CA, visto que a totalidade da corrente CA circulante no sistema é dirigida para o resistor da dupla camada.

Tabela 5 - Efeito da resistividade e da densidade de corrente CA eficaz na taxa de corrosão CA

Condições	Resistividade (Ω.cm)	Densidade de corrente alternada (A/m²)			
		Circuito aberto	20	50	100
T = 25 °C pH = 4,0 f = 60 Hz	5.000
Taxa de corrosão (mm/a)		0,22	0,26	0,39	0,67
T = 25 °C pH = 4,0 f = 60 Hz	10.000
Taxa de corrosão (mm/a)		0,20	0,25	0,32	0,54

Tabela 6 - Efeito da frequência da corrente alternada na taxa de corrosão CA

Condições	Circuito aberto	Frequência da corrente CA (Hz)			
		30	60	120	180
T = 25 °C pH = 4,0 J_{CA} = 100 A/m² ρ = 5.000 Ω.cm
Taxa de corrosão (mm/a)	0,22	0,83	0,67	0,54	0,47
T = 25°C pH = 4,0 J_{CA} = 100 A/m² ρ = 10.000 Ω.cm
Taxa de corrosão (mm/a)	0,20	0,74	0,54	0,51	0,43

Finalmente, buscou-se correlacionar a corrosão CA com o pH do eletrólito. Para isto foram conduzidos ensaios em meio de sulfato de sódio de resistividade 5.000 Ω .cm e 10.000 Ω .cm de pH igual a 4 e 10 em duas condições distintas: sem corrente CA (potencial de circuito aberto) e com 100 A/m² de densidade de corrente CA eficaz, na frequência de 60 Hz. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos. Verifica-se que foram obtidas maiores taxas de corrosão para meios mais ácidos. Os resultados obtidos apesar de já serem esperados, visto que, em geral, os meios ácidos são mais agressivos ao aço-carbono do que os meios alcalinos, nada se localizou na literatura relacionando a intensidade da corrosão CA com a variação de pH.

Na prática os meios ácidos ou ligeiramente ácidos podem ocorrer em travessias de dutos por rios de alta movimentação. Nesse caso, a alcalinização junto ao duto é restringida pela circulação da água.

4.2 Etapa dois: ensaios voltamétricos e verificação da variação de pH nas vizinhanças da interface metal/meio

Como na literatura foram localizados voltamogramas obtidos apenas em solução aquosa de NaOH, resolveu-se levantar curvas em diferentes meios, diferentes valores de pH e velocidades de varredura. Assim, foram realizadas ensaios de voltametria cíclica em solução de sulfato de sódio e cloreto de sódio, variando-se a velocidade de varredura e o pH do meio. Infelizmente não foi possível obter voltamogramas com velocidades de varredura correspondentes a ciclos de 60 Hz que, no Brasil, é a frequência comumente encontrada nas correntes de interferência CA em dutos enterrados.

Além disto, ensaios de monitoramento de pH foram feitos nas vizinhanças da interface metal/meio para verificar experimentalmente se há condições do pH alcançar valores tão elevados quanto aqueles que levam o sistema ao domínio do ferrato.

4.2.1 Voltamogramas em solução de sulfato de sódio

A Figura 41 e a Figura 42 mostram os voltamogramas obtidos para o aço-carbono em solução de Na_2SO_4 a 0,05 % em massa de pH igual a 4 e 7, respectivamente. Para cada condição foram levantados três voltamogramas com cinco ciclos cada. O comportamento das três curvas foi muito similar, de modo que somente uma delas será mostrada para cada condição.

Para ambos os pHs, verifica-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.

Observando o aspecto dos corpos de prova mostrados na Figura 41 e na Figura 42, 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 corpos de prova correspondentes às velocidades menores apresentaram-se escurecidos com nítida formação de óxidos superficiais, enquanto os correspondentes às velocidades maiores apresentaram-se foscos e com leve escurecimento somente os ensaiados em pH=7. Estas alterações são decorrentes da corrosão do ferro durante o ciclo anódico com formação de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Tabela 7 - Efeito do pH do meio na taxa de corrosão CA

Condições	pH = 4		pH = 10	
	Circuito aberto	100 A/m ²	Circuito aberto	100 A/m ²
T = 25 °C f = 60 Hz ρ = 5.000 Ω.cm
Taxa de corrosão (mm/a)	0,22	0,67	0,16	0,29
T = 25°C f = 60 Hz ρ = 10.000 Ω.cm
Taxa de corrosão (mm/a)	0,20	0,54	0,15	0,26

Figura 41 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na_2SO_4 0,05 % em massa de pH igual a 4, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.²⁵

²⁵ Os números não são inteiros devido à conversão do valor do potencial medido em relação ao EQR para valores em relação ao ECS.

Figura 42 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em Na₂SO₄ 0,05 % em massa de pH igual a 7, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.

Alterações também foram verificadas nas soluções que apresentaram amarelamento, mais acentuado para a solução de pH=7, indicando a presença de íons férricos, originados durante a varredura anódica, pela oxidação dos íons ferrosos 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, porque neste pH uma pequena quantidade de íons férricos já é suficiente para atingir o limite de solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{ps} = 3,8 \cdot 10^{-38}$);
- **para pH 4:** devido ao menor valor de pH, uma concentração maior de íons férricos é necessária para alcançar o limite de solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Para as frequências elevadas, a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é dificultada em razão da baixa disponibilidade de íons Fe^{3+} . Para frequências mais baixas, a quantidade de íons Fe^{3+} disponível é maior ocorrendo a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Esses resultados confirmam que, para meios ácidos e neutros, a corrosão CA é decorrente da irreversibilidade da reação $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$, pois não se notou nenhuma tendência à passivação no ciclo anódico. Cita-se que não foi encontrada na literatura relacionada com corrosão CA nenhum ensaio comprobatório dessa afirmação. Apesar de haver citações de que a corrosão é decorrente da irreversibilidade da reação do ferro (MACCOLLUM; AHLBORN, 1916 *apud* GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1998) nada foi encontrado que relacionasse essa irreversibilidade à condição ácida ou neutra. Foi encontrada uma única citação (CARPENTIER; GREGOOR; POURBAIX, 2003) que afirma que a corrosão CA é severa quando oscilações de potencial ocorrem entre os domínios da corrosão e imunidade.

Para a solução de Na_2SO_4 de 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 (Figura 43 e Figura 44). Para entender esta variabilidade, foram feitas inúmeras repetições, chegando-se a seguinte conclusão: o perfil dos voltamogramas e o aspecto dos corpos de prova após o levantamento dos voltamogramas eram altamente dependentes da condição superficial do corpo de prova de aço-carbono, antes do início dos ensaios. Quando antes do início do levantamento das curvas, os corpos de prova não apresentavam nenhuma imperfeição ao serem observados com aumento de 40 vezes, pouca alteração (ligeiro fosqueamento) era verificada na superfície do aço após o ensaio, para todas as velocidades de varredura (Figura 43). Nesse caso, os voltamogramas apresentavam o seguinte perfil: um pico anódico seguida de diminuição da corrente (típico de passivação) que assumia valores tanto mais baixos quanto menor a velocidade de varredura. Além disto, notava-se alargamento dos picos com o aumento da velocidade de varredura.

Comparando os voltamogramas obtidos com 1 mV/s e 20 mV/s com aquele apresentado na Figura 23 da revisão bibliográfica (o qual foi levantado em solução 0,1 mol/L de NaOH, pH = 13, e com velocidade de varredura 10 mV/s), verifica-se que os três apresentam o mesmo comportamento. Portanto a explicação dos picos é a mesma, ou seja, o pico anódico é atribuído à formação da camada passiva constituída de Fe_3O_4 . Esta camada é reduzida a Fe^{2+} na varredura catódica. Como o meio é alcalino, o Fe^{2+} formado precipita-se na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formando uma camada porosa (*rust layer*) na superfície do metal (PRCI, 2013).

Figura 43 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na₂SO₄ 0,05 % em massa de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria. Nestes ensaios, os corpos de prova estavam perfeitamente polidos sem nenhum defeito superficial, antes do início dos ensaios.

Figura 44 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na_2SO_4 0,05 % em massa de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria. Nestes ensaios, os corpos de prova apresentavam defeitos superficiais, especialmente pequenos pites de corrosão, não removida durante o preparo de superfície.

Quando, antes do início do levantamento das curvas, os corpos de prova apresentavam imperfeições superficiais, especialmente pites de corrosão oriundos de ensaios anteriores²⁶, notava-se 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 44, qual seja: para a velocidade de varredura de 1 mV/s, um pico anódico pouco definido e, para as demais velocidades de varredura, aumento contínuo da corrente no ciclo anódico. Cabe citar que os corpos de prova mostrados na Figura 44 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 corpos de prova 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, quando isenta de defeitos, apresenta um comportamento semelhante ao descrito na literatura para o sistema aço-carbono/NaOH (PRCI, 2013). Na presença de defeitos como pites de corrosão, ocorre ativação dos pites para baixas velocidades de varredura.

Portanto, o mecanismo de corrosão CA proposto na literatura nos casos em que ocorre alcalinização não pode ser generalizado, aplicando-se tão somente para as condições em que é possível a passivação no ciclo anódico.

²⁶ Os corpos de prova usados em um ensaio eram reutilizados em outro após lixamento.

A Figura 45, ainda em sulfato de sódio, mostra os voltamogramas obtidos em pH igual a 14. Cabe chamar a atenção que com pH 14, a reprodutibilidade foi muito maior, não tendo sido observada diferença de comportamento entre corpos de prova sem e com defeitos superficiais. Observando esta Figura, verifica-se que para todas as velocidades de varredura, obteve-se comportamento típico de passivação com pico tanto maior e mais largo quanto maior a velocidade de varredura. No entanto, ao observar visualmente a superfície dos corpos de prova durante o levantamento das curvas verificou-se que, no ciclo anódico, os corpos de prova assumiam uma coloração amarelada (típica de formação de íons férricos) que desaparecia no ciclo catódico, sendo isso 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 corpos de prova.

Ao final do ensaio, não se percebia alteração do aspecto da superfície dos corpos de prova, não se podendo afirmar se os ciclos de formação/destruição do filme amarelo determinavam a corrosão do corpo de prova (perda de massa). Para isto, seria necessária a realização de ensaios de longa duração.

Carpentiers, Gregoor e Pourbaix (2003) realizaram ensaios em solução de NaOH 40 g/L com pH = 14, aplicando J_{cc} de 54 A/m². Após uma semana verificaram que o corpo de prova estava coberto por um fino filme marrom escuro indicando leve corrosão generalizada.

Figura 45 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na_2SO_4 0,05 % em massa de pH igual a 14, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.

4.2.2 Voltamogramas em solução de cloreto de sódio

A Figura 46 e a Figura 47 mostram os resultados de voltametria cíclica do aço-carbono em solução de NaCl a 0,05 % em massa de pH igual a 4 e 7. 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 corpos de prova para menores velocidades de varredura. A explicação para este comportamento é o mesmo apresentado para o caso do sulfato de sódio.

Figura 46 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de NaCl 0,05 % em massa de pH igual a 4, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.

Figura 47 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de NaCl 0,05 % em massa de pH igual a 7, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.

A Figura 48 mostra os voltamogramas obtidos em cloreto de sódio de 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 corpos de prova polidos sem defeitos superficiais e corpos de prova 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 corpos de prova, 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. A explicação para este comportamento é a mesma dada para o caso da solução de sulfato de sódio com corpos de prova com defeitos superficiais. A diferença é que, na presença de cloreto, não há condições para a passivação do aço durante a varredura anódica, ou seja, não há condições de formação de uma camada de óxidos compactos e aderentes. Sendo assim, qualquer que seja o acabamento superficial do corpo de prova, a oscilação de potencial entre o estado imune e passivo, determinará a quebra da camada passiva e corrosão do aço. Na realidade, sem a oscilação de potencial em meio alcalino contendo cloreto, o aço não se passsiva, conforme pode ser visto na Figura 48 que mostra corpos de prova de aço-carbono em solução aquosa de NaCl 0,05 % de pH = 12.

Figura 48 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de NaCl 0,05 % em massa de pH igual a 12, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.

A Figura 49 mostra 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 corpo de prova 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 (mais estreitos) para o caso do sulfato de sódio.

Fazendo uma analogia à passivação do aço inoxidável, 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.

Figura 49 - Voltamogramas obtidos para o aço-carbono ABNT 1020 em solução de NaCl 0,05 % em massa de pH igual a 14, em diferentes velocidades de varredura e fotografias dos corpos de prova após o término dos ensaios de voltametria.

Com base nos voltamogramas apresentados, pode-se dizer que a oscilação entre o estado passivo e imune nem sempre leva o sistema à corrosão segundo o mecanismo descrito na literatura, qual seja, passivação no ciclo anódico e formação de camada porosa no ciclo catódico (BÜCHLER; SCHÖNEICH, 2009; PRCI, 2013). Quando há defeitos na superfície do aço ou quando há cloretos no meio, muito provavelmente, a passivação no ciclo anódico não será perfeita ou nem ocorrerá e o mecanismo de corrosão CA do aço não será o mecanismo proposto por Büchler e Schöneich (2009). Se esta afirmação for verdadeira, para altos valores de interferência de corrente CA, a adoção de proteção catódica com baixas correntes CC (Figura 28 de probabilidade de ocorrência de corrosão) não será segura, devendo o sistema ser levado para o domínio de imunidade do diagrama de Pourbaix.

4.2.3 Variações de pH em circuito aberto e fechado

A Figura 50 e a Figura 51 mostram os resultados das variações de pH em sistemas aberto e totalmente fechado, respectivamente.

Observando a Figura 50 e a Figura 51, verifica-se que para sistemas abertos, o pH da vizinhança da interface metal/eletrólito alcança valores de pH muito mais elevados em relação aos sistemas fechados. Além disto, a imposição de elevados níveis de corrente CA acarreta um aumento mais moderado do pH do meio quando comparado ao sistema somente com proteção catódica, ou seja, na presença de corrente CA a alcalinização é menos acentuada.

Figura 50 - Variações do pH junto a interface metal/eletrólito em meio de Na₂SO₄ a 0,05 % em massa em sistema aberto.

Esses resultados mostram que o mecanismo de corrosão pelo ferrato, proposto pela literatura (NIELSEN, 2005; NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007) não procede. Se este mecanismo fosse correto, a aplicação de somente proteção catódica em dutos enterrados levaria a interface metal/solo para o domínio do ferrato com muito mais facilidade do que os sistemas com interferência de corrente CA, já que a imposição de corrente CA restringiu o aumento de pH. Quando o potencial de pico da forma de onda do potencial CA ultrapassou o potencial de equilíbrio do oxigênio (Condição 3), a alcalinização foi ainda mais restringida.

Figura 51 - Variações do pH junto a interface metal/eletrólito em meio de Na₂SO₄ a 0,05 % em massa em sistema fechado ao ambiente atmosférico.

No sistema fechado, a alcalinização foi muito mais restrita. Isto ocorreu porque a reação catódica do hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) foi restringida pelo aumento gradativo da pressão parcial do gás hidrogênio formado na célula. Como o sistema era fechado, o gás hidrogênio foi se acumulando na célula até o estabelecimento de um estado de equilíbrio da referida reação. A partir deste ponto, o pH assumiu um valor praticamente constante.

Na Condição 3, novamente o pH de equilíbrio foi menor, decorrente da ocorrência da reação de formação de gás oxigênio ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$), que tem caráter acidificante.

Nos sistemas reais, em que se têm dutos enterrados protegidos catodicamente com interferência de corrente CA, deve prevalecer uma condição intermediária quando comparado aos sistemas aberto e fechado. Isto porque, sendo enterrados a cerca de dois metros de profundidade, os dutos estão submetidos a pressão atmosférica (1,0 atm) acrescida da pressão da coluna de solo acima do duto. Para tentar reproduzir esta condição (intermediária), foram realizados ensaios em células pressurizadas com gás nitrogênio a 1,5 atm e a 3,0 atm. Estas pressões foram adotadas porque técnicos de empresas que operam dutos declararam que são estas as pressões a que dutos enterrados a dois metros de profundidade estão sujeitos. A Figura 52 e a Figura 53 mostram os gráficos das variações de pH do sistema fechado, com pressões internas fixadas em 1,5 atm e em 3,0 atm, com potencial de proteção catódica fixado em -1,0 V (vs. ECS)²⁷.

Conforme mostrado na Figura 52 e na Figura 53, em sistemas fechados com elevação da pressão interna, o pH nas vizinhanças da interface metal/meio varia sem alcançar valores tão elevados como os encontrados no sistema aberto, porém alcança valores maiores do que o sistema fechado em que as pressões internas alcançadas durante o ensaio certamente são muito maiores do que as pressões adotadas.

²⁷ Foram realizados ensaios somente na Condição 1 por ser a que determina o maior nível de alcalinização.

Figura 52 - Variações do pH da interfase metal/eletrólito em meio de Na_2SO_4 a 0,05 % em massa. Sistema com pressão interna fixada em 1,5 atm e potencial de proteção catódica de -1,0 V, ECS

Figura 53 - Variações do pH da interfase metal/eletrólito em meio de Na_2SO_4 a 0,05 % em massa. Sistema com pressão interna fixada em 3,0 atm e potencial de proteção catódica de -1,0 V, ECS.

Pelos valores de pH medidos, parece pouco provável que nas vizinhanças da interface metal/solo de um duto catodicamente protegido e com interferência

de corrente CA se alcancem valores de pH que levem o sistema no domínio do ferrato. Além disto, fica bem claro que quanto maior o valor da corrente CA de interferência, menor ainda é esta probabilidade do aumento excessivo de pH, podendo-se afirmar que é mais provável alcançar o domínio do ferrato na condição apenas com proteção catódica sem interferência de corrente CA.

Finalmente, pode-se inferir que nas vizinhanças de falhas de dutos enterrados; catodicamente protegidos e sob interferência de corrente CA, a condição de oscilação de potencial entre os estados imune e passivo é a mais provável.

Cita-se ainda que nos casos práticos relatados na literatura não foi localizado valores de pH = 14 junto às falhas de revestimento.

4.2.4 Discussão dos ensaios voltamétricos, escolha de um critério robusto e desenvolvimento de metodologia de medição

Os resultados obtidos mostram que, para meios ácidos e neutros, as flutuações de potencial entre os estados ativo/imune determinam a corrosão do aço-carbono decorrente da irreversibilidade da reação de corrosão do ferro.

Já quando estas oscilações ocorrem entre os domínios passivo/imune, a corrosão CA apresentará diferentes mecanismos. Para meios sem cloretos e aço sem defeito superficial, a corrosão CA ocorrerá decorrente da formação alternada de camada passiva e camada porosa, conforme estabelecido na literatura (BÜCHLER; SCHMUKI; BÖHNI, 1997; NIELSEN; COHN, 2000; NIELSEN, 2005; PRCI, 2013). Para meios com cloreto e metais com defeitos

superficiais, a corrosão CA ocorrerá decorrente da impossibilidade de passivação²⁸.

Na prática, é pouco provável que as oscilações entre os estados passivo/domínio do ferrato/imune levem a corrosão CA a níveis significativos por duas razões:

- em pH tão elevado, a corrosão é incipiente (CARPENTIER; GREGOOR; POURBAIX, 2003);
- em condições práticas, a probabilidade de se alcançar valores tão elevados de pH é maior em sistemas com proteção catódica, sem interferência de corrente CA.

Conforme relatado no Capítulo Segundo, são inúmeros os critérios propostos pela literatura para prever a probabilidade de corrosão CA em dutos enterrados. Além disto, a grande maioria destes critérios é baseada em densidade de corrente CA eficaz, o que é uma incoerência, visto que qualquer probabilidade de ocorrência de corrosão deve ser feita com base em parâmetros termodinâmicos. O próprio relatório do PRCI (2013), cujo objetivo era identificação do critério mais apropriado para mitigar a corrosão CA, propôs um critério tendo como base as densidades de corrente CC e CA eficaz. Neste relatório, é citado que a técnica da medida do potencial *off* utilizado na prática (item 2.1.2) não se aplica quando se tem altos e moderados níveis de interferência tanto de corrente CA como de corrente CC.

²⁸ A passivação é decorrente da formação de uma camada compacta e aderente de produtos de corrosão insolúveis (normalmente de óxidos/hidróxidos) na superfície de um metal. A formação de óxidos/hidróxidos não significa necessariamente passivação, visto que estes podem formar uma camada não compacta e/ou não aderente.

Conforme já mencionado também no Capítulo Segundo, uma análise crítica de trabalhos dedicados à corrosão CA (NIELSEN; COHN, 2000; NIELSEN *et al.*, 2004; NIELSEN; GALSGAARD, 2005; NIELSEN, 2005) mostrou que todas as medidas realizadas em campo se referiam individualmente à corrente CA (***J_{ca}*** eficaz ou ***E_{ca}*** eficaz) ou à corrente CC (***J_{cc}*** ou ***E_{cc}***), havendo apenas uma citação (CARPENTIER; GREGOOR; POURBAIX, 2003) que considera o acoplamento da corrente CA com a corrente CC 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. No entanto, dados de aplicação no campo da metodologia proposta por Carpentiers, Gregoor e Pourbaix (2003) não foram encontrados.

A previsão termodinâmica de ocorrência ou não da corrosão de qualquer sistema metal/meio deve ser feita comparando o potencial metal/meio com o potencial de equilíbrio do metal no referido meio. Isto é a base dos bem conhecidos diagramas de Pourbaix. O próprio relatório do PRCI (2013) afirma que a corrosão CA pode ser prevenida aumentando o nível de proteção catódica de modo a colocar o potencial duto/solo no domínio da imunidade, inclusive durante o ciclo anódico da corrente de interferência CA. Para estes autores, a aplicação deste critério esbarra com a impossibilidade prática de determinação do potencial duto/solo *off* na presença de correntes de interferência seja CA ou CC.

Face ao exposto e com base nos resultados obtidos em laboratório, selecionou-se o seguinte critério para evitar a ocorrência de corrosão CA em uma tubulação enterrada protegida catodicamente e sujeita a interferências de

corrente CA: potencial de pico da forma de onda CA + CC mais negativo do que -0,85 V (vs. Cu/CuSO₄).

4.3 Etapa três: desenvolvimento de uma sonda para a obtenção da forma de onda do acoplamento dos potenciais CA e CC e ensaios em campo

Como um dos objetivos deste trabalho era o desenvolvimento de uma nova metodologia para medir e prever termodinamicamente a probabilidade de ocorrência de corrosão CA, o primeiro passo foi desenvolver um “eletrodo de referência permanente” que não apresentasse o problema de cobreação descrito.

Para isto, foram introduzidas várias modificações na concepção dos “eletrodos de referência permanentes” disponíveis no mercado. Estas modificações foram profundas e ao produto concebido deu-se o nome de “Sonda CA-Ti”. Tais modificações objetivaram:

- evitar o problema de transporte de íons Cu²⁺ do interior do eletrodo de referência para o exterior, com a finalidade de eliminar problemas de cobreação do cupom de corrosão;
- torná-la capaz de medir os valores do potencial CA + CC *off*, ou seja, sem interferências da queda ôhmica resultante da corrente que circula entre o duto e o cupom;
- utilizar mais de um cupom para obter mais um valor de taxa de corrosão, além de eliminar a influência da queda ôhmica das correntes de interferência que circulam no solo.

Para solucionar o problema de transporte dos íons Cu²⁺ do eletrodo de referência, a ponta cerâmica porosa da parte inferior do recipiente que contém a

solução de sulfato de cobre do eletrodo tradicional (Cu/CuSO_4) foi substituída por uma base metálica de titânio e foi denominado de eletrodo de “quase referência $\text{Cu}/\text{CuSO}_4\text{-Ti}$ ”. A Figura 54 mostra o eletrodo de “quase referência de $\text{Cu}/\text{CuSO}_4\text{-Ti}$ ” desenvolvido.

Vale ressaltar que o referido eletrodo foi desenvolvido rapidamente em função da grande necessidade tecnológica, mas o foco do trabalho foi o desenvolvimento de um eletrodo de referência permanente, robusto e cujas leituras pudessem ser iguais ou pelo menos muito próximas aos eletrodos de referência tradicionais.

Figura 54 – Eletrodo de “quase referência” de Cu/CuSO_4 desenvolvido com base metálica de titânio.

Uma vez estabelecido o uso do eletrodo de “quase referência de $\text{Cu}/\text{CuSO}_4\text{-Ti}$ ”, passou-se à concepção de uma sonda com mais de um cupom de corrosão a qual foi denominada, conforme já mencionado de “Sonda CA-Ti”.

A escolha do número e da disposição dos cupons deveria levar em consideração a eliminação da influência das correntes dispersas no solo. Com este objetivo, definiu-se o uso de quatro cupons de corrosão posicionados simetricamente, dois a dois, em relação ao eletrodo de “quase referência de Cu/CuSO₄-Ti” (cupons **1** e **3** ortogonais ao duto e cupons **2** e **4** paralelos ao duto) conforme mostra a Figura 55. Nesta Figura, estão representadas todas as possíveis correntes que podem circular nos cupons que devem estar eletricamente conectados ao duto, a saber:

- a corrente proveniente do duto via cabo elétrico de interligação do cupom com o duto (Ponto de Teste). Esta corrente foi representada na Figura 55 por I ;
- as correntes circulantes no solo (correntes de interferência) provindas de fontes externas que não as de proteção catódica (linhas de transmissão e sistemas de distribuição, por exemplo). Estas correntes foram representadas na Figura 55 por um sistema de coordenadas cartesianas, com componentes I_x e I_y .

Figura 55 – Correntes que entram nos cupons de corrosão da “Sonda CA-Ti”. Estes cupons estão eletricamente conectados ao duto via Ponto de Teste.

O potencial de cada cupom pode ser então representado por:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Na direção x} & \left\{ \begin{array}{l} V_1 = I \cdot Z_0 - I_x \cdot Z_x \\ V_3 = I \cdot Z_0 + I_x \cdot Z_x \end{array} \right. \\
 \text{Na direção y} & \left\{ \begin{array}{l} V_2 = I \cdot Z_0 - I_y \cdot Z_y \\ V_4 = I \cdot Z_0 + I_y \cdot Z_y \end{array} \right.
 \end{array}$$

Onde:

Z_0 = impedância do cupom devido à corrente circulante entre o duto e o cupom, via Ponto de Teste

Z_x ou Z_y = impedância entre o cupom e o eletrodo de referência vista pela correntes de interferência

I = corrente elétrica circulante entre o duto e os cupons de corrosão

I_x ou I_y = correntes elétricas dispersas no solo nas direções x e y

Na medição do potencial tubo/solo *on*, a parcela de potencial decorrente da captação de corrente dispersa no solo pelo **cupom 1** ($I_x Z_x$) é anulada pela

parcela de potencial decorrente da captação de corrente pelo **cupom 3** ($I_y Z_y$), haja vista que os **cupons 2 e 4** são equipotenciais em relação **x**, de modo que o potencial *on* lido em relação ao eletrodo de referência refere-se tão somente à corrente provida do duto via Ponto de Teste. O mesmo raciocínio é válido para o **cupom 2** e o **cupom 4**.

Se fossem instalados três cupons, ao invés de quatro, o potencial decorrente das correntes dispersas no solo poderia ser anulado se o eletrodo de referência fosse colocado no baricentro do triângulo formado pela posição dos três cupons. Por questão de simplificação de construção, optou-se por uma sonda composta de quatro cupons.

Cabe mencionar que o eixo **z** (direção vertical) não foi considerado, pois os quatro cupons estão dispostos no mesmo plano, paralelo à superfície do solo. Em outras palavras, todos os cupons encontram-se equipotenciais em relação ao plano **z**. Com esta disposição dos cupons de corrosão foi resolvida mais um problema dos “eletrodos de referência permanentes” disponíveis no mercado.

No item 2.1.2, foi descrita a metodologia usada para a determinação do potencial *off* e foi citado que esta medida poderia ser facilmente obtida pelo registro do potencial duto/solo ao longo do tempo obtido logo após desligamento do retificador de proteção catódica. No entanto, quando há correntes dispersas no solo, estas não podem ser “desligadas”. Sendo assim, a curva de decaimento do potencial *on* e *off* é influenciada pela presença das correntes de interferência.

Na nova concepção, os cupons de corrosão embora estejam sujeitos às correntes de interferência, a disposição geométrica dos cupons elimina a queda ôhmica proveniente das correntes dispersas no solo.

Com a sonda desenvolvida, juntamente com a introdução de um osciloscópio portátil, como instrumento de medida em substituição aos multímetros tradicionais utilizadas no mercado, permitiram a obtenção da forma de onda do potencial duto/solo CC + CA *on*. Desta função de onda, é possível extrair informações importantes para o monitoramento da proteção catódica de dutos enterrados, quais sejam: o potencial de proteção catódica (potencial CC); o potencial CA eficaz *on*, o potencial CC + CA eficaz *on* e o potencial de pico da forma de onda CC + CA *on*. Em paralelo à forma de onda do potencial, é ainda possível analisar o conteúdo harmônico da forma de onda e mapear as possíveis fontes de interferência naquela região de medição.

Para a adoção do critério de previsão termodinâmica da ocorrência de corrosão CA proposto, ainda faltava a obtenção da forma de onda do potencial duto/solo CC + CA *off*.

O valor de potencial CC sem a queda ôhmica, para sistemas sem interferências de corrente de natureza CC ou CA, é o potencial *off*, fato bastante conhecido e já discutido no item 2.1.2. Conforme citado anteriormente na revisão bibliográfica, este valor é medido interrompendo-se a corrente de proteção catódica e medindo-se o valor do potencial imediatamente após a interrupção da corrente. Após intensas discussões com profissionais da área de engenharia elétrica e de condução de ensaios exploratórios em laboratório, pensou-se em usar o mesmo princípio para obtenção da forma de onda do potencial CC + CA *off*. Para isto, foi projetado e construído um dispositivo de chaveamento eletrônico capaz de interromper, de forma sincronizada, a corrente circulante dos dutos para os cupons, via Ponto de Teste, em intervalos de tempo da ordem de milissegundos. Como resposta a esta interrupção obtém-se a forma de onda de

potencial duto/solo CC + CA *off*. A partir desta forma de onda, é possível então a obtenção dos parâmetros elétricos de interesse, quais sejam: o potencial de proteção catódica *off* (potencial CC); o potencial CA eficaz *off*, o potencial CC + CA eficaz *off* e o potencial de pico da forma de onda CC + CA *off*. É conveniente citar que não foi encontrada na literatura consultada nenhuma referência sobre este tipo de medição. Os únicos trabalhos localizados foram o de Collet e colaboradores (2001) e o de Carpentiers, Gregoor e Pourbaix (2003). O primeiro cita ser possível medir o potencial *off* de dutos sujeitos a interferência de corrente CA e descreve uma metodologia que difere da metodologia proposta neste trabalho, qual seja: um dispositivo eletrônico capaz de conectar/desconectar o cupom do duto em intervalos de tempo de 20 ms é instalado entre um cupom e o duto. Após 1 ms de cada desconexão é feita uma medida do potencial. Destes valores, é obtido o potencial *off*.

No trabalho de Carpentiers, Gregoor e Pourbaix (2003), descreve-se que o cupom é desconectado do duto uma vez a cada período da forma de onda CA e a leitura é feita após 1 ms. Esses autores construíram figuras de Lissajous ($E \times i$) e a partir delas avaliaram a corrosão CA.

Na proposta do presente trabalho, as interrupções são feitas em intervalos bem menores (2 ms), haja vista que o período de uma corrente CA de 60 Hz é de 16 ms, valor menor do que o intervalo de chaveamento proposto pelos autores citados. Além disso, utilizam os “eletrodos de referência permanentes” comerciais que apresentam o problema de cobreamento e não eliminam a queda ôhmica proveniente das correntes elétricas dispersas no solo, pois usam apenas um cupom.

A previsão termodinâmica da ocorrência ou não da corrosão CA poderia então ser feita comparando o potencial de pico da forma de onda do potencial duto/solo CC + CA *off* com o valor que é tido como critério de proteção catódica, $-0,85\text{ V}$ (vs. Cu/CuSO₄).

A ideia de projetar um dispositivo que possibilitasse o chaveamento da forma de onda do potencial se deu ao fato de que uma forma de onda do potencial CA de frequência 60 Hz, o período é igual a 16 ms. Neste intervalo de tempo, necessitava-se de um dispositivo capaz de realizar este chaveamento em intervalos de tempo da ordem de 1 ms a 2 ms. A Figura 56 mostra o circuito elétrico projetado e a Figura 57 mostra o dispositivo de chaveamento concebido. Nesta Figura, são mostradas três vistas do dispositivo de chaveamento eletrônico: **Vista a**, **Vista b** e a **Vista c**. Na **Vista a**, estão mostrados as chaves liga/desliga de acionamento do chaveamento eletrônico. Na **Vista b**, estão mostrados os bornes **b1**, **b2** e **b3**. Nas medidas de potencial duto/solo ou cupom/solo os bornes **b1** e **b2** devem estar ligados em série com o duto ou cupom e o borne **b3** deve ser conectado ao eletrodo de referência. Na **Vista c**, é mostrado o corpo do dispositivo de chaveamento.

Figura 56 – Circuito eletrônico projetado para obter o potencial *off* da forma de onda do potencial duto/solo²⁹.

R - resistor, C - capacitor, CN - chave de abertura e fechamento de circuito, MA - multivibrador astável (circuito integrado).

Figura 57 – Dispositivo eletrônico de chaveamento: Vista a - chaves liga/desliga do chaveamento eletrônico; Vista b - bornes de conexão da estrutura metálica enterrada e do eletrodo de referência e Vista c - vista completa do dispositivo de chaveamento eletrônico.

²⁹ O desenvolvimento do dispositivo de chaveamento eletrônico foi feito em conjunto com o Dr. Mário Leite Pereira Filho, responsável pelo Laboratório de Equipamentos Elétricos e Ópticos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

A Figura 58a mostra a forma de onda do potencial CC + CA *on* (antes do chaveamento) que simulou, em laboratório, um duto protegido catodicamente com interferência de corrente CA de 60 Hz: o potencial elétrico oscila em torno de um valor médio e, conseqüentemente, a queda ôhmica também varia. A Figura 58b mostra a mesma forma de onda do potencial após o chaveamento. A cada 2 ms, a corrente elétrica injetada no sistema foi interrompida. O potencial *off* de cada ponto chaveado está indicado com pontos destacados em vermelho. Interligando-se os pontos destacados em vermelho, obteve-se a forma de onda do potencial CC + CA *off* (ver Figura 58c).

O valor de pico desta forma de onda deve então ser usada para verificar a probabilidade de ocorrência de corrosão CA pelo critério adotado.

Foram realizadas medidas de campo com a “Sonda CA-Ti” em diversos dutos instalados em regiões de baixos, médios e altos níveis de interferência CA e em solos com diferentes resistividades. A Figura 59 mostra a forma de onda CC + CA *on* obtida com um osciloscópio Marca Fluke modelo 287 obtida posicionando-se um eletrodo de referência tradicional de Cu/CuSO₄ na superfície do solo imediatamente sobre a geratriz superior de um duto enterrado que atravessa a cidade de São Paulo. Pode-se verificar há interferência de corrente CA no duto. O valor do potencial de pico CC + CA *on* medido foi da ordem de 52 V (vs Cu/CuSO₄). Claramente este valor de potencial apresenta uma forte contribuição da queda ôhmica.

Figura 58 – (a) Forma de onda do potencial CC + CA *on* que simula, em laboratório, um duto enterrado sujeito a interferência de corrente alternada; (b) forma de onda do potencial CC + CA *on* chaveada e (c) forma de onda do potencial CC + CA *off* obtida com o uso da metodologia de chaveamento desenvolvida.

Essa mesma medida foi feita utilizando-se a “Sonda CA-Ti” instalada nas proximidades do duto enterrado. A Figura 60 mostra a forma de onda do potencial CC + CA *on* e a forma de onda chaveada. Pode-se verificar que o potencial de pico *on* passou de 52 V (vs Cu/CuSO₄) para cerca de 7 V (vs Cu/CuSO₄) simplesmente pela aproximação do eletrodo de referência ao cupom

de corrosão que representa uma falha do duto e apresenta o mesmo potencial do duto/solo pois está eletricamente ligada ao duto.

A partir da forma de onda chaveada mostrada na Figura 60, obteve-se a forma de onda do potencial CC + CA *off* unindo-se os pontos de chaveamento. Esta curva está mostrada na Figura 60. Desta curva, foi possível então obter o potencial de pico CC + CA *off* que foi de 0 V (vs Cu/CuSO₄). Este resultado mostra que o duto em questão não estava protegido e estava sujeito a interferência de corrente CA.

Figura 59 – Forma de onda do potencial tubo/solo CC + CA *on* obtida com eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ tradicional (placa cerâmica porosa) posicionado na superfície do solo imediatamente sobre a geratriz superior de um duto enterrada que atravessa a cidade de São Paulo.

Figura 60 – Forma de onda do potencial tubo/solo CA + CC *on* (curva verde) e chaveada (curva rocha).

Figura 61 – Forma de onda do potencial tubo/solo CA + CC *off*.

A “Sonda CA-Ti” descrita ficou instalada em campo por um ano e durante este tempo cinco medidas semelhantes ao descrito foram realizadas. Quatro destas medidas indicaram que o duto não estava protegido e estava sob interferência de corrente CA. Após um ano, a “Sonda CA-Ti” foi retirada e os cupons de corrosão foram avaliados visualmente (Figura 62) e as taxas de

corrosão foram determinadas. A taxa de corrosão média obtida foi de 52 $\mu\text{m}/\text{ano}$ com um desvio de 6 $\mu\text{m}/\text{ano}$. A superfície dos cupons estava coberta com produtos de corrosão típicos do aço e apresentava pites de corrosão. O valor máximo de profundidade de pite encontrado foi de 800 μm . Esses resultados confirmaram as medidas realizadas com a “Sonda CA-Ti” desenvolvida, visto que um duto é considerado catodicamente protegido se a taxa de corrosão for inferior a 10 $\mu\text{m}/\text{ano}$.

Duas “Sondas CA-Ti” foram também instaladas simultaneamente em dois outros trechos do mesmo duto. Nestas, as medidas realizadas indicaram que os dois dutos estavam catodicamente protegidos. Após um ano, as sondas foram retiradas e as taxas de corrosão dos dutos foram determinados. Os valores encontrados foram inferiores a 10 $\mu\text{m}/\text{ano}$, confirmando os resultados das medidas de potencial.

Figura 62 – Aspecto da “Sonda CA-Ti” após um ano de instalação nas proximidades de um duto enterrado, catodicamente protegido e sob interferência de correntes CA.

A Figura 63 apresentada o conteúdo harmônico da forma de onda mostrada na Figura 59. De maneira geral, o conteúdo harmônico apresenta uma relação direta com a fonte de interferência CA conforme mostrado na Tabela 8. Por essa

tabela, verifica-se que o duto em estudo apresentava forte influência do sistema de distribuição de energia elétrica.

Figura 63 - Conteúdo harmônico da forma de onda do potencial cupom/solo (porcentagem normalizada em relação à componente fundamental 60 Hz).

Tabela 8 – Mapeamento da fonte de interferência CA no duto tendo como base a forma de onda do potencial tubo/solo³⁰

Conteúdo harmônico	Principal fonte de interferência
Elevada componente 60 Hz e baixa componente 180 Hz	Linhas de transmissão de alta tensão
Elevada componente 60 Hz e elevada componente 180 Hz	Sistemas de distribuição de energia elétrica
Baixa componente 60 Hz e elevada componente 180 Hz	Corrente elétrica pelo neutro do sistema de distribuição de energia elétrica
Componente 120 Hz	Sistema de proteção catódica

Apesar do sucesso do uso da “Sonda CA-Ti” em campo, uma questão foi levantada: os valores de potencial CC + CA *off* obtidos (no caso da Figura 61 igual a 0 V (vs Cu/CuSO₄)) eram muito elevados para uma taxa de corrosão

³⁰ Informações fornecidas pelo Dr. Mário Leite Pereira Filho, responsável pelo Laboratório de Equipamentos Elétricos e Ópticos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

relativamente baixa (52 $\mu\text{m}/\text{ano}$). Isto obviamente era resultado do uso de um eletrodo de quase referência. Assim sendo, o estudo foi prosseguido para substituir o eletrodo de quase referência por um eletrodo de referência.

4.4 Etapa quatro: modificação da “Sonda CA-Ti” por meio da substituição do eletrodo de quase referência por um eletrodo de referência

Ensaio realizados em laboratório mostraram que as medidas realizadas com eletrodo de quase referência apresentavam diferenças em relação às medidas feitas com eletrodos de referência tradicional, sendo estas diferenças dependentes do meio de exposição. Assim sendo, tentou-se substituir a base metálica de titânio por outro metal. Foram considerados o aço inoxidável ABNT 304, o cobre e a platina, tendo sido escolhido a platina na forma de fio.

Vários ensaios para validar o eletrodo de referência com ponta de platina foram realizados. Além da comprovação experimental, buscou-se uma justificativa matemática que explicasse a substituição de uma ponte iônica (cerâmica que permite o fluxo iônico entre o sulfato de cobre e o meio de ensaio) por uma ponte eletrônica (metálica).

Com esse objetivo, por meio de conceitos fundamentais de eletroquímica, calculou-se teoricamente a diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência de Cu/CuSO_4 tradicional (com ponte iônica) e também a diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência de Cu/CuSO_4 modificado (com ponte metálica de fio de platina). Para fazer este tipo de cálculo, é necessário rever alguns conceitos fundamentais, quais sejam (BOKCRIS, 2002):

- **potencial interno ou potencial Galvani (ϕ):** o potencial Galvani ϕ_M (ou ϕ_S) de uma dada fase metálica (ou eletrólito) no vácuo é o trabalho realizado para trazer uma espécie carregada j do infinito até o interior da referida fase atravessando a superfície da fase considerada que está carregada e com uma camada de dipolos, com características idênticas às que possuía quando estava em contato com o eletrólito (ou metal). Nesta definição, desprezam-se as interações entre a carga de prova e as cargas e os dipolos dentro da fase;
- **potencial químico (μ):** potencial químico de uma espécie j é a energia livre parcial molar de Gibbs desta espécie dentro de uma dada fase. O potencial químico de uma espécie j é o trabalho realizado para trazer um mol de espécies j do infinito até o interior de uma dada fase no vácuo atravessando a superfície da fase considerada que não está carregada e que está isenta de camada de dipolos. O potencial químico refere-se, portanto, à interação da espécie j com as espécies carregadas e os dipolos presentes dentro da fase considerada;
- **potencial eletroquímico ($\bar{\mu}$):** potencial eletroquímico de uma espécie carregada j é a somatória do potencial químico e do potencial interno ou Galvani de um mol de espécies carregadas, ou seja, $\bar{\mu} = \mu + zF\phi$, onde z é a carga da espécie j e F é a constante de Faraday. Em outras palavras, o potencial eletroquímico de uma espécie carregada j é o trabalho total realizado para trazer um mol de espécies j do infinito até o interior de uma dada fase no vácuo.

Considere um eletrodo constituído por um metal **M** imerso em um eletrólito

S. O termo utilizado para expressar a diferença de potencial total através da

interfase metal/eletrólito é chamado de diferença de potencial interna ou Galvani, simbolizado por $\Delta_S^M \phi$. Esta diferença de potencial representa o trabalho realizado para transportar uma espécie carregada j do eletrólito para o interior do metal, sendo o potencial Galvani do metal ϕ_M e o potencial Galvani do eletrólito ϕ_S .

Quando se quer medir a diferença de potencial $\Delta_S^M \phi$, utiliza-se um eletrodo de referência, conhecido também como eletrodo não polarizado ideal. Um eletrodo é chamado de eletrodo de referência, quando o potencial através de sua dupla camada elétrica (interface) não varia ao ser o eletrodo atravessado por uma corrente elétrica. Polarizar uma interfase significa alterar a diferença de potencial através da mesma, de modo que ser polarizável indica ser suscetível de sofrer variações nesta diferença de potencial. Em um eletrodo de referência, esta variação não ocorre³¹ quando se aplica uma pequena tensão de uma fonte externa ao eletrodo, ou seja, o potencial através da interface não se desvia de seu valor constante ou fixo³².

Considere novamente o eletrodo **M/S** (metal **M** imerso no eletrólito **S**) e um eletrodo de referência constituído pelo metal **M_R** imerso na solução **S_R** (por exemplo, para o eletrodo de Cu/CuSO₄, **M_R** seria Cu e o **S_R** seria o CuSO₄). Normalmente, para usar os eletrodos de referência utiliza-se uma ponte salina. No caso do eletrodo de Cu/CuSO₄, insere-se uma ponta cerâmica na base do eletrodo, ponta esta que permite o transporte iônico. A Figura 64 mostra

³¹ Na realidade, os eletrodos de referência não são ideais. Na prática, as diferenças que ocorrem através da sua interface são desprezíveis.

³² Definição retirada da apostila não publicada do Professor Dr. Ivo Jordan

esquematicamente a célula eletroquímica citada e a Figura 65 representa a mesma célula de maneira usual em eletroquímica.

Figura 64 – Célula eletroquímica constituída de um metal M imerso em um eletrólito S e um eletrodo de referência constituído de um metal M_R imerso em um eletrólito S_R . A base cerâmica do eletrodo de referência exerce a função de ponte salina.

Figura 65 – Célula eletroquímica constituída de um metal M imerso em um eletrólito S e um eletrodo de referência constituído de um metal M_R imerso em um eletrólito S_R . Nesse caso, a célula é representada de maneira indicada pelos eletroquímicos.

A diferença de potencial V medida nos extremos da célula eletroquímica mostrada na Figura 65, quando considerada o circuito passando pela célula eletroquímica, é dada pela **eq. (11)**.

$$V = \Delta_{\text{M}}^{\text{Cu}'}\phi + \Delta_{\text{S}}^{\text{M}}\phi + \Delta_{\text{S}_\text{R}}^{\text{S}}\phi + \Delta_{\text{Cu}''}^{\text{S}_\text{R}}\phi \quad (11)$$

No eletrodo de referência tradicional, $\Delta_{\text{S}_\text{R}}^{\text{S}}\phi$ é a diferença de potencial entre o eletrólito S e o eletrólito do eletrodo de referência S_R , nas vizinhanças da interface $\text{S}/\text{S}_\text{R}$, e é conhecido como potencial de junção. Na maioria dos arranjos experimentais, este termo é desprezível visto que se usam eletrólitos muito condutores (BOCKRIS, 2002, *op. cit.* p. 1349). Vale ressaltar que o potencial de junção é função da geometria da ponta do eletrodo de referência e da concentração dos eletrólitos S e S_R (GREEF *et al.*, 1985).

No caso da modificação sugerida do eletrodo de referência de Cu/CuSO_4 pela substituição da base cerâmica por uma ponta de platina, a célula eletroquímica e o circuito eletroquímico são mostrados na Figura 66 e na Figura 67, respectivamente.

Figura 66 – Célula eletroquímica constituída de um metal **M** imerso em uma solução **S** e um eletrodo de referência constituído de um metal **M_R** imerso em uma solução **S_R**.

Figura 67 – Célula eletroquímica constituída de um metal **M** imerso em uma solução **S** e um eletrodo de referência constituído de um metal **M_R** imerso em uma solução **S_R**. Nesse caso, a célula é representada de maneira indicada pelos eletroquímicos.

A diferença de potencial **V** medida nos extremos da célula eletroquímica mostrada na Figura 67, quando considerada o circuito passando pela célula eletroquímica, é dada pela **eq. (12)**.

$$V = \Delta_{\text{M}}^{\text{Cu'}}\phi + \Delta_{\text{S}}^{\text{M}}\phi + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{S}}\phi + \Delta_{\text{S}_\text{R}}^{\text{Pt}}\phi + \Delta_{\text{Cu}''}^{\text{S}_\text{R}}\phi \quad (12)$$

Os termos $\Delta_{\text{M}}^{\text{Cu'}}\phi$, $\Delta_{\text{S}}^{\text{M}}\phi$ e $\Delta_{\text{Cu}''}^{\text{S}_\text{R}}\phi$ aparecem na **eq. (11)** e na **eq. (12)**. Chamando de **Y** a somatória destes três termos, a **eq. (11)** e a **eq. (12)** podem ser reescritas de acordo com a **eq. (13)** e **eq. (14)**, respectivamente.

$$V = Y + \Delta_{\text{S}_\text{R}}^{\text{S}}\phi \quad (13)$$

$$V = Y + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{S}}\phi + \Delta_{\text{S}_\text{R}}^{\text{Pt}}\phi \quad (14)$$

Onde:

$$Y = \Delta_{\text{M}}^{\text{Cu'}}\phi + \Delta_{\text{S}}^{\text{M}}\phi + \Delta_{\text{Cu}''}^{\text{S}_\text{R}}\phi \quad (15)$$

No caso do eletrodo de referência modificado, o termo $\Delta_{\text{Pt}}^{\text{S}}\phi + \Delta_{\text{S}_\text{R}}^{\text{Pt}}\phi$ também é desprezível, visto que a corrente que atravessa o fio de platina é extremamente baixa decorrente do uso de voltímetros de alta impedância. Normalmente, utilizam-se voltímetros com impedância maior ou igual a $10^6 \Omega$ em campo ou maior ou igual a $10^9 \Omega$ em laboratório.

Voltando à Figura 64 e Figura 66, para que ocorra o contato elétrico entre o eletrodo de referência e o eletrólito **S**, é necessária a condução iônica através da ponte cerâmica e condução eletrônica e reações de transferência de carga no caso da ponte de platina, respectivamente. A queda ôhmica devido à corrente eletrônica é desprezível, visto que a corrente que circula pelo fio de platina é muito baixa. A diferença de potencial das reações que ocorrem nas interfaces

Pt/S e **Pt/S_R** são pequenas decorrente das correntes de baixa intensidade e de sinais opostos. Quando numa ponta ocorre a oxidação, necessariamente na outra deve ocorrer a redução, condição esta imprescindível para que ocorra circulação de corrente pelo fio de platina.

Finalmente, vale citar que quando a ponte metálica foi feita de outros metais (aço inoxidável ABNT 304, cobre e titânio), diferenças nas leituras de potencial em relação ao eletrodo de referência tradicional foram obtidas. Acredita-se que a presença de camadas de óxido formadas na superfície dos metais oferece resistência à passagem de corrente em maior ou menor grau. Assim, acredita-se que apenas metais inertes possam ser utilizados como ponte metálica.

Para confirmar a hipótese levantada, foram conduzidas uma primeira série de ensaios nas quais se utilizaram três eletrodos de referência: um eletrodo de Cu/CuSO₄ tradicional, um eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ modificado com ponta de platina e um eletrodo de calomelano saturado (ver Figura 39).

Os ensaios consistiram em medir o potencial de circuito aberto dos dois eletrodos de Cu/CuSO₄ em relação ao eletrodo de calomelano saturado, em três soluções diferentes (CuSO₄ saturado, Na₂SO₄ 0,5 % em massa e NaCl 0,5 % em massa, todos com pH = 0)

A Figura 68, a Figura 69 e a Figura 70 mostram os resultados obtidos.

Figura 68 – Potencial de circuito aberto dos eletrodos de Cu/CuSO₄ com ponta cerâmica e Cu/CuSO₄-Pt, imersos em solução aquosa de CuSO₄ saturado de pH = 0, medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado.

Figura 69 - Potencial de circuito aberto dos eletrodos de Cu/CuSO₄ com ponta cerâmica e Cu/CuSO₄-Pt, imersos em solução aquosa de Na₂SO₄ a 0,5 % em massa de pH = 0, medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado.

Figura 70 - Potencial de circuito aberto dos eletrodos de Cu/CuSO₄ com ponta cerâmica e Cu/CuSO₄-Pt, imersos em solução aquosa de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 0, medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado.

Pode-se verificar que os valores de potencial medidos são praticamente os mesmos e não variam com o tempo de imersão.

Para verificar se a polarização influenciava nas medidas de potencial obtidas com o eletrodo de referência modificado, foram levantadas curvas de polarização em triplicata do aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na₂SO₄ 0,5 % em massa em pH = 4, utilizando o eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ com ponta cerâmica e o eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ com ponta de platina. A Figura 71 mostra uma das curvas levantadas para cada eletrodo de referência.

Figura 71 – Curvas de polarização do aço-carbono ABNT 1020 em solução de Na_2SO_4 0,5 % em massa de pH = 4. Potenciais medidos em relação aos eletrodos de referência de Cu/CuSO_4 ponta cerâmica e Cu/CuSO_4 -Pt.

Pela Figura 71, verifica-se que as curvas se sobrepõem, mostrando o comportamento similar do eletrodo de referência de Cu/CuSO_4 com ponta cerâmica e com ponta metálica de platina.

Uma terceira experiência foi realizada para verificar a influencia do comprimento dos fios de platina do eletrodo de referência modificado, usando o arranjo experimental mostrado na Figura 40. Nessa foi utilizada solução aquosa de NaCl 0,5 % com diferentes valor de pH.

Os resultados obtidos juntamente com o arranjo experimental são apresentados na Tabela 9, Tabela 10, Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13. Nestas tabelas, estão incluídas além da altura h , as áreas da superfície de platina imersa em cada eletrólito e os valores da diferença de potencial medidos entre os dois eletrodos de referência de calomelano saturado.

Tabela 9 – Diferença de potencial medida entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando solução de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 1,5, utilizando o voltímetro Fluke mod. 287 (impedância interna igual a $10^6 \Omega$) e o potenciostato *Princeton Applied Research* PAR 2273 (impedância interna maior do que $10^9 \Omega$).

pH da solução de NaCl	Altura h da platina imersa no CuSO_4 (mm)	Área de platina imersa no CuSO_4 (mm^2)	Altura h da platina imersa no NaCl (mm)	Área de platina imersa no NaCl (mm^2)	$\Delta E_{\text{FLUKE 287}}$ (mV)	$\Delta E_{\text{PAR 2273}}$ (mV)
1,5	1	3	1	3	1	0
	2	10	2	10	4	2
	10	35	10	35	6	3
	20	70	20	70	7	3
	1	3	1	3	2	1
			2	10	4	2
			20	70	4	3
			40	130	4	3
			60	200	5	3
			80	260	5	4
			100	320	8	4
	1	3	1	3	2	1
	2	10			2	1
	20	70			3	2
	40	130			3	3
	60	200			4	3
	80	260			3	4
	100	320			5	4

Arranjo Experimental

Tabela 10 - Diferença de potencial medida entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando solução de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 3,2, utilizando o voltímetro Fluke mod. 287 (impedância interna igual a $10^6 \Omega$) e o potenciostato *Princeton Applied Research* PAR 2273 (impedância interna maior do que $10^9 \Omega$).

pH da solução de NaCl	Altura h da platina imersa no CuSO_4 (mm)	Área de platina imersa no CuSO_4 (mm^2)	Altura h da platina imersa no NaCl (mm)	Área de platina imersa no NaCl (mm^2)	$\Delta E_{\text{FLUKE 287}}$ (mV)	$\Delta E_{\text{PAR 2273}}$ (mV)
3,2	1	3	1	3	2	2
	2	10	2	10	6	3
	10	35	10	35	8	4
	20	70	20	70	5	4
	1	3	1	3	3	1
			2	10	2	1
			20	70	6	1
			40	130	6	2
			60	200	2	3
			80	260	2	3
			100	320	2	3
	1	3	1	3	3	1
	2	10			3	2
	20	70			5	2
	40	130			4	2
	60	200			2	3
	80	260			2	4
	100	320			4	4

Arranjo Experimental

Tabela 11 - Diferença de potencial medida entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando solução de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 6,6, utilizando o voltímetro Fluke mod. 287 (impedância interna igual a $10^6 \Omega$) e o potenciostato *Princeton Applied Research* PAR 2273 (impedância interna maior do que $10^9 \Omega$).

pH da solução de NaCl	Altura h da platina imersa no CuSO_4 (mm)	Área de platina imersa no CuSO_4 (mm^2)	Altura h da platina imersa no NaCl (mm)	Área de platina imersa no NaCl (mm^2)	$\Delta E_{\text{FLUKE 287}}$ (mV)	$\Delta E_{\text{PAR 2273}}$ (mV)
6,6	1	3	1	3	1	1
	2	10	2	10	3	2
	10	35	10	35	6	4
	20	70	20	70	16	7
	1	3	1	3	2	2
			2	10	4	3
			20	70	5	3
			40	130	5	3
			60	200	6	4
			80	260	4	4
			100	320	4	4
	1	3	1	3	1	1
	2	10			5	2
	20	70			2	2
	40	130			5	3
	60	200			4	3
	80	260			4	3
	100	320			3	4

Arranjo Experimental

Tabela 12 - Diferença de potencial medida entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando solução de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 9,4, utilizando o voltímetro Fluke mod. 287 (impedância interna igual a $10^6 \Omega$) e o potenciostato *Princeton Applied Research* PAR 2273 (impedância interna maior do que $10^9 \Omega$).

pH da solução de NaCl	Altura h da platina imersa no CuSO_4 (mm)	Área de platina imersa no CuSO_4 (mm^2)	Altura h da platina imersa no NaCl (mm)	Área de platina imersa no NaCl (mm^2)	$\Delta E_{\text{FLUKE 287}}$ (mV)	$\Delta E_{\text{PAR 2273}}$ (mV)
9,4	1	3	1	3	3	1
	2	10	2	10	8	3
	10	35	10	35	28	7
	20	70	20	70	30	10
	1	3	1	3	2	1
			2	10	7	3
			20	70	6	3
			40	130	7	3
			60	200	9	3
			80	260	7	4
			100	320	10	6
	1	3	1	3	3	1
	2	10			7	4
	20	70			7	4
	40	130			5	4
	60	200			4	5
	80	260			4	5
	100	320			3	5

Arranjo Experimental

Tabela 13 - Diferença de potencial medida entre dois eletrodos de referência de calomelano saturado utilizando solução de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 12,5, utilizando o voltímetro Fluke mod. 287 (impedância interna igual a $10^6 \Omega$) e o potenciostato *Princeton Applied Research* PAR 2273 (impedância interna maior do que $10^9 \Omega$).

pH da solução de NaCl	Altura h da platina imersa no CuSO_4 (mm)	Área de platina imersa no CuSO_4 (mm^2)	Altura h da platina imersa no NaCl (mm)	Área de platina imersa no NaCl (mm^2)	$\Delta E_{\text{FLUKE 287}}$ (mV)	$\Delta E_{\text{PAR 2273}}$ (mV)
12,5	1	3	1	3	9	2
	2	10	2	10	50	5
	10	35	10	35	121	12
	20	70	20	70	181	17
	1	3	1	3	7	2
			2	10	9	3
			20	70	8	3
			40	130	10	4
			60	200	9	4
			80	260	8	5
			100	320	9	6
	1	3	1	3	7	2
	2	10			8	2
	20	70			7	2
	40	130			9	3
	60	200			9	4
	80	260			8	4
	100	320			8	4

Arranjo Experimental

Observando a Tabela 9, em que são apresentados os resultados obtidos com NaCl a 0,5 % em massa de pH = 1,5, verifica-se que as menores diferenças de potencial foram obtidas nos casos em que apenas uma pequena altura do fio de platina estava imersa seja nas duas ou apenas em uma das soluções. A maior diferença foi obtida quando a altura imersa de platina era máxima em ambos os eletrólitos. Este fato deve estar relacionado com a impedância da ponte metálica de platina, haja vista que quanto menor a impedância (maior altura) mais corrente circula pela ponte metálica. Menores diferenças de potencial foram obtidas com a utilização do potenciostato de elevada impedância interna.

Para as soluções de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 3,2 (Tabela 10) e pH = 6,6 (Tabela 11) os resultados obtidos foram muito semelhantes aos obtidos com solução de NaCl de pH = 1,5. No caso da solução de NaCl de pH = 6,6 a diferença para a condição de máxima imersão foi ainda maior.

Já no caso das soluções de NaCl a 0,5 % em massa de pH = 9,4 (Tabela 12) e pH = 12,5 (Tabela 13), as diferenças de potencial foram ficando mais significativas, sendo claramente percebidas diferenças crescentes com o aumento da altura de platina imersa em ambas as soluções. No entanto, quando a altura de platina imersa era mínima em ambas as soluções ou em apenas uma delas, a diferença de potencial continuava desprezível.

Vale ressaltar novamente que é necessário o uso de ponte metálica constituída de metal inerte, já que os resultados obtidos utilizando pontas metálicas de outros metais como aço inoxidável ABNT 304, cobre e titânio não foram satisfatórios.

Finalmente, a sonda desenvolvida com a ponta de platina foi denominada “Sonda CA-Pt”. A Figura 72 mostra a sonda desenvolvida.

Figura 72 – “Sonda CA-Pt” desenvolvida constituída de um eletrodo de referência de Cu/CuSO_4 com ponta metálica de platina e quatro cupons de corrosão.

CAPÍTULO QUINTO

5 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A ampla revisão bibliográfica mostrou claramente que não há consenso sobre a metodologia adotada em campo para avaliar a corrosão CA, sobre os mecanismos envolvidos na corrosão CA e nem sobre os critérios para verificação da probabilidade de ocorrência da corrosão CA.

No que diz respeito à metodologia, praticamente todos os trabalhos usam potencial e corrente CA eficaz para avaliar a ocorrência de corrosão CA em dutos enterrados, não considerando o acoplamento dos potenciais e das correntes CA e CC. Somente dois trabalhos abordam a questão do acoplamento e propõem uma metodologia para determinação do potencial CA + CC *off* por meio de operações conexão/desconexão elétrica de cupons de corrosão com o duto com periodicidade de 20 ms, o que corresponde a uma interrupção por ciclo de corrente CA de 60 Hz (COLLET *et al.*, 2001; CARPENTIER; GREGOOR; POURBAIX, 2003). Com essa metodologia, os autores conseguem obter valores do potencial de pico CA + CC *off*, mas não da forma de onda. Além disto, os trabalhos citam o uso de “eletrodos de referência permanentes” disponíveis no mercado, os quais devem apresentar problemas de cobreamento dos cupons (não citado nos trabalhos), conforme descrito na revisão bibliográfica. Além disso, tais “eletrodos” fazem uso de um único cupom o que não permite a determinação do valor do potencial CA + CC *off* sem a interferência das correntes dispersas no solo. No presente trabalho, foi desenvolvida uma “sonda CA” que elimina o problema de cobreamento dos cupons de corrosão e permite a determinação do potencial CA + CC *off* sem a influência das correntes de

interferência. Adicionalmente, o uso de um osciloscópio portátil, em substituição aos multímetros de campo tradicionais, permite a obtenção das formas de onda tanto do potencial CA + CC *on* como *off*. A partir da análise do conteúdo harmônico das formas de onda, pode-se ainda identificar as possíveis fontes de interferência.

Quanto ao mecanismo de corrosão CA, a grande maioria dos autores postula que ocorre alcalinização do solo junto à falha do revestimento de dutos. Nessa condição, a corrosão CA é atribuída às flutuações do potencial da interface duto/solo entre os domínios de passivação e imunidade, segundo o seguinte mecanismo: a corrosão CA ocorre se o filme passivo formado durante o ciclo anódico é reduzido durante o ciclo catódico da corrente CA a um óxido poroso o qual é denominado *rust layer*. Durante o ciclo anódico posterior o filme passivo pode ser refeito sob a camada de óxido poroso e, com a repetição dos ciclos, esta camada continua a crescer levando à corrosão CA.

O mecanismo descrito parte do princípio que o metal se passivará no ciclo anódico. No presente trabalho, foi demonstrado por meio de ensaios de voltametria cíclica que a passivação ocorre sobre o aço sem defeito e na ausência de íons cloreto, de modo que o mecanismo proposto e aceito por muitos é um caso particular. Na presença de cloretos, a corrosão CA ocorre porque na varredura anódica há corrosão com formação de óxidos, mas não passivação.

Esse trabalho demonstrou ainda que, quando a alcalinização do meio junto à superfície é moderada, ocorrem flutuações do potencial duto/solo entre os domínios de corrosão e imunidade. Nesse caso, a corrosão ocorre decorrente

da irreversibilidade da reação de $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$. Na literatura, alguns autores apontam esta irreversibilidade como a causa da corrosão CA, porém não especificam e nem demonstram em que condição isto ocorre (GUMMOW; WAKELIN; SEGALL, 1988).

Foi discutida, também neste trabalho, a questão da corrosão com formação de íons ferrato citada na literatura (NIELSEN; GALSGAARD, 2005; NACE INTERNATIONAL TG 327, 2007). Por meio de ensaios de acompanhamento de pH, verificou-se que dutos, catodicamente protegidos sem a interferência de corrente CA, estariam mais propícios à corrosão com formação de íons ferrato do que aqueles sujeitos à interferência CA, não podendo este tipo de corrosão ser atribuído à alcalinização excessiva do solo junto à falha, como afirmam alguns autores.

Com base na revisão bibliográfica e nos resultados obtidos no presente trabalho, é possível atribuir à corrosão CA a três mecanismos de acordo com a condição de exposição do duto:

- **alcalinização limitada do meio junto à falha:** nesse caso, as flutuações ocorrem entre o domínio da corrosão e da imunidade e a corrosão CA ocorre devido à irreversibilidade da reação $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$. Essa condição é típica de travessia de dutos em rios de alta movimentação;
- **alcalinização moderada e condições propícias para a passivação do metal:** nesse caso, as flutuações ocorrem entre o domínio da formação de óxidos (com passivação) e da imunidade. A corrosão CA pode ou não ocorrer em função da posição da forma de onda de potencial CA + CC em relação à linha de equilíbrio entre os domínios de formação de óxidos (com passivação)

e imunidade do diagrama de Pourbaix. Essa condição pode ocorrer em dutos enterrados em solos isentos de íons cloreto e sem defeitos iniciadores de corrosão na superfície do duto exposto;

- **alcalinização moderada e condições não propícias para passivação:**
nesse caso, as flutuações ocorrem entre o domínio da formação de óxidos (sem passivação) e da imunidade. A corrosão CA ocorre devido à impossibilidade de passivação. Essa condição pode ocorrer em dutos enterrados em solos contaminados com cloreto.

Finalmente, vale discutir a questão dos critérios para a avaliação da probabilidade de ocorrência de corrosão CA. Praticamente todos os trabalhos consultados usam J_{CA} eficaz associada ou não ao J_{cc} . No entanto, esses parâmetros não podem ser usados para verificação da probabilidade de ocorrência ou não de um evento, visto que são parâmetros cinéticos. Além disso, os limites estabelecidos são empíricos e os critérios não levam em consideração o acoplamento das correntes CA e CC. A previsão para verificação da probabilidade da ocorrência de corrosão deve levar em conta parâmetros termodinâmicos.

Neste trabalho, propõe-se, como parâmetro de avaliação da probabilidade de ocorrência de corrosão CA, o potencial de pico da forma de onda CC + CA *off* e, como limite, os mesmos valores estabelecidos para proteção catódica sem a interferência de corrente CA, ressaltadas as considerações feitas para o próprio sistema de proteção catódica.

CAPÍTULO SEXTO

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados do presente estudo, são apresentadas as seguintes conclusões:

- a corrosão CA é decorrente da oscilação do potencial da interface duto/meio que, dependendo do valor do pH nas suas vizinhanças, leva o sistema alternadamente ao domínio da corrosão e da imunidade ou alternadamente ao domínio da formação de óxidos (com ou sem passivação) e da imunidade. A corrosão do aço-carbono ocorre devido à irreversibilidade da reação da reação $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$, nos casos de alcalinização limitada, e à impossibilidade de formação de uma camada passiva protetora decorrente da flutuação entre o estado de formação de óxidos e de imunidade, nos casos de alcalinização moderada;
- para mitigar a corrosão CA, sugere-se adotar o potencial de pico da forma de onda do acoplamento CC + CA *off* e comparar esse valor com os limites estabelecidos para sistemas de proteção catódica sem interferência de corrente CA, ressaltadas as considerações feitas para o próprio sistema de proteção catódica;
- para a obtenção do potencial de pico da forma de onda do acoplamento CC + CA *off* sugere-se utilizar a “Sonda CA-Pt” e um osciloscópio portátil. A “Sonda CA-Pt” é constituída de:
 - eletrodo de referência permanente de Cu/CuSO₄ com base metálica de platina. Esse eletrodo foi desenvolvido substituindo a base cerâmica do eletrodo de referência tradicional por uma haste de platina de pequenas

dimensões. Os erros associados à haste de platina são mínimos desde que se garanta a exposição de uma área mínima da haste no eletrólito estudado e/ou na solução usada no interior do eletrodo de referência;

- quatro cupons de corrosão;
- dispositivo de chaveamento eletrônico.

CAPÍTULO SÉTIMO

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conduzir ensaios piloto, utilizando solos com e sem contaminação de cloretos, aplicando proteção catódica com valores de J_{cc} variáveis sujeitos a diferentes níveis de interferência CA ($J_{CA\text{ eficaz}}$).

Sugere-se que os pares de ponto (J_{cc} , $J_{CA\text{ eficaz}}$) devem ser selecionados de modo a caírem nos domínios coloridos nas cores verde, laranja, cinza e vermelho da Figura 28.

O objetivo desta recomendação é provar que o gráfico proposto pelo PRCI (2013) não se aplica quando se tem solos com contaminação de cloretos.

CAPÍTULO OITAVO

8 TRABALHOS PUBLICADOS

Trabalhos publicados em períodos nacionais

- PANOSSIAN, Z.; ABUD FILHO, S.E.; ALMEIDA, N. L.; PEREIRA FILHO, M.L.; SILVA, D. L.; LAURINO, E. W.; PAULO, J.; PIMENTA, G. S.; C.ALBERTINI, J. A. Proposição de um mecanismo e de um critério de previsão de corrosão por corrente alternada em dutos enterrados. *Petro & Química JCR*, v. 326, p. 43-47, 2010.

Trabalhos publicados em Congressos

- PANOSSIAN, Z.; ABUD FILHO, S.E.; ALMEIDA, N.L.; PEREIRA FILHO, M.L.; LIMA E SILVA, D.; LAURINO, E.W.; LIMA OLIVER, J.H.; PIMENTA, G.S; ALBERTINI, J.A.C.. Evaluation of AC corrosion in buried pipelines using AC – Probe. In: NACE International Conference, Houston, 2011, 12 p.
- PANOSSIAN, Z.; ABUD FILHO, S.E.; ALMEIDA, N.L.; PEREIRA FILHO, M.L.; LIMA E SILVA, D.; LAURINO, E.W.; LIMA OLIVER, J.H.; PIMENTA, G.S; ALBERTINI, J.A. A new thermodynamic criterion and a new Field methodology to verify the probability of AC corrosion in buried pipelines. In: NACE International Conference, San Antonio, 2010, 16 p.
- PANOSSIAN, Z.; ABUD FILHO, S.E.; ALMEIDA, N.L.; PEREIRA FILHO, M.L.; LIMA E SILVA, D.; LAURINO, E.W.; LIMA OLIVER, J.H.; PIMENTA, G.S; ALBERTINI, J.A. A new thermodynamic criterion and a new Field methodology to verify the probability of AC corrosion in buried pipelines. In: INTERCORR - Congresso Internacional de Corrosão, Fortaleza, 2010.
- PANOSSIAN, Z.; ABUD FILHO, S.E.; ALMEIDA, N.L.; PEREIRA FILHO, M.L.; LIMA E SILVA, D.; LAURINO, E.W.; LIMA OLIVER, J.H.; PIMENTA, G.S; ALBERTINI, J.A. Effect of Alternating Current by High Power Lines Voltage and Electric Transmission Systems in Pipelines Corrosion. In: NACE International Conference, Atlanta, 2009, 41 p.
- ABUD FILHO, S.E.; PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; PEREIRA FILHO, M.L.; SILVA, D. L.; PAULO, J.; LAURINO, E. W.; PIMENTA, G. S.; C.ALBERTINI, J. A. A corrosão por corrente alternada em dutos instalados sob linhas de transmissão elétrica Parte 2. Corrosão e proteção *JCR*, v. 6, p. 26-32, 2009.

Patente depositada

- PANOSSIAN, Z; ABUD FILHO, S.E.; ALMEIDA, N.L.; PEREIRA FILHO, M.L.; SILVA, D.L. Método e equipamento para identificação e medição de interferências de correntes alternadas em dutos enterrados. Patente depositada no Instituto Nacional de Propriedade Industrial, 2012.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.** 2011. **ABNT NBR ISO 15589 - 1:** Indústria do petróleo e gás natural – Proteção catódica para sistemas de transporte de dutos. Parte 1: Dutos terrestres. 46 p.
- **ASTM – American Society for Testing and Materials.** 2011. **ASTM G1:** Standard Practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens. 9 p.
- BERTOCCI, U. AC induced corrosion - The effect of an alternating voltage on electrodes under charge-transfer control. **Corrosion**, v. 35, n. 5, p. 211 - 215, 1979.
- BOCKRIS, J.H.; REDDY, A.K.Y.; GAMBOA-ADECO, M. **Modern Electrochemistry – Fundamentals of Electrodics.** 2. ed. New York: Klumer Academic Publishers, 2002.
- BOLZONI, F.; GOIDANICH, S.; LAZZARI, L.; ORMELLESE, M.; PEDEFERRI, MP. Laboratory Testing on the Influence of Alternated Current on Steel Corrosion. **Corrosion**, paper n. 04208, 2004.
- BRUCKNER, W. The effect of 60-cycle alternating currents on the corrosion of steels and other metals buried in soils. **University of Illinois Bulletin**, v. 62, n. 32, 1964
- BÜCHLER, M.; STALDER, F.; SCHÖNEICH, H.-G. A new electrochemical method for the detection of AC-corrosion. CEOCOR Dresden – Sector A, paper n. 07.
- BÜCHLER, M. Alternating current corrosion of cathodically protected pipelines: discussion of the involved process and their consequences on the critical interference values. **Materials and Corrosion**, v. 63, n. 12, p. 1181 – 1187, 2012.
- BÜCHLER, M. Physical-chemical significance of the IR-Free potential and methods for assessing the effectiveness of cathodic protection. **Corrosion Protection**, Special 01, p. 60-68, 2014.
- BÜCHLER, M.; SCHMUKI, P.; BÖHNI, H. Formation and dissolution of the passive film on iron studied by light reflectance technique. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 7, p. 2307 – 2312, 1997.
- BÜCHLER, M; SCHONEICH, H.G. Investigation of the alternating current corrosion of cathodically protected pipelines: development of a detection method, mitigation measures and a model for the mechanism. **Corrosion**, v. 65, n. 9, p. 578 – 586, 2009.

- CARPENTIER, P.; GREGOIR, R.; POURBAIX, A. AC Corrosion: detection, investigations and mechanisms. *Rapports Techniques Cebelcor*, RT. 330, 2003.
- CEN/TS 15280 (March 8th 2011), "Evaluation of a.c. corrosion likelihood of buried pipelines. Application to cathodically protected pipelines." *apud* PRCI: Pipeline Research Council International, Inc. Develop a new unique AC corrosion CP mitigation criterion. Catalog n. PR-405-11 3604-R01, PRCI EC-6-2, 2013.
- CHIN, D.T.; FU, T.W. Corrosion by Alternating Current: A Study of the Anodic Polarization of Mild Steel in Na₂SO₄ Solution. **Corrosion**, v. 35, n. 11, p. 514 - 523, 1979.
- CIGRE: Guide on the influence of high voltage AC power systems on metallic pipelines. "Electromagnetic compatibility telecommunication with circuits, low voltage networks and metallic structures". Working group 36.02, 1995.
- COLLET, E.; DELORES, B.; GABILLARD, M.; RAGAUT, 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 Materials**, v. 48, n. 4, p. 221 – 226, 2001.
- COHN, P.; BAUMGARTEN, B. AC/DC interference corrosion in pipelines. **Metricorr Summary Report**, 2006.
- DÉVAY, J.; ABD EL-REHIM, S.S.; TAKÁCS, V. Electrolytic AC Corrosion of Iron. **Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae Tomus**, v. 52, n. 1, p. 63 - 68, 1967.
- DIAMOND, J.; ANSUINI, F. Potential measurements errors. **Materials Performance – Cathodic & Anodic Protection**, p. 22 – 25, 2005.
- DIN – DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. 2001. **DIN EN 12954**. Cathodic protection of buried or immersed metallic structures – General principles and application for pipelines. English version of DIN EN 12954. Berlin. 29 p.
- DUTRA, A.C.; NUNES, L.P. **Proteção Catódica – Técnica de Combate à Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006, 4. ed., 262 p.
- EWING, S.P. Potential Measurements for Determining Cathodic Protection Requirements. **Corrosion**, v. 7, n. 12 p. 410 - 418, 1951.
- 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.

- FRAZIER, M.J.; BARLO, T.J. Influence of AC from Power Lines on the Cathodic Protection of Steel in Groundwater Solutions. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE 1996, paper no. 210 (Houston, TX: NACE, 1996).
- FREIMAN, L.I.; YUNOVICH, M. Special behavior 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.
- FUNK, D. SCHOENEICH, H.G. Problems with Coupons when Assessing the AC-Corrosion Risk of Pipelines. **3R International Special Steel Pipelines**, v. 41, n. 10 - 11, p. 54 - 58, 2002.
- FUNK, D., PRINZ, W., SCHOENEICH, H.G. Investigations of AC corrosion in cathodically protected pipes, **3R International Special Steel Pipelines**, v. 31, p. 336 - 341, 1992.
- GALSGAARD, F.; NIELSEN, L.V.; AC/DC interference corrosion in pipelines. **Metricorr Summary Report**, 2006, 47 p.
- GILROY, D.E. AC interference - Important Issues for Cross Country Pipelines. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE 2003, paper no. 699 (Houston, TX: NACE 2003).
- GOIDANICH, S.; LAZZARI, L.; ORMELLESE, M. AC corrosion – Part 1: Effects on overpotentials of anodic and cathodic processes. **Corrosion Science**, v. 52, p. 491 – 497, 2010a.
- GOIDANICH, S.; LAZZARI, L.; ORMELLESE, M. AC Corrosion – Part 2: Parameters influencing corrosion rate. **Corrosion Science**, v. 52, p. 916 – 922, 2010b.
- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. The design of electrochemical experiments. **Instrumental Methods in Electrochemistry**: John Wiley & Sons. 1985.
- GUMMOW, R.A. Cathodic protection potential criterion for underground steel structures. **Materials Performance**, v. 32, n. 11, p. 21 - 30, 1993.
- GUMMOW, R.A.; WAKELIN, R.G.; SEGALL, S.M. AC Corrosion – A New Challenge to Pipeline Integrity. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 1998, n. 566. 18 p.
- GORAN, C. Alternating current corrosion on cathodically protected steel in soil – A long term field investigation. 5th International Congress. 2000. (Bruxelles, Belgium, CEOCOR).
- HANSON, H.R.; SMART, J. AC Corrosion on a Pipeline Located in a HVAC Utility Corridor. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE 2004, paper no. 04209 (Houston, TX: NACE, 2004).

- HARTMANN, P. External corrosion on a cathodically protected protected gas pipeline due to interference from 50 Hz alternating current. **3R International**, v. 30, n. 10, p. 584 – 589, 1991.
- HEIM, G., PEEZ, G. The Influence of Alternating Currents on Buried Cathodically Protected High Pressure Natural Gas Pipelines. **Gas-ErdGas**, v. 133, n. 3, p. 137-143, 1992.
- HOSOKAWA, Y.; KAJIYAMA, F.; NAKAMURA, Y. New CP criteria for elimination the risks of AC corrosion and overprotection on cathodically protected pipelines. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 2002, n. 02111, 10 p.
- JONES, D. Effect of alternating current on corrosion of low alloy and carbon steels. **Corrosion**, v. 34, n. 12, p. 428 - 433, 1978.
- KIM, D.K.; BAE, J.H.; SCANTLEBURY, D. AC Induced Corrosion – Summary of AC corrosion cases. **The Journal of Corrosion Science and Engineering**, v. 4, n. 16, 2003.
- KUHN, R.J. Cathodic protection of underground pipelines from soil conditions. **API Prodeedings**, v. 14, n. 2, p. 153 – 167, 1933.
- 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. 1567 - 1582, 1995.
- MATEO, M.L.; OTERO, T.F.; SCHIFFRIN, D.J. Mechanism of enhancement of the corrosion of steel by alternating currents and electrocatalytic properties of cycled steel surfaces. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, n. 1, p. 26 – 31, 1990
- MCCOLLUM, B.; AHLBORN, G. Influence of frequency of alternating or infrequently reversed current on electrolytic corrosion. **Journal of Franklin Institute.**, v. 182, n. 1, p. 108 – 110, 1916 *apud* GUMMOW, R.A.; WAKELIN, R.G.; SEGALL, S.M. AC Corrosion – A New Challenge to Pipeline Integrity. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 1998, n. 566. 18 p.
- MENGARINI, G. Phenomena of alternating currents of very high frequency. **Electrical World**, v. 16, n. 6, p. 96, 1891 *apud* NACE International Publication TG327. Proposed NACE Technical Comittee Report. AC Corrosion state-of-the-art: corrosion rate, mechanism, and mitigation requirements, Houston, 2007, 44 p.
- METWALLY, I. A.; AL-MANDHARI, H.M.; GASTLI, A.; NADIR, Z.; Factors affecting cathodic protection interference. **Engeneering Analysis with Boundary Elements**, v. 31, p. 485 – 493, 2007

- **NACE International Publication TG327. Proposed NACE Technical Comittee Report.** AC Corrosion state-of-the-art: corrosion rate, mechanism, and mitigation requirements, Houston, 2007, 44 p.
- **NACE INTERNATIONAL STANDARD PRACTICE.** 2007. **NACE SP0169:** Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems. Houston. 36 p.
- **NACE INTERNATIONAL STANDARD PRACTICE.** 2007. **NACE SP0177:** Mitigation of alternating current and lightning effects on metallic structures and corrosion control systems. Houston. 25 p.
- **NACE INTERNATIONAL STANDARD TEST METHOD.** 2002. **NACE TM 0497.** Measurement techniques related to criteria for cathodic protection on underground or submerged metallic piping systems. Houston. 31 p.
- NIELSEN, L.V. Role Alkalinization in AC Induced Corrosion of Pipelines and Consequences Hereof in Relation to CP Requirements. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 2005, n. 05188, 12 p.
- NIELSEN, L.V.; COHN, P. AC Corrosion and Electrical Equivalent Diagrams. Committee on the Study of Pipe Corrosion and Protection, 5th International Congress, Bruxelles, Belgium, 2000.
- NIELSEN, L.V.; GALSGAARD, F. Sensor Technology for On-Line Monitoring of AC Induced Corrosion Along Pipelines. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 2005, n. 05375, 10 p.
- NIELSEN, L.V., NIELSEN, K.V., BAUMGARTEN, B., BREUNING-MADSEN, H., COHN, P., ROSENBERG, H. Induced corrosion in pipelines: detection, characterization and mitigation. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 2004, n. 0421, 8 p.
- ORMELLESE, M.; LAZZARI, L.; GOIDANICH, S.; SESIA, V. CP criteria assessment in the presence of AC interference. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE 2008, paper no. 8064 (HOUSTON, TX: NACE 2008).
- 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.
- POURBAIX, M. Lições de corrosão electroquímica. 3. ed. Trad. M. E. M. Almeida e C. M. Oliveira. Bruxelas: CEBELCOR, 1966.
- Pourbaix, M.; Atlas of eletrochemical equilibria in aqueous solutions, 2a ed., NACE: Houston, 1974.
- **PRCI: Pipeline Research Concil International, Inc.** Develop a new unique AC corrosion CP mitigation criterion. Catalog n. PR-405-11 3604-R01, PRCI EC-6-2, 2013.

- RAGAUULT, I. AC Corrosion Induced by V.H.V Electrical Lines on Polyethylene Coated Steel Gas Pipelines. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 1998, n. 98557, 11 p.
- RUEDISUELI, R.L.; HAGER, H.E.; SANDWICH, C.J. An application of a state-of-the-art corrosion measurement system to a study of the effects of alternating current on corrosion. **Corrosion**, v. 43, n. 6, p. 33 – 338, 1987.
- 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.
- SCHWERDTFEGGER, W.J.; MCDORMAN, O.N. Potential and current requirements for the cathodic protection of steel in soils. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 47, n. 2, 1951, 9 p.
- SIMON, P.; SCHMIDT, J.; MUMME, B. Dynamic Nature of HVAC Induced Current Density on Collocated Pipelines. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE 2007, paper no. 07650 (Houston, TX: NACE, 2007).
- SONG, H.; KIM, Y.; LEE, S.; KHO, Y.; PARK, Y. Competition of AC and DC Current in AC Corrosion Under Cathodic Protection. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 2002, n. 02117, 8 p.
- SOUTHEY, R.D.; RUAN, W.; DAWALIBI, F.P. AC Mitigation Requirement, a Parametric Analysis. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 2001, n. 01604, 12 p.
- THOMPSON, I. A Review of Induced AC Corrosion, **Advantica**, Report Number R6847, 2004.
- WAKELIN, R.G.; SHELDON, C. Investigation and Mitigation of AC Corrosion on a 300 MM Natural Gas Pipeline. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 2004, n. 04205, 14 p.
- WAKELIN, R; GUMMOW, R; SEGALL, S. AC Corrosion – Case Histories, Test Procedures and Mitigation. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 1998, n. 98565. 12 p.
- WILLIAMS, J. Corrosion of metals under the influence of alternating current. **Materials Protection**, n. 5, v. 2, p. 52 - 53, 1966 apud NACE International Publication TG327. Proposed NACE Technical Committee

Report. AC Corrosion state-of-the-art: corrosion rate, mechanism, and mitigation requirements, Houston, 2007, 44 p.

- YUNOVICH, M.; THOMPSON, N.G. AC Corrosion: Corrosion Rate and Mitigation Requirements. In: NACE CORROSION INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE, Houston, 2004, n. 04206, 6 p.