

REGINALDO CARVALHO DA SILVA

**ESTUDO DA CORROSÃO EM TUBULAÇÕES DE AÇO-CARBONO
UTILIZADA NA DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL EM SOLUÇÃO DE
HIPOCLORITO DE SÓDIO.**

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo.

SÃO PAULO 2021

REGINALDO CARVALHO DA SILVA

**ESTUDO DA CORROSÃO EM TUBULAÇÕES DE AÇO-CARBONO
UTILIZADA NA DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL EM SOLUÇÃO DE
HIPOCLORITO DE SÓDIO.**

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo.

SÃO PAULO 2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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, 29 de Junho de 2021

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

Silva, Reginaldo

ESTUDO DA CORROSÃO EM TUBULAÇÕES DE AÇO-CARBONO UTILIZADA NA DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL EM SOLUÇÃO DE HIPOCLORITO DE SÓDIO. / R. Silva -- versão corr. -- São Paulo, 2021. 107 p.

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

1. Corrosão Eletroquímica I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

À minha mãe Maria Isabel de Jesus
que, apesar do grande tempo de separação, ainda
continua sendo a maior motivação da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço todo o auxílio dado pelo meu orientador Dr. Hercílio Gomes de Melo, sem o qual a realização deste projeto não seria possível.

Aos amigos Gonçalo, Sandra, Lívio, Rubens e Duberney que também ajudaram muito além do esperado.

Agradeço a Dra. Zehbour Panossian e a Dra. Idalina Vieira Aoki pelas recomendações que ajudaram muito a enriquecer esta dissertação.

Ao PMT USP pelo auxílio e estrutura que propiciaram a realização deste sonho.

A vida é o método pelo qual o universo tenta entender a si mesmo.

Carl Sagan.

RESUMO

Água, bem natural essencial à vida, não tem recebido a merecida importância devido à ilusória sensação de abundância. A falta de entendimento do seu complexo ciclo e o desperdício têm resultado em problemas de escassez, comprometendo a qualidade de vida das populações. Estima-se uma perda por volta de 40% de toda água tratada e distribuída pelas concessionárias de países em desenvolvimento como o Brasil. No caso específico das tubulações metálicas, a corrosão é identificada como a principal causa de falhas. Na produção de água potável é essencial o tratamento de desinfecção, o qual é principalmente realizado pela introdução de cloro livre à água. Por sua vez, a rede de distribuição de água potável no Brasil é basicamente constituída por aço carbono. Neste contexto, no presente trabalho, está sendo investigada a resistência à corrosão do aço ASTM A1018, que é largamente utilizado na rede de distribuição de água potável no estado de São Paulo, em solução contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cloro Livre Residual (CLR), que corresponde à concentração empregada nos tratamentos de desinfecção de água potável. O comportamento de corrosão foi avaliado por medidas de potencial de circuito aberto, resistência de polarização linear, curvas de polarização anódica e catódica e por espectroscopia de impedância eletroquímica em função do tempo. Os ensaios eletroquímicos foram acompanhados pela caracterização microestrutural do substrato e dos produtos de corrosão. Os resultados mostraram que o aço é fortemente sensível à corrosão no meio investigado, e que a corrosão é iniciada preferencialmente nas ilhas de perlita que constituem a microestrutura deste aço. Com o tempo de contato com o meio, a superfície fica recoberta por uma camada de magnetita não protetora, em cujo topo está presente uma camada espessa e pouco aderente de lepidocrocita. Os resultados dos ensaios de polarização catódica indicaram redução eletroquímica do CLR, enquanto os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, que foram interpretados com auxílio de ajuste por circuito equivalente, indicaram que o eletrodo de ferro se comporta como um eletrodo poroso desde o início do processo corrosivo.

Palavras-chave: ASTM A1018. Água potável. Eletrodo poroso. EIS. Curvas de polarização, Produtos de corrosão.

ABSTRACT

Water, a natural resource, essential for life, has not received the deserved importance due to the illusory sense of abundance. The lack of understanding of its complex cycle and waste have entailed in shortages, affecting the quality of life of populations. A loss of around 40% of all water treated and distributed by utilities is estimated in developing countries, like Brazil. In the specific case of metal pipelines, corrosion is identified as the main cause of failures. The disinfection treatment is essential in the production of drinking water, which is often achieved by the introduction of free chlorine or sodium hypochlorite. In its turn, in Brazil, the potable water distribution network is basically constituted by carbon steel. In this context, in the present work, the effect of adding $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of free residual chlorine (FRC) on the corrosion resistance of ASTM A1018 steel was investigated. This material is widely used in the drinking water distribution network in the state of São Paulo, and the FRC concentration is similar to that used in such systems for disinfection purposes. The corrosion behavior was evaluated by open circuit potential, linear polarization resistance measurements, anodic and cathodic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy as a function of immersion time. The electrochemical experiments were accompanied by the microstructural characterization of the substrate and of the corrosion products. The results showed that steel is strongly sensitive to corrosion in the investigated environment and that corrosion is initiated preferentially at the pearlite islands that constitute the microstructure of this steel. With the increase in the immersion time, the surface is covered by a layer of non-protective magnetite, on top of which a thick and poorly adherent layer of lepidocrocite is developed. The results of the cathodic polarization tests indicated electrochemical reduction of the FRC, while the electrochemical impedance spectroscopy tests, which were interpreted with the fitting of the diagrams with electrical equivalent circuit, indicated that the iron electrode behaves as a porous electrode since the beginning of the corrosive process.

Keywords: ASTM A1018. Drinking water. Porous electrode. EIS. Polarization curves. Corrosion products.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema de tratamento e distribuição de água potável: 1. Manancial (rio ou represa), 2. Captação, 3. Adutora de água bruta, 4. Estação de Tratamento de Água, 5. Adutora, 6. Reservatório elevado, 7. Reservatório Torre, 8. Rede de distribuição, (a) em anéis, (b) ramificado, 9. Válvula de isolamento (registro), 10. Hidrante, 11. Ramal domiciliar, 12. Zona alta, 13. Zona baixa.....	16
Figura 2 - Fluxograma resumido do processo de tratamento e distribuição de água	17
Figura 3 – a) Proporção de HOCl, OCl ⁻ em função do pH e b) velocidade de esterilização em função do pH.....	19
Figura 4 – Representações esquemáticas: A) Processo de soldagem por arco submerso (SAW) e B) Processo de soldagem por resistência elétrica (ERW)	20
Figura 5 - Locais tipicamente usuais para instalação dos dutos de distribuição de água potável.....	21
Figura 6 – Diagrama de fase do aço carbono com destaque para formação da perlita... 22	
Figura 7 – Forma das inclusões após a conformação mecânica do aço (OBS: Para simplificação das fórmulas químicas de aluminatos de cálcio, costuma-se usar uma notação reduzida, com a letra A representando o Al ₂ O ₃ e a letra C representando o CaO).....	24
Figura 8 - Micro células galvânicas (perlita). As duas fases diferem em composição e em estrutura, portanto possuem diferentes potenciais de eletrodo e formam uma pequena célula galvânica.	25
Figura 9 – Estrutura cristalográfica genérica da Green Rust.....	26
Figura 10 – Diversas estruturas cristalográficas hexagonais características da Green Rust, obtidas de forma sintética.....	26
Figura 11 – Mecanismo de transformação da Green Rust	27
Figura 12 – Estrutura cristalográfica octaédrica da lepidocrocita, com espaçamento entre os núcleos de ferro em nanômetros (a), empilhamento estrutural da lepidocrocita em processo de delaminação (b) e a estrutura cristalina mais comum da lepidocrocita com formato de placas em (c)	27
Figura 13 – Arranjo octaédrico da magnetita (a), formas cristalinas mais comuns para magnetita (b), e imagem de amostra de magnetita obtida por microscopia eletrônica de transmissão (c).....	28
Figura 14 – Espectros FTIR dos principais produtos de corrosão de ligas de ferro	31

Figura 15 – Curvas de polarização com as principais reações eletroquímicas para um aço carbono.....	32
Figura 16 – Curva de Polarização Linear teórica.....	33
Figura 17 - Curva de polarização linear para a amostra API 5L X65A. Rp: 214,3 Ω .cm ² e Ecorr: -626,4 mV, Ag/AgCl	34
<i>Figura 18 – Representação Gráfica do diagrama de Nyquist</i>	<i>37</i>
Figura 19 – Tendências ao fluxo de corrente em um circuito elétrico.....	38
Figura 20 – Representações gráficas dos diagramas de Bode, módulo e fase respectivamente.	38
Figura 21 - Elementos de circuitos elétricos com as respectivas relações entre o potencial E e a corrente I.....	39
Figura 22 – Circuito Equivalente e as respectivas associações de eletrodos a conectarem o sistema eletroquímico a um potenciostato.....	39
Figura 23 – Representação esquemática do sistema eletrodo/eletrólito simples e sua respectiva equivalência em um circuito equivalente.....	40
Figura 24 – Curva de ajuste sobre um diagrama de Nyquist e o circuito equivalente resultante.	40
Figura 25 - a) Medições de impedância na forma de Nyquist de aço galvanizado revestido com epóxi com um macro defeito, em solução de cloreto de sódio. (b) Circuito elétrico equivalente para aço galvanizado revestido com epóxi	41
Figura 26 – Diagramas de impedância correspondentes a quatro tipos de águas tunisianas.	43
Figura 27 - Diagramas de impedância eletroquímica de ferro fundido após (a) 3 dias e (b) 28 dias de imersão em amostra de água mineral (○) sem cloro livre e (■) com 2 mg·L ⁻¹ de cloro livre.....	44
Figura 28 - Diagramas de impedância eletroquímica do ferro fundido RDE, após 30 dias de imersão em água Evian adicionada com 0 (•), 0.5 (□) e 2.0 (Δ) mg·L ⁻¹	45
Figura 29 - Uma fatia transversal fina de espessura dz através de uma seção circular do poro com seu eixo na direção z e com raio r ₀ , sendo r é a distância do eixo do cilindro.	46
Figura 30 - Uma pequena seção dz do circuito equivalente de um poro com distribuição uniforme, sendo R a resistência eletrolítica, C a capacitância de dupla camada e Z _F a impedância faradaica, todas tomadas por unidade de comprimento de poro. (OBS: z é a	

distância do orifício do poro, medida ao longo do eixo do poro; e e e i são o potencial e a corrente, respectivamente. O eletrodo não tem resistência (linha horizontal inferior)...	46
Figura 31 - Representação esquemática da dependência do ângulo de fase φ da impedância aparente do eletrodo em um poro na frequência angular w . O efeito dominante da frequência nessa região é indicado em toda parte horizontais do gráfico (adaptado).....	47
Figura 32 - Representação esquemática da sequência de eventos das amostras revestidas com pátina durante os ciclos de molhamento-secagem: (a) eletrodo áspero (resposta EIS do eletrodo plano); (b) eletrodo poroso com comprimento finito dos poros (resposta EIS do eletrodo poroso-plano misto); c) eletrodo poroso com poro semi-infinito em toda a superfície do eletrodo.....	48
Figura 33 - Ilustração da estrutura ramificada do carvão ativado.....	49
Figura 34 - Modelo de eletrodo poroso fractal usado por Itagaki (adaptado).....	50
Figura 35 - Gráficos tridimensionais de Nyquist de impedância de (a) poros duplos e (b) estruturas de poros triplos. Os três eixos desses gráficos de impedância são real Z' e partes imaginárias Z'' com resistência variando de 0 a 500 Ω , onde $Z = Z' - jZ''$, e ξ variando de 0 a 1.....	50
Figura 36 – Amostras embutidas em resina epóxi, lixadas e prontas para os ensaios.	52
Figura 37 - Microscópio óptico (a) Olympus BX60M e (b) microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 utilizados para as análises microestruturais.	54
Figura 38 – (a) Célula eletroquímica de três eletrodos e (b) potenciostato utilizado para as curvas de polarização.....	55
Figura 39 – (a) Configuração utilizada para os ensaios no (b) potenciostato Autolab e gaiola de Faraday.....	55
Figura 40 – Aparato para ensaios eletroquímicos com circulação de eletrólito.....	56
Figura 41 – Difratorômetro do IF USP utilizado na caracterização das amostras.....	56
Figura 42 - Espectrofotômetro IR - Prestige 21 da Shimadzu.....	57
Figura 43 – (a) Imagem da superfície obtida por MO com ampliação de 1000X, previamente atacadas por NITAL 2% (b) quantificação das fases obtida pelo software Image J.	58
Figura 44 – Porcentagens médias de perlita encontradas para o aço ASM A1018 obtidas com o software Image J.....	59

Figura 45 – Imagens obtidas por MEV da superfície do aço ASTM A1018 após os ensaios de polarização anódica em água DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR, evidenciando ataque mais acentuado em regiões ricas em perlita.	59
Figura 46 - Imagem por MEV da superfície polida do aço ASTM A1018 e composição da liga obtida a partir da análise por EDS de toda a área.	60
Figura 47 – Micrografias por MEV da superfície do aço ASTM A1018 e espectro EDS com a composição da inclusão indicada com seta.	61
Figura 48 – Estruturas em formatos hexagonais característicos da green rust formadas na superfície do aço ASTM A1018 após 3 horas de imersão em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR.	62
Figura 49 – Superfície da amostra ASTM A1018 após imersão em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR, por 10 minutos e o seu MEV (30.000X) (a, b) e após imersão de 30 minutos e micrografia por MEV (200.000X)(c, d).....	63
Figura 50 – Evolução da corrosão superficial do aço ASTM A1018 em função do tempo de imersão em solução de água DI com $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR. Imagens fotográficas obtidas in-situ	63
Figura 51 – Aspecto visual da amostra ASTM A1018 após os ensaios de imersão em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR por 72 horas in situ (a) e imagem por microscopia eletrônica de varredura de regiões com as diferentes colorações características diferenciadas (b).....	64
Figura 52 – (a) Conjunto de imagens com aspectos morfológicos da hematita e (b) da lepidocrocita obtidos por MEV em diversos aumentos. A hematita está associada às regiões escuras e a lepidocrocita às regiões com coloração alaranjada da Figura 40. Amostra imersa em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR por 190 horas	65
Figura 53 – Difração de raios X da superfície da amostra ASTM A1018 imersa em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR por 24 horas. Na figura estão indicados os picos associados à presença da lepidocrocita (75)	66
Figura 54 – FTIR dos produtos de corrosão da amostra ASTM A1018 ao decorrer de um mês. Na inserção estão representados os espectros típicos dos oxi-hidróxidos de ferro identificados na superfície da amostra (38).....	66
Figura 55 – (a, b, c, d) Aspecto visual das amostras após ensaios de imersão em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR, (e) amostra no interior da célula eletroquímica, (f) detalhes in-situ da formação de produtos de corrosão na superfície.....	67

Figura 56 – Imagens fotográficas in-situ da evolução do processo corrosivo em função do tempo de imersão em água DI com 3,0 mg.L ⁻¹ de CLR para amostra de aço ASTM A101 posicionada horizontalmente no fundo da célula eletrolítica.....	68
Figura 57 – Representação esquemática do processo de redução da lepidocrocita para magnetita em meio aquoso.....	69
Figura 58 – Representação esquemática da formação dos produtos de corrosão de um aço em solução aquosa e na atmosfera.....	70
Figura 59 – Sequência de evolução dos óxidos formados na superfície do aço ASTM A1018 observada em um período de 3 meses de exposição à solução aquosa contendo 3,0 mg·L ⁻¹ de CLR.	71
Figura 60 - Variação da concentração de CLR em função do tempo de contato com um eletrodo de aço. Concentração inicial = 3,0 mg.L ⁻¹ de CLR.	72
Figura 61 – Variação do potencial de circuito aberto do aço ASTM A1018 em solução com 3,0 mg·L ⁻¹ de CLR e com 3,5% de NaCl.....	73
Figura 62 – Ensaio de Polarização Linear da amostra ASTM A1018 imersa em solução aquosa DI contendo 3,0 mg L ⁻¹ de CLR.....	74
Figura 63 – Variação da Resistência de Polarização Linear em função do tempo de imersão do aço ASTM A1018 em solução aquosa com 3,0% de CLR.....	74
Figura 64 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço ASTM A1018 em H ₂ O DI, solução aquosa com 3,0 mg·L ⁻¹ de CLR e solução de NaCl 3,5% em massa por volume.....	75
Figura 65 – (a) Junção entre uma curva de polarização média (vermelha) com as curvas anódicas e catódicas (azul) (b) e (c) obtidas com eletrodos independentes para o aço ASTM A1018 imerso em solução aquosa contendo 3,0 mg·L ⁻¹ de CLR.....	76
Figura 66 – Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa DI contendo 3,0 mg·L ⁻¹ de CLR para o aço ASTM A1018 em regime dinâmico e estático.....	77
Figura 67 - Diagramas de Nyquist em função do tempo de imersão em água deionizada com 3,0 mg.L ⁻¹ de CLR para o aço ASTM A1018: (a) até 74 horas (3 dias); (b) até 12 dias; (c) até 51 dias; (d) até 78 dias.....	78
Figura 68 – Amostra no intervalo de 1h até 1450h de imersão em solução aquosa DI contendo 3,0 mg.L ⁻¹ de CLR.	80
Figura 69 – Diagramas de Nyquist para o aço ASTM A1018 após a) 1h e b) 6 dias (144 h) de imersão em água deionizada com 3,0 mg.L ⁻¹ de CLR. Em cada diagrama está	

apresentada a reta que ajusta os pontos AF dos diagramas e o ângulo que esta faz com o eixo real dos diagramas	82
Figura 70 – Representação da distribuição das camadas de produtos de corrosão na superfície do eletrodo ASTM A1018 em água DI com 3,0 mg.L ⁻¹ de CLR e o circuito equivalente resultante.....	83
Figura 71 - Circuito elétrico equivalente incluindo elemento representando poros de de Levie (Ls) com comprimento finito.....	84
Figura 72 - Diagramas experimentais (Y) e ajustados (X) com circuito equivalente da Figura 71: (a) 1 hora; (b) 74 horas de imersão para o aço ASTM A1018 em água deionizada na presença de CLR.....	84
Figura 73- Circuito elétrico equivalente utilizado para ajuste dos diagramas de impedância obtidos para o aço ASTM A1018 até 12 dias de imersão em água deionizada na presença de CLR.....	85
Figura 74- Diagramas experimentais (Y) e ajustados (X) com circuito equivalente da Figura 73: (a) 1 hora; (b) 74 horas; (c) 7 dias; (d) 12 dias de imersão para o aço AISI A1018 em água deionizada na presença de CLR	85
Figura 75- Variação com o tempo de ensaio dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas de impedância do aço AISI A1018 imerso em água deionizada na presença de CLR: (a) elementos resistivos; (b) expoentes dos elementos de fase constante.....	86
Figura 76 - Diagramas de Nyquist em função do tempo de imersão em água de torneira com 3,0 mg.L ⁻¹ de CLR para o aço ASTM A1018.....	88
Figura 77 - Documentação fotográfica da superfície do eletrodo de aço ASTM A1018 em função do tempo de imersão em solução de água da torneira com 3,0 g.L ⁻¹ de CLR.	89
Figura 78 - Diagramas experimentais (Y) e ajustados (X) com circuito equivalente da Figura 73: (a) 1 hora; (b) 168 horas de imersão para o aço AISI A1018 em água de torneira na presença de 3,0 g.L ⁻¹ de CLR.....	89

INDICE DE TABELAS

Tabela 1- Etapas do processo de tratamento de água potável	17
Tabela 2 - Parâmetros de controle de potabilidade da água.	18
Tabela 3- Norma AWWA C200 (2005) - Tubos para transmissão e distribuição de água.	20
Tabela 4 – Produtos de corrosão mais comuns em aço carbono.	28
Tabela 5 - Composição de diferentes tipos de produtos de corrosão em aço em diferentes condições ambientais - Gt: goethita; Lp: lepidocrocita; Ak: akaganeíta; Hm: hematita; Mh: maghemita; Mt: magnetita; Wu: wustita; GR: green rust; () traços	29
Tabela 6 - Composição do aço carbono ASTM A1018 utilizado em tubulações para distribuição de água (L.E. = Limite de Escoamento e L.R. = Limite de Resistência.)	52
Tabela 7 – Condutividade e pH das soluções utilizadas nos ensaios eletroquímicos	54
Tabela 8 - Porcentagem média dos elementos no aço ASTM A1018 determinados por EDS.	60
Tabela 9 – Concentração típica de íons naturalmente característicos da água de torneira.	87

ABREVIATÓES

CLR - Cloro Livre Residual.

ASTM - American Society for Testing and Materials.

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

ETA - Estações de Tratamento de Água.

OMS - Organização Mundial da Saúde.

AWWA - American Water Works Association.

SAW - Submerged Arc Welding.

ERW - Electric Resistance Welding.

GR - Green Rust.

PCA – Potencial de Circuito Aberto.

CP - Curvas de Polarização.

RPL - Resistência de Polarização Linear.

EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

TSL - Teoria de Sistemas Lineares.

CE - Circuito Equivalente.

Rs - Resistência da Solução.

Rp - Resistência à Polarização.

CDE - Capacitância da dupla camada elétrica.

ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado.

ET - Eletrodo de Trabalho.

MO - Microscópio Óptico.

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura.

EDS - Espectroscopia por Dispersão de Energia.

DI – Água Deionizada.

pH - Potencial Hidrogeniônico

SMEWW - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

DRX - Difração de Raios-X.

FTIR - Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. Sistema de Tratamento e Distribuição de Água Potável	16
3.2. Parâmetros de controle	18
3.3. Cloração	18
3.4. Tubulações para a distribuição de água potável	19
3.5. Microestrutura do aço-carbono	21
3.5.1. Inclusões em aço-carbono	22
3.6. Corrosão	24
3.6.1. Caracterização de Produtos de Corrosão por FTIR	29
3.6.2. Ensaio Eletroquímico	32
3.6.3. Curvas de Polarização (CP)	32
3.6.4. Resistência de Polarização Linear (RPL)	33
3.6.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	34
3.6.5.1. Princípios Teóricos da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	35
3.6.5.2. Representações Gráficas	36
3.6.5.3. Circuitos Equivalentes	39
3.6.5.4. EIS para o estudo de metais recobertos por produtos de corrosão	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1. Materiais	52
4.1.1. Amostra ASTM A1018	52
4.1.2. Eletrólitos	53
4.2. Métodos	53
4.2.1. Análises Microestruturais	53
4.2.2. Ensaio Eletroquímico	54
4.2.3. Análise por Difração de Raios X	56
4.2.4. Análise por FTIR	56

	12
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1. <i>Fases e Inclusões.....</i>	58
5.2. <i>Análise dos produtos de corrosão.....</i>	61
5.2.1. <i>Influência do posicionamento do eletrodo sobre o processo corrosivo.....</i>	68
5.2.2. <i>Transformação de lepidocrocita (γ-FeOOH) para magnetita (Fe_3O_4).....</i>	69
5.3. <i>Ensaio Eletroquímico.....</i>	72
5.3.1. <i>Varição do Teor de Cloro Livre Residual (CLR).....</i>	72
5.4. <i>Potencial de Circuito Aberto (PCA).....</i>	73
5.5. <i>Resistência à Polarização Linear (RPL).....</i>	73
5.6. <i>Curvas de polarização (CP).....</i>	75
5.7. <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....</i>	75
6. CONCLUSÕES.....	90
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
8. BIBLIOGRAFIA.....	93

1. INTRODUÇÃO

Fundamental para o crescimento e desenvolvimento de qualquer civilização antropológica, a disponibilidade de água potável tem sido historicamente associada a grandes aumentos na melhoria da saúde pública e, conseqüentemente, expectativa de vida. A mais antiga evidência de distribuição de água conhecida foi a de um sistema de calhas de drenagem, encontrado na Mesopotâmia, e estima-se sua construção em cerca de 3000 A.C. Tratavam-se de artefatos rudimentares feitos de barro misturado com palha. Tubos de latão e cobre foram encontrados no Egito, e acredita-se terem sido confeccionados em aproximadamente 2500 A.C. Os romanos, por sua vez, fizeram uso extensivo de tubos, juntando folhas de chumbo em forma de tubulações para transportar água para o abastecimento de seus centros (1).

Atualmente é notória a crise de abastecimento de água decorrente de fenômenos climáticos pouco compreendidos, não só no estado de São Paulo, como em outros estados e países. Neste contexto pesquisar tecnologias que minimizem as perdas nas etapas de tratamento e distribuição de água é no mínimo relevante. A principal causa de perda está diretamente relacionada a vazamentos em tubulações de distribuição, ocasionados principalmente por processos corrosivos (2). Os custos atribuídos aos danos de corrosão de todos os tipos têm sido calculados como sendo da ordem de 3 a 5 por cento do produto interno bruto dos países industrializados (3). No setor de produção e distribuição de água, apenas no Brasil, estima-se um prejuízo financeiro de cerca de R\$ 8,015 bilhões/ano (correspondente a aproximadamente 80% dos investimentos em água e esgoto realizados em 2013) (4).

A corrosão é a deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o meio operacional, resultando em alterações prejudiciais e indesejáveis ao primeiro, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso (5). A corrosão eletroquímica em meios aquosos é o mecanismo mais comum pelo qual se processa a degradação metálica, correspondendo a praticamente 90% dos casos, e isto é esperado, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente (6). Posto isto, não há pelo que se espantar com os enormes custos financeiros relativos à troca e manutenção de equipamentos e tubulações para, por exemplo, o tratamento e distribuição de água potável.

Uma reação é considerada eletroquímica se a ela estiver associada uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica, associada à passagem de corrente iônica em um eletrólito condutor. Assim, a passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons e elétrons. Dessa forma, na maioria das reações que se manifesta em uma superfície metálica, as semi-reações catódica e anódica são separadas espacialmente, ocorre passagem de corrente através do metal, e, portanto, a reação é eletroquímica em sua natureza (6). No caso das tubulações de aço carbono, quando estas estão em contato com a água, poderá ocorrer a formação de células galvânicas resultantes da falta de homogeneidade no material ou do seu meio circundante devido a fatores diversos, como a diferença de composição (especialmente concentração de impurezas) entre os grãos, os contornos de grãos, a desordem da estrutura cristalina na película de óxido, a presença de inclusões, a formação de produtos de corrosão não protetores, dentre outros motivos. No lado da água, ao entrar em contato com o aço carbono, ocorre a influência da concentração de sólidos dissolvidos, temperatura, vazão, presença de oxigênio dissolvido etc. Estes dois conjuntos de fatores favorecem a ocorrência de reações eletroquímicas. (7) (8).

Na produção de água potável, uma das etapas mais importantes do tratamento consiste na cloração, que tem como objetivo exterminar os micro-organismos prejudiciais à saúde pública. A adição do cloro à água gera o cloro livre residual (CLR) nas formas do ácido hipocloroso (HOCl) ou do íon hipoclorito (OCl⁻). Dada à natureza reativa dos compostos clorados, é do senso comum creditar a estes a responsabilidade pela maioria dos problemas relacionados à corrosão eletroquímica em tubulação para adução de água potável. Entretanto, a concentração média de CLR utilizada para potabilidade da água é convenientemente baixa (em média 2,5 mg.L⁻¹) para considerá-lo como único elemento deletério no sistema de distribuição. A própria concentração de oxigênio, molécula com elevada afinidade eletrônica e naturalmente dissolvida na água, precisa ser considerada, pois o oxigênio é um elemento primordial para as reações de oxirredução e para a formação dos óxidos na superfície dos aços utilizados na confecção das tubulações. Além disso, há de se considerar também o possível efeito catalisador, para os processos eletroquímicos, do fluxo turbulento da água nas tubulações durante o processo de distribuição.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é de empregar técnicas eletroquímicas para estudar a corrosão do aço ASTM A1018, um dos mais utilizados na confecção de dutos de distribuição de água potável no estado de São Paulo, em solução de hipoclorito de sódio, com concentração de cloro livre residual (CLR) equivalente àquela encontrada nos sistemas de distribuição de água potável.

Objetivos específicos:

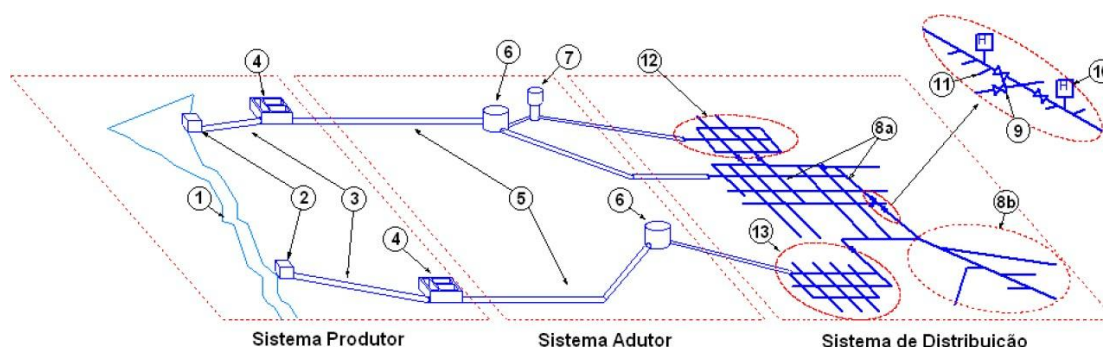
- Caracterização da microestrutura do aço ASTM A1018.
- Identificação dos tipos produtos de corrosão formados e sequência cronológica de formação destes na superfície do aço ASTM A1018 em regimes de imersão.
- Realização de ensaios eletroquímicos para avaliação da evolução do processo corrosivo na superfície do aço ASTM A1018, associando-os a um modelo de evolução da estrutura física da camada de produto de corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Sistema de Tratamento e Distribuição de Água Potável.

No estado de São Paulo a principal concessionária responsável pelo tratamento e distribuição de água potável para a população é a SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), sendo esta a maior empresa brasileira do setor de saneamento básico. A unidade de negócio de produção de água da empresa é responsável pelo tratamento da água que abastece os quase 18 milhões de habitantes da Região Metropolitana de São Paulo (9). Entre suas atribuições está a gestão dos recursos hídricos reservados em 20 represas, o tratamento da água em 8 estações de tratamento de água (ETA) e sua distribuição por uma rede de adutoras de 1270 km até os 137 centros de estocagem e distribuição, com um volume diário de água potável produzido que gira em torno de 68 m³/s. (9). Toda estrutura está genericamente organizada na Figura 1 (10).

Figura 1 – Sistema de tratamento e distribuição de água potável: 1. Manancial (rio ou represa), 2. Captação, 3. Adutora de água bruta, 4. Estação de Tratamento de Água, 5. Adutora, 6. Reservatório elevado, 7. Reservatório Torre, 8. Rede de distribuição, (a) em anéis, (b) ramificado, 9. Válvula de isolamento (registro), 10. Hidrante, 11. Ramal domiciliar, 12. Zona alta, 13. Zona baixa.



Fonte - *MISIUNAS, D. Failure Monitoring and Asset Condition Assessment in Water Supply Systems. Lund, Sweden : Lund University, 2005.*

A Estação de Tratamento de Água (ETA) é o local onde é realizada a purificação da água captada para torná-la própria para consumo. A captação da água bruta é feita em rios ou represas que possam suprir a demanda da população e das indústrias em geral. Antes de ir para o sistema de distribuição, através das adutoras, a água passa por um processo de tratamento conforme esquematizado no fluxograma na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma resumido do processo de tratamento e distribuição de água.



Fonte - SABESP. sabesp. Agência virtual. [Online].

O processo convencional de tratamento de água é dividido em diversas etapas (Tabela 1), e em cada uma delas existe um rígido controle analítico das dosagens de produtos químicos e acompanhamento dos padrões de qualidade (9).

Tabela 1- Etapas do processo de tratamento de água potável.

Etapas	Descrição
Pré-cloração	Inicialmente o cloro é adicionado assim que a água chega à estação. Isso facilita a retirada de certos contaminantes, matéria orgânica e metais.
Pré-alcalinização	Depois do cloro, a água recebe cal ou soda, que servem para ajustar o pH aos valores exigidos nas fases seguintes do tratamento.
Coagulação	Nesta fase, é adicionado sulfato de alumínio, cloreto férrico ou outro coagulante, seguido de uma agitação consistente da água. Assim, as partículas de sujeira ficam eletricamente desestabilizadas e mais fáceis de agregar.
Floculação	Após a coagulação, há uma mistura lenta da água, que serve para provocar a formação de flocos com as partículas.
Decantação	Neste processo, a água passa por grandes tanques, fornecendo tempo necessário para precipitação dos flocos de sujeira formados na etapa anterior.
Filtração	A água atravessa tanques formados por pedras, areia e carvão antracito. Eles são responsáveis por reter a sujeira que restou da fase de decantação
Desinfecção	É feita uma adição de cloro no líquido (Pós-Cloração) antes de sua saída da E.T.A. Ela garante que a água fornecida chegue isenta de microrganismos.
Fluoretação	O flúor é adicionado na forma de ácido fluorsilícico à água. A substância ajuda a prevenir cáries.

Fonte - SABESP. sabesp. Agência virtual. [Online].

Todas as etapas do processo possuem sua importância, entretanto quando falamos de potabilidade estamos nos referindo diretamente à eliminação dos microrganismos pela desinfecção da água. Apenas para se ter uma ideia da importância da desinfecção, segundo a OMS, cerca 80% de todas as doenças em países subdesenvolvidos estão relacionadas ao consumo de água não potável (11).

3.2. Parâmetros de controle

No Brasil os parâmetros de controle de potabilidade da água são especificados pela Portaria N° 2914, 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde que dispõe, entre outras coisas, sobre as normas gerais de utilização, produção e especificações de controle de qualidade da água. Nesta Portaria fica definido, entre outros, que a água para consumo humano, na saída da estação, deve atender os requisitos da Tabela 2:

Tabela 2 - Parâmetros de controle de potabilidade da água.

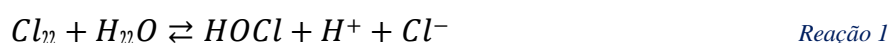
Parâmetros de Controle de Potabilidade da Água	
pH	7,00 ± 0,5
CLR	2,5 ± 0,5 mg·L ⁻¹
Turbidez	5 UT
Flúor	0,7 ± 0,2 mg·L ⁻¹
Ferro	0,5 ± 0,2 mg·L ⁻¹

Fonte - SABESP. *sabesp*. Agência virtual. [Online].

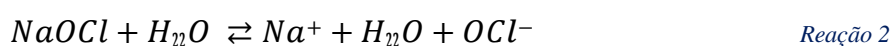
3.3. Cloração.

O cloro é o produto mais utilizado em todo o mundo para desinfecção de águas e esgotos, e a sua principal função é a de exterminar organismos patogênicos, evitando doenças de transmissão hídrica, preservando a saúde pública. O cloro, na sua forma livre, destrói uma enzima essencial ao metabolismo de diversos microrganismos (triose fosfato di-hidrogenase) inativando-os biologicamente e inibindo a sua proliferação (12).

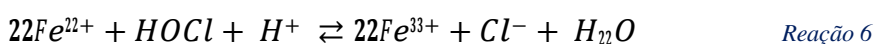
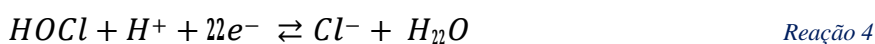
Para o processo de desinfecção, o cloro pode ser adicionado à água diretamente na forma gasosa (Cl₂), como na Reação 1, ou através de compostos clorados, como hipoclorito de cálcio ou de sódio (NaOCl), dentre outros. Estes compostos de cloro produzem ácido hipocloroso (HOCl) e íons hipoclorito (ClO⁻) quando dissolvidos em água (7). Denomina-se cloro livre residual (CLR) o cloro presente na água sob as formas de ácido hipocloroso ou íon hipoclorito ainda não reagido com a matéria inorgânica, orgânica ou microrganismos (13).



Quando a cloração é feita a partir de hipoclorito de sódio, a dissociação se processa segundo a Reação 2, estabelecendo-se também o equilíbrio da Reação 3 (13):

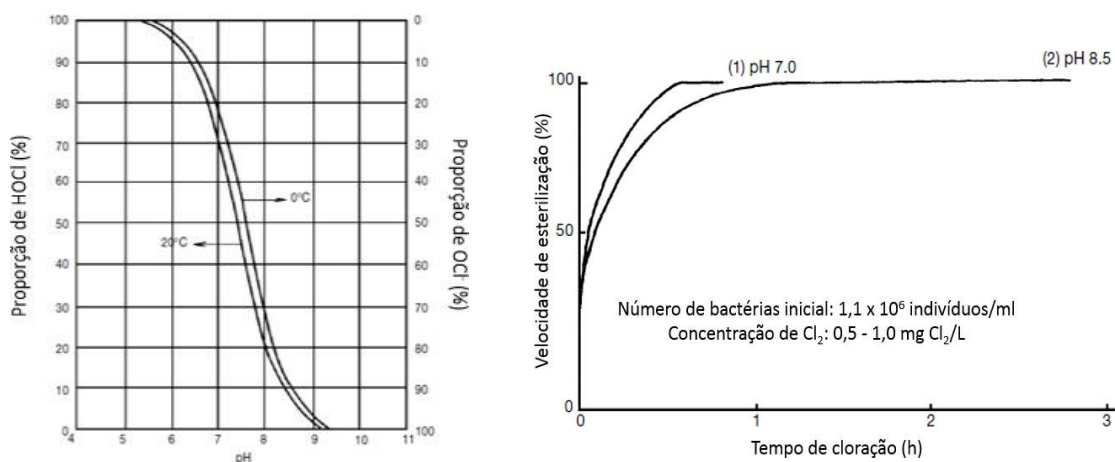


De acordo com Frateur et al. (14) o cloro livre adicionado no tratamento de água pode ser consumido por via química e/ou eletroquímica, diminuindo assim a quantidade efetiva de CLR disponível para desinfecção. No primeiro grupo de reações está incluída a demanda de cloro inicial, que corresponde à reação do cloro com compostos facilmente oxidáveis, o consumo por matéria orgânica e pelo próprio biofilme. O consumo do CLR por processos eletroquímicos, com conseqüente oxidação do metal, consiste na redução do ácido hipocloroso (Reação 4), do hipoclorito (Reação 5) ou ainda a oxidação de íon ferroso a férrico (Reação 6).



A reação 6, apesar de não ser eletroquímica, consome os íons Fe^{2+} deslocando o equilíbrio da reação de oxidação do Fe. A prevalência de uma ou outra espécie química (Figura 3a), tal qual a velocidade de esterilização na água (Figura 3b), está diretamente relacionada ao pH do sistema. Em soluções ácidas, as principais espécies são Cl_2 e HOCl enquanto, em soluções alcalinas, o íon OCl^- é predominante e significativamente menos efetivo para a esterilização dos microrganismos (15).

Figura 3 – a) Proporção de HOCl, OCl^- em função do pH e b) velocidade de esterilização em função do pH.



Fonte - KURITA. Handbook of Water Treatment. Tokyo : KURITA, 1999 (adaptado).

3.4. Tubulações para a distribuição de água potável.

As tubulações para distribuição de água potável podem ser confeccionadas em diversos tipos e tamanhos, sendo estas divididas em três categorias principais: tubos metálicos, de cimento e de plástico. Os tubos metálicos incluem tubos de aço, de ferro galvanizado e de ferro fundido, os de cimento incluem os de concreto e de fibrocimento e os de plásticos incluem policloreto de polivinila (PVC) e tubos plastificados (16).

Para confecção dos dutos para distribuição de água potável utilizados no estado de São Paulo costuma-se utilizar as normas AWWA C200 40286 (2005) (Tabela 3) com ligas de aço do tipo ASTM A36, A283 e A572 quando confeccionados a partir de chapas e ASTM A1011 e A1018 quando confeccionados a partir de bobinas.

Tabela 3- Norma AWWA C200 (2005) - Tubos para transmissão e distribuição de água.

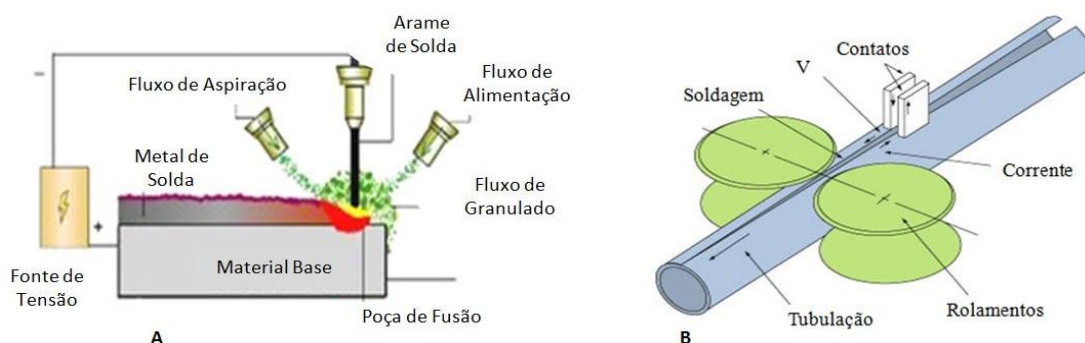
Norma AWWA C200 (2005) - Tubos para transmissão e distribuição de água	
Diâmetro Nominal	>150 mm
Processos de Solda	ERW – SAWH – SAWL – Seamless
Testes Destrutivos	Análise Química – Tração – Dobramento
Testes Não Destrutivos	Teste Hidrostático
Normas de Aço	Chapas: ASTM (A36 – A283 – A572) Bobinas: ASTM (A1011 – A1018)

Fonte - **TENARIS**. Tubos para Saneamento. São Paulo : Confab Industrial S.A, 2010.

As soldagens tipicamente utilizadas para a confecção das tubulações de aços baixo carbono são por arco submerso e por resistência elétrica (Figura 4). A soldagem por arco submerso (SAW - Submerged Arc Welding) ocorre por processo automático no qual o calor é fornecido por um arco desenvolvido entre um eletrodo de arame sólido ou tubular e a peça-obra. Tanto o metal base quanto a poça de fusão ficam totalmente submersos em um fluxo granuloso que garante a proteção contra os efeitos da atmosfera. O fluxo granuloso funde-se parcialmente, formando uma camada de escória líquida, que depois é solidificada (17).

Na soldagem por resistência elétrica (ERW - Electric Resistance Welding) as peças a serem unidas são coalescidas pelo calor gerado por efeito de resistência elétrica, quando se passa uma corrente através de um circuito elétrico do qual fazem parte as peças a serem soldadas que são mantidas em contato sob pressão (18).

Figura 4 – Representações esquemáticas: A) Processo de soldagem por arco submerso (SAW) e B) Processo de soldagem por resistência elétrica (ERW).



Fonte - **OKUMURA, TOSHIE**. Engenharia de soldagem e aplicações. Rio de Janeiro : LTC - Livros técnicos e científicos, 1982.

Após a confecção dos tubos estes são submetidos a um rigoroso controle de qualidade em conformidade com as normas vigentes, estocados e, quando solicitados, são enviados e instalados nos locais de demanda (Figura 5).

Figura 5 - Locais tipicamente usuais para instalação dos dutos de distribuição de água potável.



Fonte - Norma Técnica Sabesp NTS 285. Fabricação de tubos e peças especiais de aço. (Especificação 0100-400-S3). São Paulo, 2015.

No caso específico da SABESP, os tubos podem ser fornecidos nos comprimentos nominais de 6 ou 12 metros, conforme definido no instrumento de contratação. A tolerância admissível em tubos de comprimento nominal de 6 metros é de ± 50 mm em no mínimo 90% do lote. O perímetro dos tubos e peças pode exceder ao perímetro calculado a partir do diâmetro nominal em até $2/3$ da espessura da chapa, limitado a um valor máximo de 15 mm. (19).

Após a instalação os principais problemas estão relacionados a vazamentos na rede de distribuição, que podem ocorrer principalmente devido à corrosão das tubulações. Esse problema é de difícil detecção, pois, normalmente, a água infiltra no solo e, quando se percebe o dano, ele já está em estágio avançado. A priori os principais processos corrosivos em tubulações para distribuição de água resultam de células diferenciais de corrosão, que existem em grande variedade (20).

3.5. Microestrutura do aço-carbono

De modo geral, a resistência à corrosão de um material é uma propriedade fortemente dependente da microestrutura, que, por sua vez, é determinada pela composição, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases e dos defeitos cristalinos (21). Sendo esta também influenciada pela presença de inclusões, intermetálicos, impurezas, etc.

Em ligas metálicas, a microestrutura é caracterizada pelo número de fases presentes, por suas proporções, e pela maneira pela qual elas estão distribuídas ou arrançadas (22). Duas fases nunca possuem propriedades completamente idênticas, pois possuem elementos constituintes e estruturas diferentes (23). Os constituintes

fundamentais dos aços-carbono são o ferro e o carbono. Este último combina-se com uma parte do ferro, formando o carboneto de ferro, Fe_3C .

Quando o aço está no estado de fusão, o carbono se encontra inteiramente dissolvido na massa líquida, constituindo com o ferro uma solução homogênea (24). Durante o processo de resfriamento ocorrem diversas transformações de significativa importância para a composição final das ligas de aço carbono, e que, na condição de equilíbrio, podem ser acompanhadas criteriosamente pelo diagrama de fases (Figura 6). Uma destas é a transformação eutetóide, onde a composição se transforma a partir de uma microestrutura de fase única para uma estrutura lamelar, que consiste em plaquetas alternadas de α e β (22). Quando encontrada em aços e ferros fundidos, esta estrutura é chamada de "perlita" devido a sua aparência madreperla, brilhante sob o microscópio (25). Nesta transformação, a austenita restante do resfriamento do aço transforma-se em perlita (Reação 7), que é uma mistura de ferrita e cementita constituída por lamelas finas justapostas destes dois componentes (22):

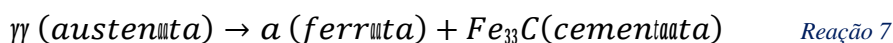
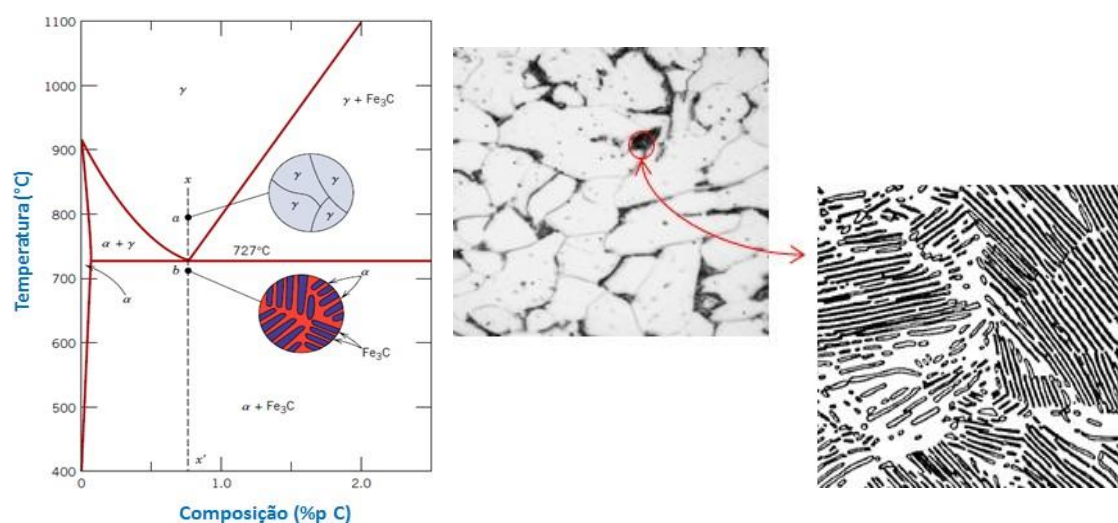


Figura 6 – Diagrama de fase do aço carbono com destaque para formação da perlita.



Fonte - CALLISTER, W.D. Materials Science and Engineering. Danvers : John Wiley & Sons, Inc., 2010.

A perlita é mais dura e resistente que a ferrita, porém mais branda e maleável que a cementita. Apresenta-se na forma laminar, reticular ou globular (24) ficando em relevo depois de ataque com ácido nítrico (26).

3.5.1. Inclusões em aço-carbono.

A influência das inclusões nas propriedades dos materiais depende de sua natureza, quantidade e distribuição e, além desses fatores, deve-se ter ainda em mente os tamanhos e formas das partículas. Sabe-se que a formação de inclusões é uma

consequência inevitável das reações químico-metalúrgicas que ocorrem durante o processo de fabricação dos aços. Deste modo, todos os tipos de aços contêm inclusões não metálicas de alguma espécie, mesmo que em pequenas quantidades (27).

As inclusões afetam menos as propriedades do metal quando estão homogeneamente distribuídas do que quando estão segregadas ou agrupadas (24) e são geradas normalmente durante o processo de fabricação do aço ainda no estado líquido e, neste sentido, podem ser classificadas como endógenas ou exógenas (28). Inclusões endógenas são resultantes do processo de desoxidação do aço ou são partículas que precipitam durante o resfriamento e a solidificação. Exemplo de um tipo de inclusão por desoxidação são as inclusões de alumina (Al_2O_3) nos aços baixo carbono acalmados ao alumínio. Inclusões exógenas surgem principalmente como consequência de reações químicas incidentais (reoxidação) e de interação mecânica do aço líquido com o que está no ambiente, aprisionamento da escória flutuante e erosão do revestimento refratário (29).

Oikawa et. al. (30) ressaltam que efeitos adversos das inclusões são em grande parte minimizados reduzindo-se seus teores ou alterando suas formas de alongadas para pequenas inclusões globulares menos prejudiciais, mais dispersas, ou ambos, através da adição de determinados elementos de liga como Al, Si, C e Ti durante o processo de fabricação do aço. Entretanto, existem casos onde as inclusões são obtidas propositalmente, como o sulfeto de manganês para melhorar a usinabilidade do aço. Para que o enxofre presente no coque e na sucata não combine com o ferro formando inclusões de sulfeto de ferro com baixo ponto de fusão, manganês é adicionado para formar estas inclusões que são mais estáveis (31).

As inclusões também podem ser classificadas agrupando-as em função de sua composição química. Existem diversas maneiras de classificá-las, inicialmente podem-se dividir as inclusões em óxidos, sulfetos, nitretos e fosfetos (32). Na Figura 7 são apresentados alguns tipos de inclusões conforme a deformação, onde se observa suas composições químicas e aspectos em produtos lingotados e laminados (33).

Figura 7 – Forma das inclusões após a conformação mecânica do aço (OBS: Para simplificação das fórmulas químicas de aluminatos de cálcio, costuma-se usar uma notação reduzida, com a letra A representando o Al_2O_3 e a letra C representando o CaO).

TIPO DE INCLUSÃO	PRODUTO LINGOTADO	PRODUTO LAMINADO
Al_2O_3		
C_{12}A_7		
CA_2		
MnS		
C_{12}A_7 (Anel de sulfeto)		

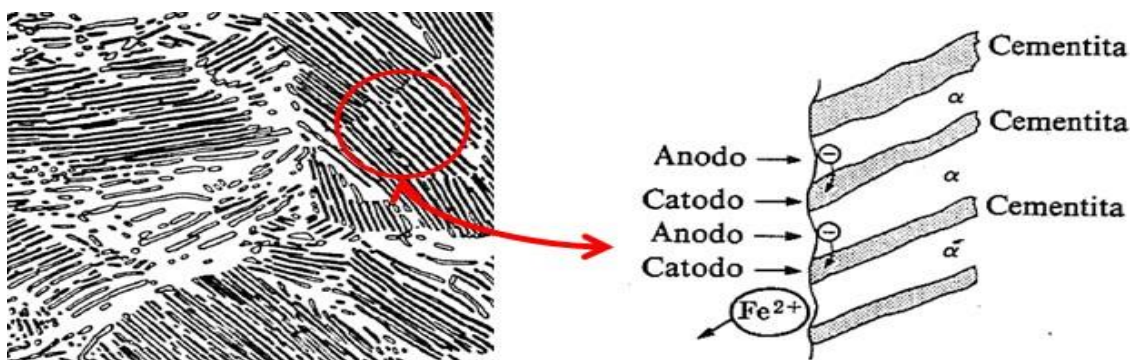
Fonte - GOSH, A. Secondary Steelmaking: Principles and Applications. Florida : CRC Press, 2001. p. 322.

3.6. Corrosão.

A corrosão é um processo interfacial e irreversível, decorrente da interação de um material (metal, cerâmica, polímeros) com o seu ambiente que resulta no consumo ou dissolução de um de seus componentes ou do próprio material (8). Quando envolve metais, na maioria das vezes, as reações são eletroquímicas. Nestas, ocorre o transporte eletrônico e iônico, e os fenômenos de oxidação e de redução se encontram espacialmente separados (34). De fato, para materiais metálicos, o mecanismo eletroquímico representa cerca de 95% dos processos de deterioração. As reações de oxidação e redução são muitas vezes referidas como reações de meia célula e podem ocorrer localmente (em um mesmo material e, às vezes, separadas por distâncias submicrométricas) ou separadas por grandes distâncias (20). Uma combinação de dois condutores elétricos (eletrodos) imersos em um eletrólito é chamada de célula galvânica em honra ao grande cientista Luigi Galvani (35).

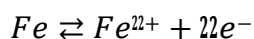
Não há limitações de tamanho para células galvânicas. A Figura 8 ilustra uma célula em escala microscópica no aço carbono, formada a partir do contato entre as fases ferrita e perlita (23). Cada fase possui um potencial de eletrodo próprio, de forma que muitas ligas bifásicas originam células galvânicas quando em contato com um eletrólito. Devido à existência de locais de menor potencial elétrico (anodos) e locais com maior potencial elétrico (catodos) acaba ocorrendo espontaneamente um fluxo de elétrons, do anodo para o catodo, favorecendo as reações eletroquímicas (Figura 8).

Figura 8 - Micro células galvânicas (perlita). As duas fases diferem em composição e em estrutura, portanto possuem diferentes potenciais de eletrodo e formam uma pequena célula galvânica.



Fonte - VAN VLACK, L.H. Princípios de Ciência dos Materiais. São Paulo : Edgard Blucher, 2000.

No caso do aço, o ferro age como anodo e é oxidado (Reação 8), resultando em um processo contínuo de dissolução do metal, a menos que algum fator superveniente determine a extinção da pilha de corrosão.



Reação 8

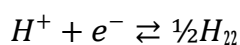
Geralmente, a corrosão eletroquímica do aço em meio úmido ou aquoso envolve ao menos uma das quatro reações catódicas apresentadas a seguir. A primeira possibilidade ocorre em soluções aeradas ácidas e envolve a redução do oxigênio com o íon H^{+} (36):



Reação 9

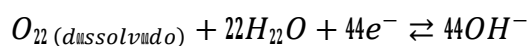
O oxigênio dissolvido reage com os íons de hidrogênio disponíveis de forma aleatória sobre a superfície do ferro, independentemente da presença ou ausência de impurezas no metal (3).

Em meio desaerado ácido os íons de hidrogênio são os agentes oxidantes:



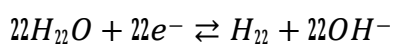
Reação 10

Em meio aerado, neutro ou alcalino, o oxigênio é reduzido:



Reação 11

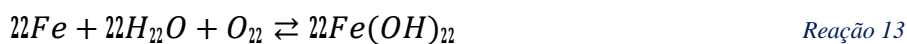
Já a evolução do hidrogênio pode ocorrer em soluções neutras ou básicas a partir da redução da água:



Reação 12

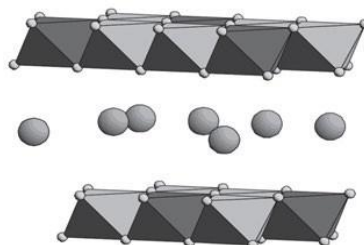
No caso em estudo deve-se considerar também a possibilidade de ocorrência das reações envolvendo o CLR, como já destacado anteriormente (Reações 4-6).

Classicamente, a reação anódica 8 e a reação catódica 11 têm como consequência o início da produção, entre outros, de um produto de corrosão conhecido como hidróxido de ferro (II) (Reação 13):



A substância $Fe(OH)_2$ (hidróxido ferroso), que também pode ser escrita como $FeO \cdot nH_2O$ (óxido ferroso hidratado) é branca quando pura, entretanto é naturalmente esverdeada devido à incipiente oxidação por via aérea (3). Conhecida também como *Green Rust* (GR) ou Ferrugem Verde, esta substância pertence a um grupo de óxidos de ferro constituídos por camadas octaédricas de Fe^{2+} , Fe^{3+} e $(OH)^-$ (37), (Figura 9).

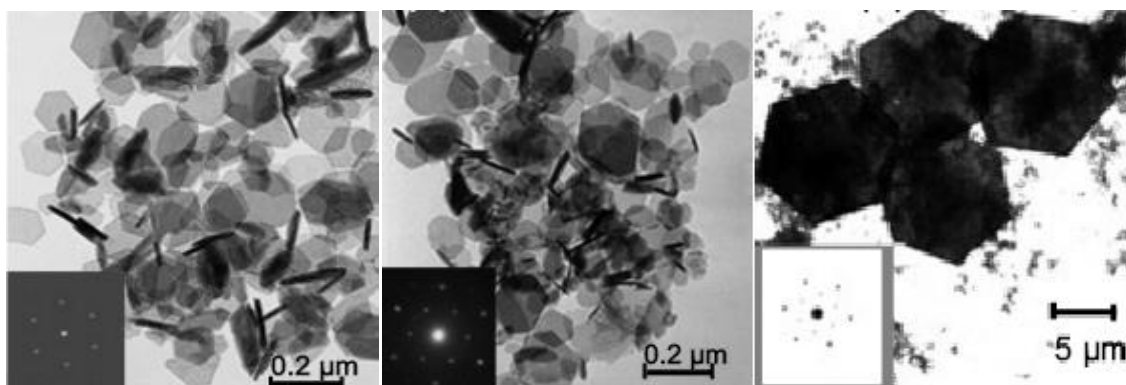
Figura 9 – Estrutura cristalográfica genérica da Green Rust.



Fonte - CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Weinheim : Wiley - VCH Verlag, 2003.

Para manter a neutralidade iônica, visto que as sucessivas camadas de ferro geram regiões com cargas positivas devido à presença de Fe^{3+} e Fe^{2+} , ânions como Cl^- (GR I) e SO_4^{2-} (GR II) são naturalmente incorporados entre estas camadas (38) (39), formando geralmente estruturas cristalográficas com características hexagonais, cuja forma cristalina mais comum está apresentada na Figura 10 (40). Entretanto, dada a sua baixa estabilidade termodinâmica, a GR dificilmente será um depósito permanentemente estável na superfície do aço (38).

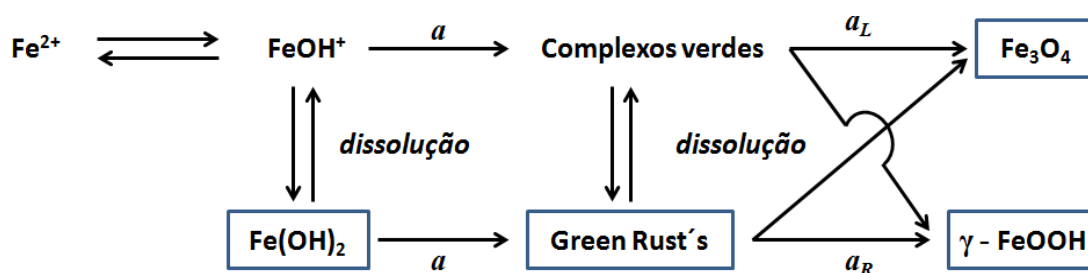
Figura 10 – Diversas estruturas cristalográficas hexagonais características da Green Rust, obtidas de forma sintética.



Fonte - GENIN, JEAN-MARIE. 5, Villers-lès-Nancy, França : ELSEVIER, 2005, Solid State Sciences, Vol. 7, pp.545–572.

Para Loyaux et. al. (41) a oxidação da GR pode resultar na formação de Goethita (α -FeOOH), Lepidocrocita (γ -FeOOH), Hematita (α -Fe₂O₃) Maghemita (γ -Fe₂O₃) ou Magnetita (Fe₃O₄), dependendo do pH, composição da solução, tipos de oxidantes, taxa de oxidação, e do grau e taxa de desidratação em um mecanismo genérico proposto por Misawa et. al. (42) semelhante ao apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Mecanismo de transformação da Green Rust.

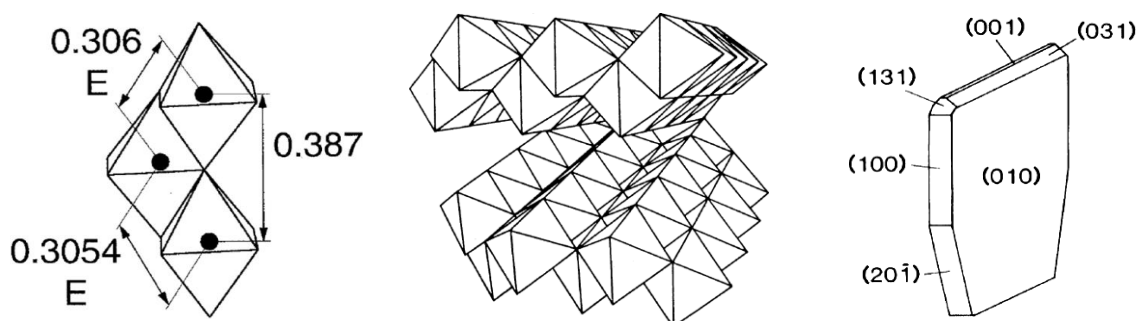


Fonte - MISAWA, T., HASHIMOTO, K. e SHIMODAIRA, S. Formation of Fe(II)-Fe(III) Intermediate Green Complex on Oxidation of Ferrous in Neutral and Slightly Alkaline Sulphate Solutions. Pergamon Press. July de 1973.

Misawa et. al. (42) demonstraram que em soluções neutras ou ligeiramente básicas com íons ferrosos diluídos, o complexo verde intermediário é formado pela oxidação do FeOH^+ , que é designado por a , seguido pela precipitação de Fe_3O_4 , no caso de oxidação lenta por ar (a_L) ou do γ -FeOOH no caso de uma rápida oxidação pelo ar (a_R), respectivamente.

A lepidocrocita, substância de cor alaranjada, é um dos principais produtos de corrosão do aço. É formada pelo empilhamento contínuo de camadas octaédricas de Fe^{3+} e $(\text{OH})^-$ mantidas unidas por ligações de hidrogênio em uma estrutura ortorrômbica, caracterizada cristalograficamente pelo formato de pequenas placas laminares (Figura 12) (43).

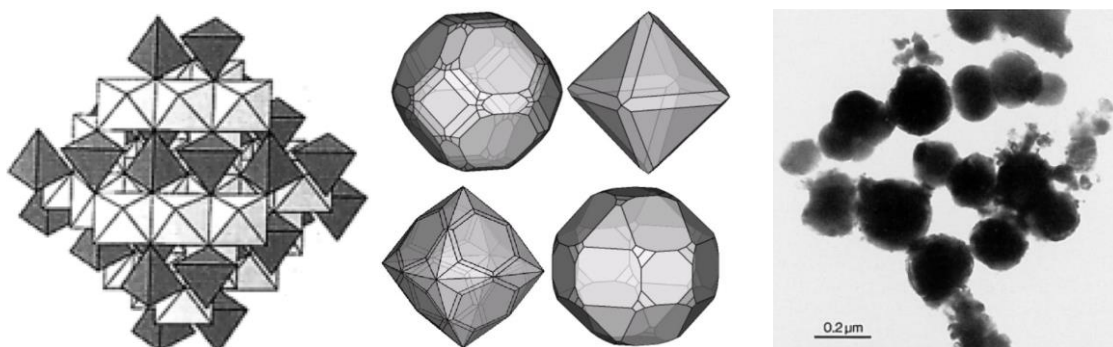
Figura 12 – Estrutura cristalográfica octaédrica da lepidocrocita, com espaçamento entre os núcleos de ferro em nanômetros (a), empilhamento estrutural da lepidocrocita em processo de delaminação (b) e a estrutura cristalina mais comum da lepidocrocita com formato de placas em (c).



Fonte - (a) CHRISTENSEN, H.; NORLUND, A. Hydrogen Bonds of FeOOH. Denmark : Acta Chem. Scand, 1978. Department of Inorganic Chemistry. p. 87, (b) GIOVANOLI, R.; BRUTSCH, R. s.l. Kinetics and mechanisms of dehydration of gamma-FeOOH.: Thermochim, 1975, Vol. 13, (c) CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Weinheim : Wiley - VCH Verlag, 2003.

A magnetita, por sua vez, quando obtida por um processo lento de oxidação, tende a apresentar uma estrutura morfológica mais arredondada (Figura 13), e é caracterizada principalmente pela coloração preta, além de possuir propriedades condutoras e magnéticas (38).

Figura 13 – Arranjo octaédrico da magnetita (a), formas cristalinas mais comuns para magnetita (b), e imagem de amostra de magnetita obtida por microscopia eletrônica de transmissão (c).



Fonte - (a) CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Weinheim : Wiley - VCH Verlag, 2003, (b) GOLDSCHMIDT, V. Atlas der Krystallformen. Heidelberg : Carl Winters Universitätsbuchhandlung, 1923., (c) SCHWERTMANN, U. e MURAD, E. The nature of an iron oxide - Organic iron association in peaty environment. 1988, Clay Mineralogy, pp. 291-299.

Tais exemplos, entretanto, ilustram meramente uma generalização das possibilidades reacionais e consequentes produtos a serem formados. Na realidade existem ao menos 16 óxidos, hidróxidos e óxidos-hidróxidos relacionados apenas ao ferro (Tabela 4) (38), e embora muitos possuam a mesma composição química, diferenciam-se substancialmente em suas propriedades devido à diversidade de estruturas cristalinas possíveis.

Tabela 4 – Produtos de corrosão mais comuns em aço carbono.

Óxidos-Hidróxidos e Hidróxidos em aço carbono	Óxidos
Goethita $\alpha\text{-FeOOH}$	Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$	
Schwertmannita $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Magnetita $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4)$
Ferroxidrita $\delta'\text{-FeOOH}$	
Ferridrita $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Bernalita $\text{Fe}(\text{OH})_3$	
Green Rust $\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_y^{\text{III}}(\text{OH})_{33x+y} + 22y - z(\text{A}^-)$; $\text{A}^- = \text{Cl}^-$ ou $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	Óxido de ferro beta $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Hidróxido de ferro delta $\delta\text{-FeOOH}$	Óxido de ferro teta $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Hidróxido de ferro II $\text{Fe}(\text{OH})_2$	
Akaganeíta $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$	Wurtzita FeO

Fonte - CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Weinheim : Wiley - VCH Verlag, 2003.

Ocampo et. al. (44), por exemplo, analisaram os produtos de corrosão formados em aços baixa liga expostos à atmosfera industrial em longos períodos. Os produtos de corrosão identificados foram lepidocrocita, goethita, hematita e ferroxita, para todos os tempos de exposição. Foi observado que a morfologia, coloração, espessura das camadas de ferrugem e velocidade de corrosão diferem segundo o tipo de aço e o tempo de exposição. Os aços com as menores espessuras de camada de óxido apresentam as menores velocidades de corrosão, camada de óxido mais compacta e maiores valores de resistência à corrosão.

Peabody (20) sempre defendeu em seus trabalhos que as características das camadas de depósitos formadas sobre a superfície de aço, quando expostas a ambientes diversos, podem dar origem a consequências distintas que atuam seja para reduzir a taxa de corrosão, o que significa que o produto de corrosão é protetor; ou para acelerar o processo de corrosão, o que significa que o produto de corrosão não é protetor.

Diversos autores (45) (35) (3) têm salientado, ao longo dos tempos, que os efeitos protetores das camadas de oxidação dependem de uma grande aleatoriedade de fatores, tais como: composição química, adesão, compacidade, capacidade higroscópica e morfologia. A formação de cada tipo de depósito, por sua vez, está diretamente relacionada às condições ambientais do sistema, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição de diferentes tipos de produtos de corrosão em aço em diferentes condições ambientais - Gt: goethita; Lp: lepidocrocita; Ak: akaganeíta; Hm: hematita; Mh: maghemita; Mt: magnetita; Wu: wustita; GR: green rust; () traços.

Tipo de corrosão	Condições	Composição ^(a)
Eletrolítica	H ₂ O pura e estagnada com O ₂ suficiente	Gt, Lp
	H ₂ O fervente com baixo O ₂ e/ou ácido	Mt
	H ₂ O quente e oxigenado	Mt, Lp, GR
Atmosférica	Temperatura e Ambiente Tropical	Lp, Gt, (Mt)
	Alto SO ₂	Gt
	Alto Cl ⁻	Ak
Camada Passiva	Polarização Anódica	Mt, Hm

Fonte - CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Weinheim : Wiley - VCH Verlag, 2003.

3.6.1. Caracterização de Produtos de Corrosão por FTIR

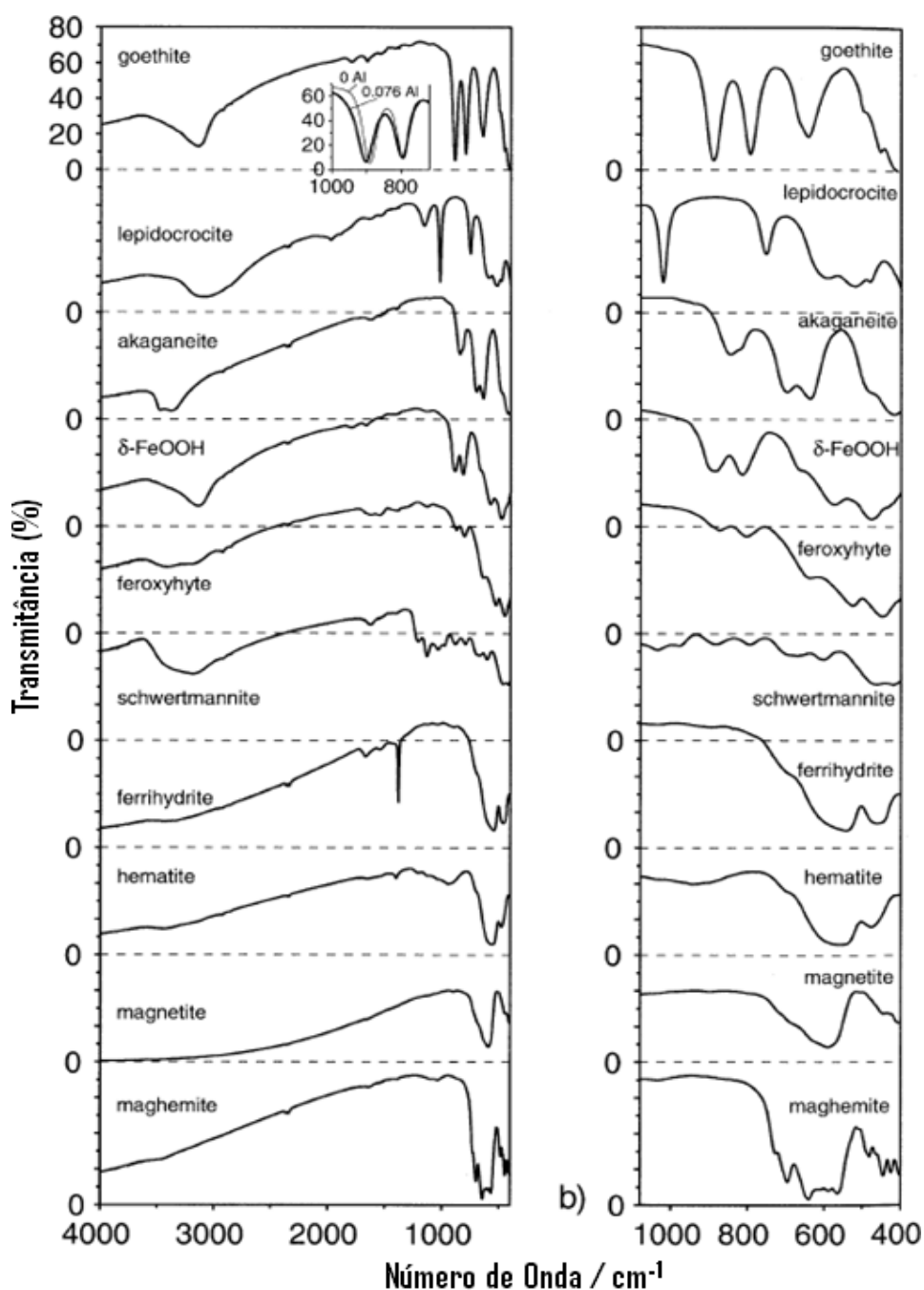
Atualmente existem diversas técnicas não destrutivas aplicáveis para a caracterização e estudo dos óxidos, hidróxidos e óxidos-hidróxidos relacionados ao ferro (38). Esses métodos envolvem espectroscopia, difratometria, magnetometria e microscopia. As técnicas mais amplamente aplicadas ultimamente são: infravermelho

(IR), Mossbauer, ultravioleta-visível (UV-Vis). Neste contexto, nos últimos anos, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) tem sido muito utilizada, devido à sua praticidade operacional e por produzir gráficos bem definidos, que podem ser obtidos a partir de amostras de uma única substância com elevada pureza ou serem utilizados para a identificação de misturas complexas. A FTIR é uma técnica usada para se obter espectros de absorção, emissão, fotocondutividade ou de difração de Raman de infravermelhos de um sólido, líquido ou gás e recolhe, simultaneamente, dados de uma vasta gama espectral.

Em uma molécula os níveis de energia podem ser divididos em três estados: eletrônico, vibracional e rotacional (46). Um espectro infravermelho é um gráfico de radiação constante, absorvida pela frequência incidente da radiação e dada em números de onda (cm^{-1}). A frequência da radiação absorvida depende dos níveis de energia rotacional e das constantes de barreiras interatômicas (47), sendo estes mais fracos à medida que a cristalinidade da amostra diminui (38). O termo espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier provém do fato de ser necessário recorrer-se às transformadas de Fourier (um processo matemático) para converter os dados recolhidos no espectro de radiação (48).

Para depósitos de ferro, a FTIR é uma ferramenta poderosa como meio de investigação e identificação de diversas estruturas, visto que permite o cálculo da média de um grande número de espectros ao mesmo tempo. As bandas de absorção da goethita, por exemplo, são resultantes das vibrações Fe-OH e Fe-O, assim como as dos outros diversos polimorfos FeOOH (Figura 14) (38). Existem ao menos 36 vibrações possíveis apenas para o FeO e 12 vibrações para a hidroxila (49). Para a Lepidocrocita a banda de dobramento do plano em (010) está em 1018 cm^{-1} e a vibração de flexão fora do plano em 750 cm^{-1} (38). A hematita, por sua vez, não contém grupos OH estruturais, possuindo seis modos ativos infravermelhos em dois dos quais os momentos de dipolo são paralelos, nos outros, perpendiculares ao eixo C, como resultado disto apresenta uma banda muito larga a partir de 550 cm^{-1} sendo estas posições sensíveis ao tamanho e forma das partículas (50).

Figura 14 – Espectros FTIR dos principais produtos de corrosão de ligas de ferro.



Fonte - CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Weinheim : Wiley - VCH Verlag, 2003 (Adaptado).

Em seu trabalho sobre absorção de infravermelho Lewis e Farmer (51) demonstraram que a banda 3620 cm^{-1} corresponde a grupos OH duplamente coordenados no plano (001) característicos dos óxidos-hidróxidos de ferro. O trecho OH situa-se entre 2850 e 3160 cm^{-1} , dependendo da morfologia das partículas. As vibrações de estiramento podem variar entre a frequência longitudinal superior e a frequência transversal inferior, de acordo com a morfologia cristalina.

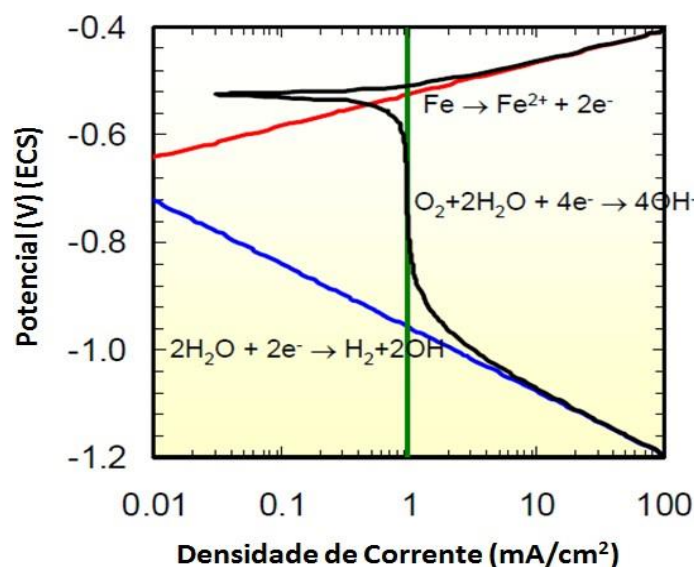
3.6.2. Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos são de extrema utilidade, tanto na investigação de processos corrosivos, como na avaliação e acompanhamento de sistemas de proteção anticorrosiva. A variedade de técnicas é extensa, entretanto existem algumas mais populares e de consagrada confiabilidade metodológica, que foram utilizadas neste trabalho.

3.6.3. Curvas de Polarização (CP)

Neste procedimento experimental, um controle adequado do potencial é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo de trabalho o potencial desejado com relação a um eletrodo de referência, medir a corrente de polarização entre este e um contraeletrodo e registrá-la em função do potencial aplicado. Obtêm-se assim as CP (Figura 15), que representam a relação entre o potencial de eletrodo e a corrente líquida interfacial devida aos processos eletroquímicos interfaciais (6).

Figura 15 – Curvas de polarização com as principais reações eletroquímicas para um aço carbono.



Fonte - **ORAZEM, M. E.** Electrochemical Impedance Spectroscopy. Gainesville : Department of Chemical Engineering, 2008.

As curvas de polarização são gráficos que relacionam o potencial em função do logaritmo da densidade de corrente. Elas foram originalmente desenvolvidas por U. R. Evans, da Universidade de Cambridge, que reconheceu a utilidade de tais diagramas para prever o comportamento da corrosão (35).

3.6.4. Resistência de Polarização Linear (RPL)

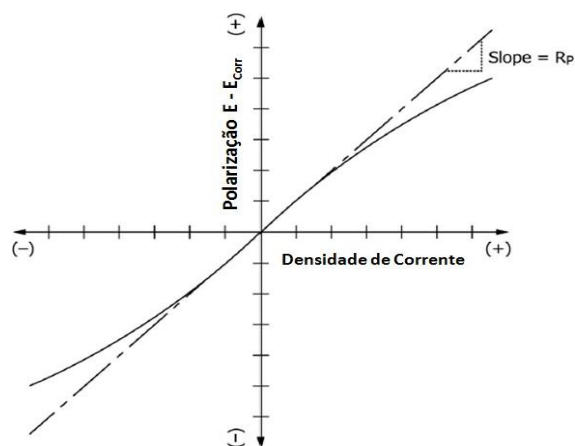
Este método possui a vantagem de determinar a velocidade de corrosão instantânea através da realização de uma polarização por volta de ± 20 milivolts em torno do potencial de corrosão do substrato (35). No procedimento, o eletrodo não é retirado da condição estacionária, e, devido à baixa sobretensão, existe uma relação linear entre corrente e tensão.

Experimentalmente, a resistência de polarização (RP) é definida pela Equação (1) (54), onde o ΔE corresponde à variação do potencial aplicado em torno do potencial de corrosão e o Δi é a corrente resultante da polarização.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad \text{Equação 1}$$

A resistência de polarização, R_p , comporta-se como um resistor e pode ser calculada tomando o inverso do declive da curva do potencial versus a densidade de corrente em torno do potencial de corrosão (Figura 16). Pode ser utilizada para determinar a densidade de corrente de corrosão, utilizando-se a equação de Stern-Geary, que na forma simplificada fica como representada na Equação 2 (6):

Figura 16 – Curva de Polarização Linear teórica.



Fonte - ASTM. G3-14 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. West Conshohocken : ASTM International, 2015.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo:

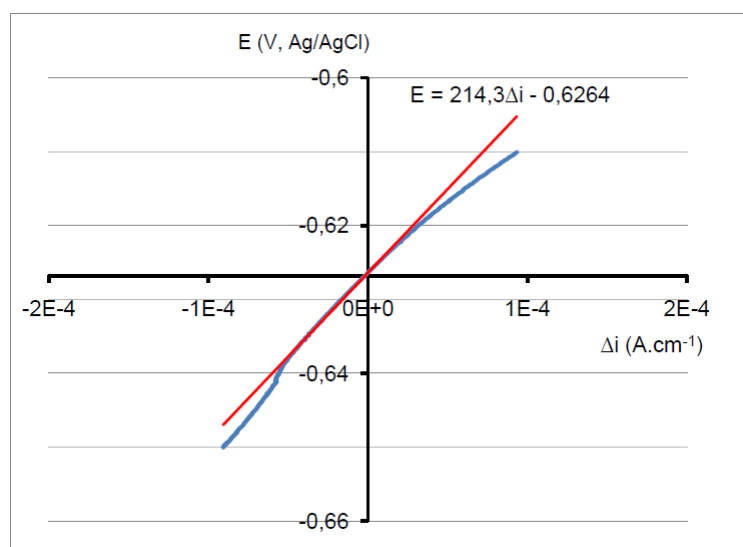
$$B = \frac{\frac{\partial \ln a_a}{\partial (\Delta E)} \frac{\partial \ln a_c}{\partial (\Delta E)}}{\frac{\partial \ln a_a}{\partial (\Delta E)} \frac{\partial \ln a_c}{\partial (\Delta E)}} \quad \text{Equação 3}$$

Na Equação 3, “B” é uma constante, cujo valor depende do processo de corrosão, i_a e i_c são as densidades de corrente anódicas e catódicas e ΔE é a variação da

tensão em Volts (V) (53). A Equação 2 demonstra que a resistência de polarização é inversamente proporcional à densidade de corrente de corrosão. Assim, na ausência de valores de “B”, a determinação de R_p é frequentemente utilizada como uma metodologia direta de classificação da suscetibilidade de um metal à corrosão: quanto maior a R_p mais resistente à corrosão é o material.

Hincapie, D. (54) realizou ensaios de RPL com a finalidade de comparar as taxas de corrosão em tubos API 5L X65 para aplicação sour gas, obtendo-se condições com diferentes microestruturas para o metal, e os resultados mostraram que este parâmetro é constante em função do tempo (Figura 17). O cálculo da velocidade de corrosão foi determinado a partir de dados experimentais, mediante o ajuste de curvas com a aplicação do método gráfico de Mansfeld (55). Uma das conclusões obtidas foi a de que os aços dos tubos na condição como recebida apresentaram valores similares àqueles da condição normalizada. Já os materiais temperados e revenidos apresentaram os menores valores de R_p , indicando uma maior velocidade de corrosão da estrutura martensítica.

Figura 17 - Curva de polarização linear para a amostra API 5L X65A. R_p : 214,3 $\Omega.cm^2$ e E_{corr} : -626,4 mV,Ag/AgCl.



Fonte - HINCAPIE, D. Corrosão, Absorção e Danos Provocados por Hidrogênio em Aços Microligados. São Paulo, 2014.

3.6.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A história da espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) começou a partir das bases estabelecidas por Heaviside no final do século XIX, sob a forma da Teoria de Sistemas Lineares (TSL). A extensão do conceito de impedância para sistemas eletroquímicos aparentemente foi feita pela

primeira vez por Warburg, na virada do século XIX, quando ele derivou a impedância para um processo de difusão (56).

Muitas vantagens convergem para esta técnica, entre as mais importantes, podemos salientar as seguintes (4) (6) (57):

(a) possuir aptidão para fazer medições experimentais de alta precisão com longos períodos de tempo;

(b) possuir capacidade para tratar a resposta por linearização (ou medição de outra forma simplificada) características a uma curva de i - E ;

(c) adquirir dados ao longo de uma ampla gama de tempo ou frequência (10^4 a 10^6 s ou 10^{-4} a 10^6 Hz). Uma vez que o eletrodo deve se encontrar, idealmente, em estado estacionário, não requer conhecimento detalhado sobre a resposta do comportamento da curva de i - E através de grandes faixas de sobretensão.

(d) utilização de sinais de pequena amplitude que não perturbam as propriedades do eletrodo, portanto, é possível acompanhar a evolução do comportamento eletroquímico (resistência à corrosão) em função do tempo de ensaio;

(e) possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;

(f) a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas em uma mesma medida.

3.6.5.1. Princípios Teóricos da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de EIS difere das demais técnicas eletroquímicas apresentadas anteriormente na medida em que as propriedades de um sistema eletrodo/eletrólito são avaliadas em função de um sinal de perturbação alternado e de pequena amplitude, que é aplicado em uma ampla faixa de frequência a um eletrodo de trabalho em estado estacionário. A pequena amplitude de perturbação tem duas implicações importantes para a realização dos experimentos de impedância, pois:

1 – Mantém o eletrodo em estado estacionário, praticamente não perturbando as propriedades da interface, o que permite a realização de experimentos em função do tempo utilizando um mesmo eletrodo de trabalho;

2 – A relação entre a perturbação e a resposta pode ser considerada linear (na realidade *pseudo-linear*) permitindo que sejam aplicados os princípios da teoria dos sistemas lineares para o tratamento dos sinais.

Ao aplicar a perturbação em uma ampla faixa de frequência, a técnica de EIS possibilita a separação de processos interfaciais com diferentes cinéticas, permitindo, em um mesmo experimento, que sejam avaliadas as diversas etapas de um mecanismo de eletrodo.

Para um eletrodo que se encontra em estado estacionário, considerando que a relação sinal resposta pode ser tratada matematicamente de acordo com a teoria dos sistemas lineares, se uma tensão alternada $U(t) = U_m \sin(\omega t)$ é aplicada, ocorrerá a geração de uma corrente resultante, na mesma frequência de perturbação, igual a $I(t) = I_m \sin(\omega t - \theta)$, sendo θ a diferença de fase entre a tensão e a corrente e U_m e I_m as amplitudes da tensão e corrente senoidais, respectivamente. Assim, pela lei de Ohm, a impedância Z pode ser definida como (58):

$$Z_{(m)} = \frac{U_{(t)}}{I_{(t)}} = |Z| e^{jj\omega} = Z' + jjZ'' \quad \text{Equação 4}$$

com

$$jj = (-1)^{\frac{11}{2}} \quad \text{Equação 5}$$

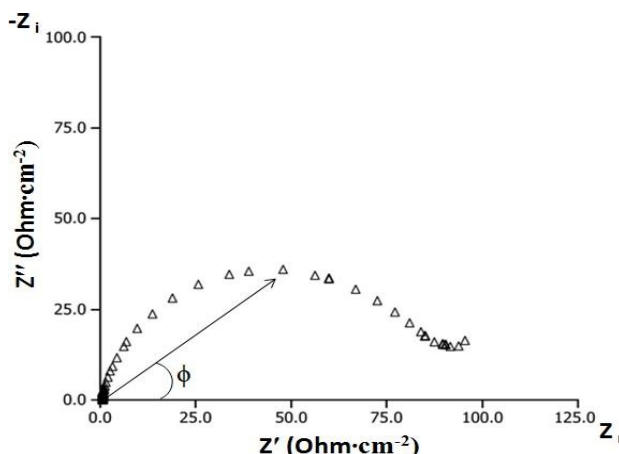
e onde Z' e Z'' representam a parte real e imaginária da impedância complexa, respectivamente. A frequência angular (ω) é igual a $2\pi f$ e expressa em radianos, sendo f a frequência com que o potencial e a corrente alternada oscilam.

Os modos usuais de representar, interpretar e correlacionar as respostas da interface às propriedades de um sistema em situação de corrosão são mais frequentemente realizados através das representações gráficas e/ou ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes como apresentado a seguir.

3.6.5.2. Representações Gráficas

Uma visualização adequada e análise dos resultados experimentais de EIS em processos eletroquímicos interfaciais podem ser obtidas por representações gráficas do tipo diagramas de Nyquist e de Bode (6). Observando a Equação 4 percebemos que $Z_{(\omega)}$ é composta de uma parte real (Z_r) e de uma parte imaginária (Z_i). Se a parte real for plotada no eixo X e o negativo da parte imaginária plotada no eixo Y de um gráfico cartesiano, obtemos a representação de Nyquist (Figura 18).

Figura 18 – Representação Gráfica do diagrama de Nyquist.



Fonte - **BARSOUKOV, E.; MACDONALD J.** Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Hoboken : John Wiley & Sons, 2005.

No diagrama de Nyquist, a impedância é representada por um vetor (seta) de comprimento correspondente ao seu módulo $|Z|$. O ângulo entre este vetor e o eixo X corresponde ao "ângulo de fase" (ϕ) onde (6):

$$\phi = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Equação 6}$$

Os dados obtidos em baixa frequência estão no lado direito do diagrama e as frequências mais altas estão no lado esquerdo, informações que inicialmente nos fornecem indícios do comportamento eletroquímico do sistema. Tal tendência, apresentada pelo gráfico, está diretamente relacionada à constante de tempo τ de um circuito, que pode ser entendida como a medida da velocidade de carga ou de descarga de um circuito (4). Para um circuito RC em paralelo:

$$\tau = RC \quad \text{Equação 7}$$

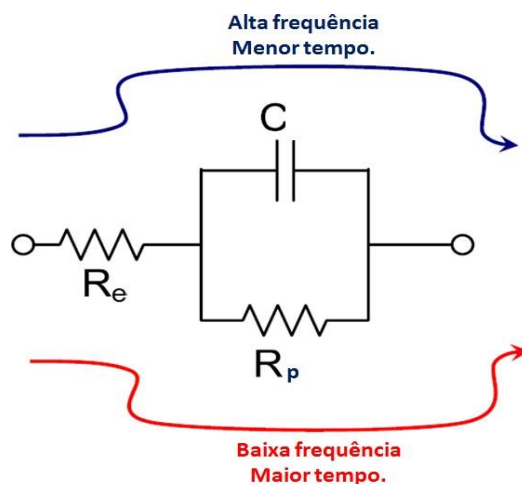
sendo:

$$\tau_{\text{máximo}} = \frac{11}{RC} \quad \text{Equação 8}$$

Na prática a constante de tempo aumenta com o aumento da resistência e da capacitância. Como a impedância capacitiva é inversamente proporcional à frequência ($Z_C = 1/j\omega C$), em alta frequência, mais corrente passa direto pelo capacitor (Figura 19) e, conseqüentemente, obtemos no gráfico uma resposta meramente capacitiva, onde o potencial e a corrente se encontram defasados de 90° . À medida que a frequência vai diminuindo a impedância capacitiva aumenta. Isto eleva gradualmente a contribuição da componente resistiva para a impedância total (mais corrente passa pelo resistor) levando

à diminuição do ângulo de fases e ao progressivo fechamento do arco na representação de Nyquist (4).

Figura 19 – Tendências ao fluxo de corrente em um circuito elétrico.

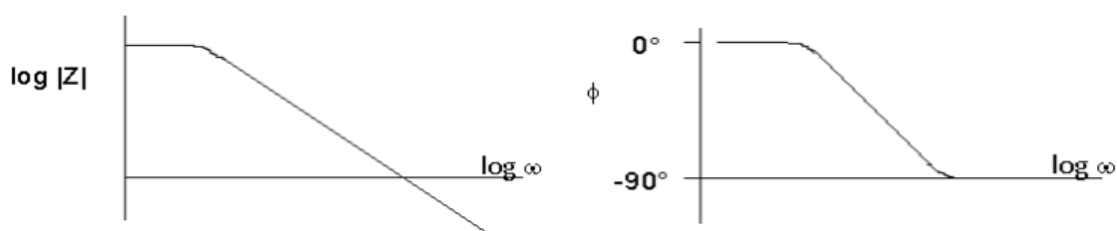


Fonte - ORAZEM, M. E. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Gainesville : Department of Chemical Engineering, 2008.

Discussões relacionadas à frequência representam uma das maiores limitações nos diagramas de Nyquist, pois quando olhamos para qualquer ponto no gráfico não podemos dizer que frequência foi usada para obter um determinado ponto. Portanto, é importante que frequências características sejam indicadas neste tipo de representação.

Outro método frequente de apresentação dos resultados de impedância são os diagramas de Bode. Neste caso a impedância é plotada com o registro do logaritmo da frequência no eixo das abscissas (x), e tanto o logaritmo do módulo da impedância como a defasagem entre a corrente e o potencial (ângulo de fase) são representados no eixo das ordenadas (y). Diferentemente dos diagramas de Nyquist, os diagramas de Bode mostram explicitamente as informações relacionadas à frequência (Figura 20). De modo geral a utilização de ambas as representações (Nyquist e Bode) se complementam de forma eficaz na interpretação dos fenômenos eletroquímicos em um sistema sob corrosão.

Figura 20 – Representações gráficas dos diagramas de Bode, módulo e fase respectivamente.

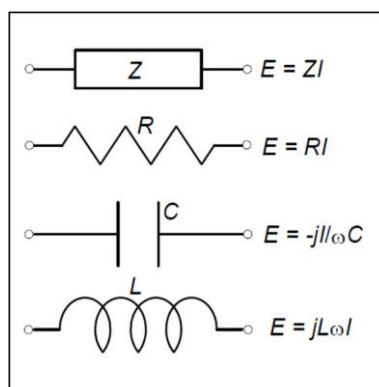


Fonte - BARD, A. J. e FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods . Austin : John Wiley and Sons., 2001.

3.6.5.3. Circuitos Equivalentes

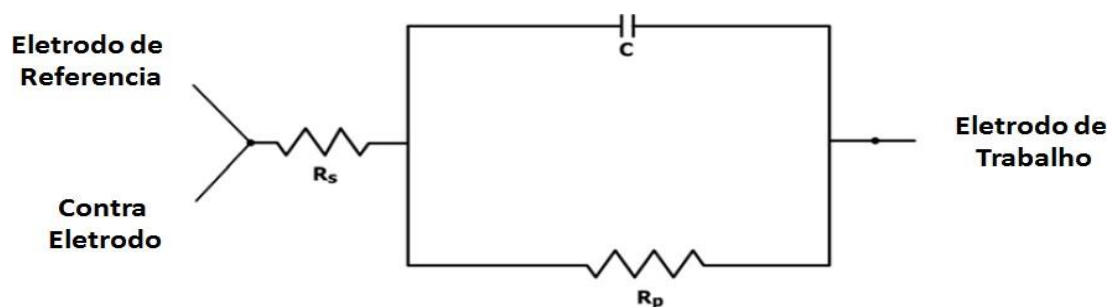
Qualquer célula eletroquímica pode ser representada em termos de circuitos elétricos equivalentes (CEE) que compreendam a combinação de resistências, capacitâncias ou indutâncias (Figura 21) organizadas em série ou em paralelo. Em sistemas de corrosão simples (reações de corrosão uniforme e estritamente controladas por transferência de cargas em superfícies homogêneas) o processo pode ser descrito por meio do CEE da Figura 22, que permite estabelecer correlações entre os parâmetros do sistema eletroquímico e os elementos de impedância característica (59).

Figura 21 - Elementos de circuitos elétricos com as respectivas relações entre o potencial E e a corrente I .



Fonte - WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2013.

Figura 22 – Circuito Equivalente e as respectivas associações de eletrodos a conectarem o sistema eletroquímico a um potenciostato.



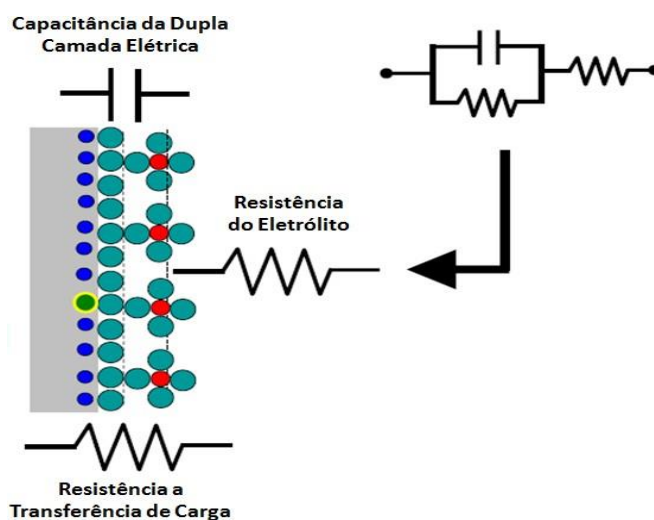
Fonte - ASTM. G106–89 Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. West Conshohocken : ASTM International, 2015.

Em um circuito como o da Figura 22 R_s representa a queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, a resistência à polarização do eletrodo é representada por R_p e a capacitância da dupla camada elétrica por C (60), sendo este circuito o mais simples que pode ser utilizado para representar uma interface eletroquímica.

Para serem representativos dos processos interfaciais, os elementos de um circuito equivalente devem apresentar uma clara correlação com fenômenos físico-químicos que

estão ocorrendo na interface. A Figura 23 apresenta a associação entre os elementos do circuito da Figura 22 com os processos interfaciais. Entretanto, em sistemas em condição de corrosão, geralmente, o mecanismo é mais complexo e composto de mais de uma constante de tempo, conseqüentemente, circuitos equivalentes mais complexos são necessários para ajustar os diagramas de impedância.

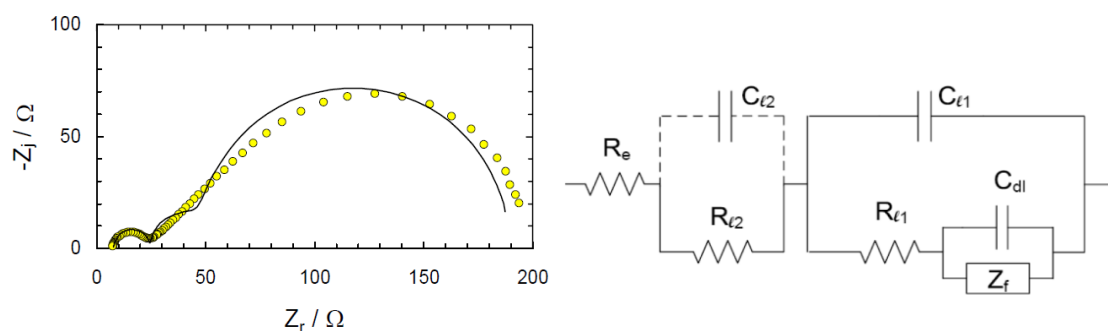
Figura 23 – Representação esquemática do sistema eletrodo/eletrólito simples e sua respectiva equivalência em um circuito equivalente.



Fonte - **GAMRY**. Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy. Warminster : Gamry Instruments, 2016.

O ajuste dos diagramas de impedância com CEE é baseado em um método de interativo, e deve sempre ser iniciado com uma estimativa dos valores dos elementos passivos, para obter um ajuste coerente e compatível com as características da interface (Figura 24) (61). Para isto são utilizados programas de modelagem que alteram os valores iniciais convergindo para o ajuste dos dados experimentais. Ao final do procedimento o diagrama ajustado deve apresentar uma boa correspondência com o experimental, apresentando também baixos erros com relação à estimativa dos valores dos elementos passivos do circuito equivalente.

Figura 24 – Curva de ajuste sobre um diagrama de Nyquist e o circuito equivalente resultante.

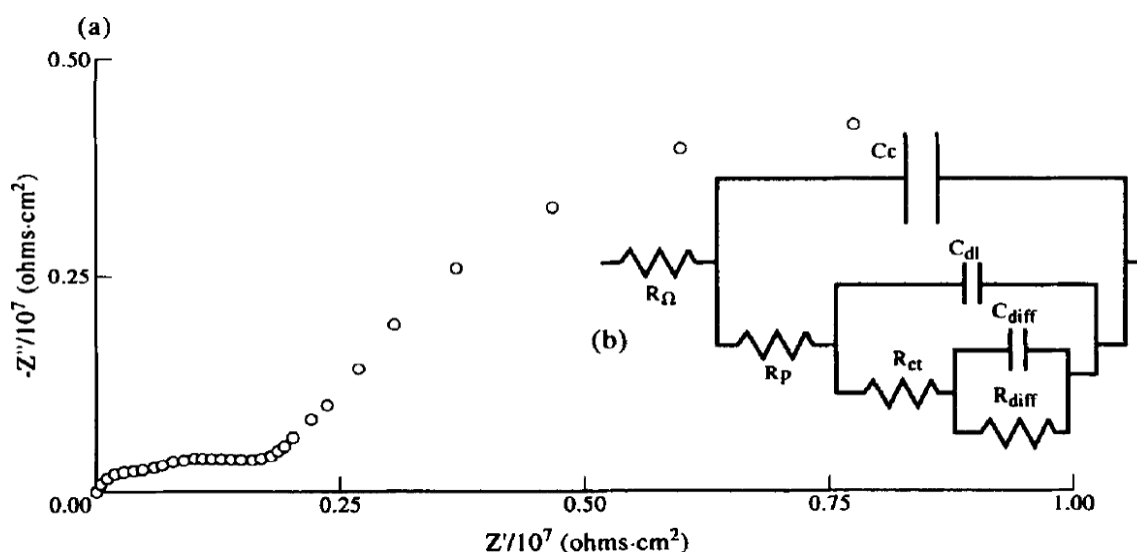


Fonte - **ORAZEM, M. E.** Electrochemical Impedance Spectroscopy. Gainesville : Department of Chemical Engineering, 2008.

É importante destacar que um dos principais problemas associados à etapa de ajuste é que diferentes circuitos equivalentes podem se ajustar ao mesmo conjunto de dados. Assim, é importante conhecer o sistema físico que está sendo estudado de modo a propor um modelo coerente, e não escolher um modelo, simplesmente, porque ele se ajusta aos resultados experimentais. Como regra geral deve-se escolher o circuito com o menor número de elementos passivos (constantes de tempo) que se ajuste adequadamente aos dados experimentais, e que apresente valores coerentes para as propriedades às quais estes elementos passivos são associados.

Buscando introduzir uma abordagem na interpretação dos dados de impedância eletroquímica em revestimentos orgânicos para metais, Bonora et. al. (62) apresentaram diferentes circuitos elétricos equivalentes (CEE) em ensaios realizados, sob imersão, em função do tempo. Os modelos de CEE empregados para explicar os resultados usaram uma combinação de resistência, capacitância e outros elementos como, elementos de fase constante (CPE) e elementos de Warburg. Entre vários, um dos ensaios reportados foi realizado em uma amostra de aço galvanizado revestido com epóxi sobre a qual um macro defeito, de cerca de $0,1 \text{ mm}^2$, foi introduzido no revestimento (Figura 25a). Inicialmente, é possível observar duas constantes de tempo diferentes e um efeito difusivo em baixas frequências. O CEE proposto (Figura 25b) é composto pela capacitância de revestimento C_c , a resistência revestimento R_p , a capacitância de dupla camada C_{dl} , a resistência de transferência de carga R_{ct} , a capacitância e resistência difusiva C_{diff} , R_{diff} respectivamente.

Figura 25 - a) Medições de impedância na forma de Nyquist de aço galvanizado revestido com epóxi com um macro defeito, em solução de cloreto de sódio. (b) Circuito elétrico equivalente para aço galvanizado revestido com epóxi.



Fonte - BONORA, P.L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZ, L. - Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion : *Electrochimica Acta* 1995.

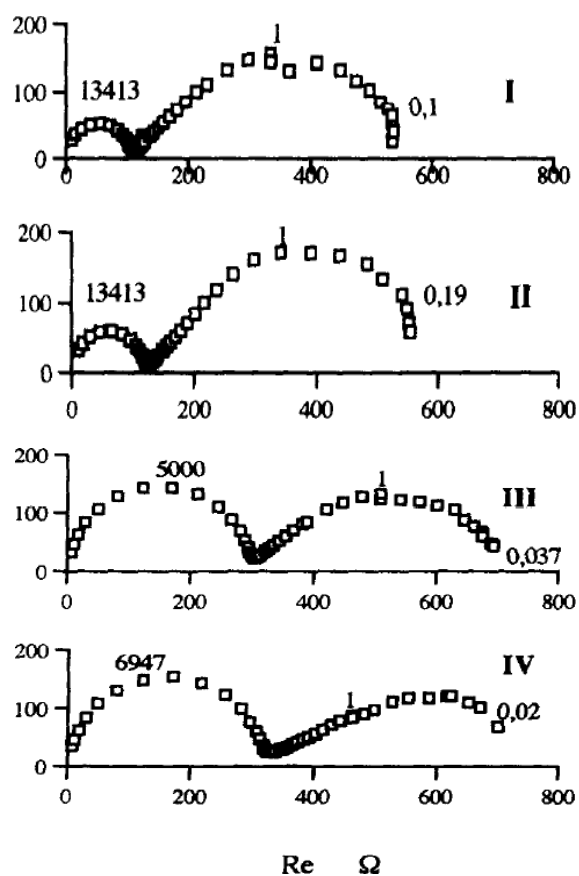
Segundo os autores, esse resultado experimental é claramente relacionado à complexidade do substrato metálico. No entanto, ressaltam ser bastante difícil correlacionar circuitos elétricos definidos para diagramas de impedância obtidos com amostras revestidas com aqueles obtidos a partir de amostras sem revestimento. Ainda, segundo os autores, a primeira constante de tempo é indubitavelmente representativa do revestimento orgânico. Já a interpretação das segunda e terceira constantes de tempo não foi tão direta. Os valores de capacitância relacionada ao segundo arco não concordaram com a capacitância da camada galvanizada, conforme o que foi obtido na amostra sem revestimento ($2 \cdot 10^{-7} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$). Como este valor foi determinado em uma área muito pequena do defeito, pode se encontrar muito próximo da capacitância do revestimento. Além disso, a camada galvanizada pode ter sido seriamente danificada quando o defeito foi produzido. Consequentemente, o segundo e terceiros arcos capacitivos podem ser associados às reações complexas no substrato de zinco. Assim, os autores presumem que os processos faradaicos não são exatamente os mesmos para a amostra nua e com a presença do revestimento orgânico. Além disso, a presença de um revestimento intacto pode ocultar a contribuição da camada fosfatizada para a impedância, e pode retardar o processo de degradação do substrato, de modo que as contribuições de difusão podem não ser detectáveis nas frequências de medição usuais até muito tempo de imersão (cerca de 100 dias).

3.6.5.4. EIS para o estudo de metais recobertos por produtos de corrosão.

Conforme descrito anteriormente, os aços baixo carbono em meios aquosos sempre tendem a desenvolver camadas de produtos de corrosão espessas e pouco protetoras. Existem diversos trabalhos nos quais a espectroscopia de impedância eletroquímica foi muito útil para a interpretação destes sistemas. Bousselmi et.al. (63) utilizaram a espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar as modificações em função do tempo das camadas superficiais de ferrugem formadas em um aço carbono. Seus experimentos foram realizados utilizando águas subterrâneas do sudoeste da Tunísia. Foram obtidos, para uma sequência decrescente de condutividade (Figura 26), em um curto período de imersão, os diagramas podem ser descritos basicamente por dois arcos: o primeiro, na região de alta frequência, tem o aspecto semicircular, característico de uma camada porosa, e o segundo, em baixas frequências, tem o aspecto de impedância de difusão. O valor baixo de impedância deve-se, segundo os autores, à

salinidade característica da água nesta região e diminui quando a concentração de sal na água aumenta.

Figura 26 – Diagramas de impedância correspondentes a quatro tipos de águas tunisianas.



Fonte - BOUSSELMI, L., et al. *The Characterisation of the Coated Layer at the Interface Carbon Steel-Natural Salt Water by Impedance Spectroscopy*. Paris : Elsevier Science Ltd, 1997, Vol. 39.

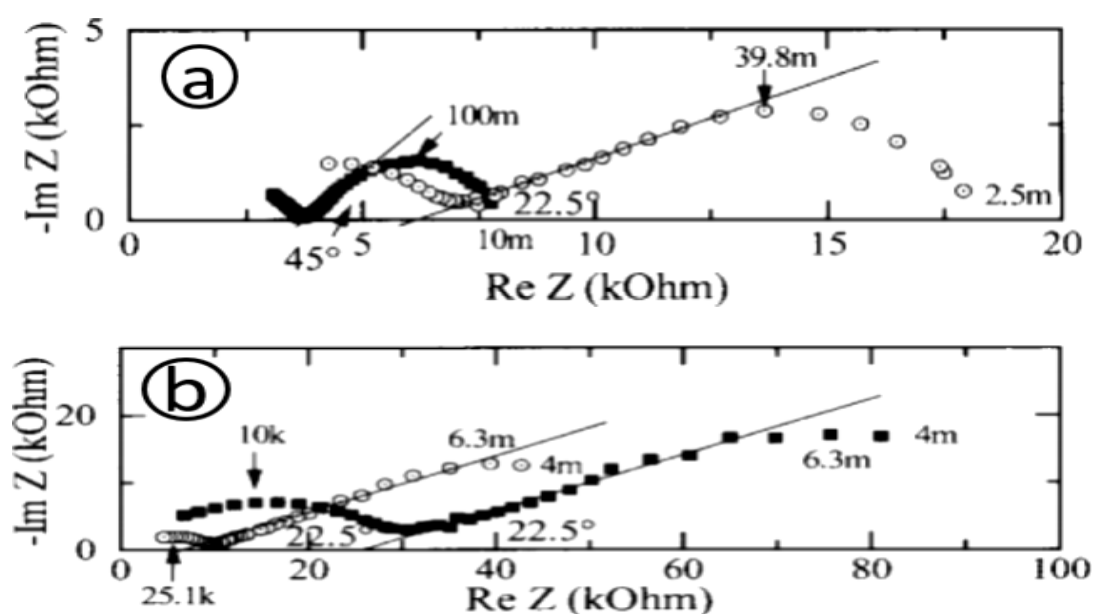
Seja qual for o tempo de imersão, uma avaliação da capacitância correspondente ao arco em alta frequência dá um valor de cerca de 10^{-7} F.cm⁻², correspondendo, possivelmente, à capacitância da camada porosa, formada na superfície metálica abaixo do produto de corrosão. Segundo os autores a camada correspondente, provavelmente, deve ser formada por *green rust* e cresce muito rapidamente, até atingir um valor estacionário após 0,5 h. Foi observado que a resistência à transferência de carga, R_t , aumentou lentamente com tempo. Sua variação foi atribuída ao surgimento de uma camada marrom, que tinha baixo comportamento protetivo. Já o aumento do valor R_o com o tempo correspondeu ao aumento da espessura da camada marrom, mais externa, formada basicamente por FeOOH.

A espectroscopia de impedância eletroquímica também é útil para investigação de processos eletroquímicos em meios com elevada resistividade. Para Pech et.al. (64), por exemplo, a EIS é uma técnica adequada para a avaliação da corrosividade e impacto

eletroquímico quando da imersão de aços em água potável, pois, por um lado, supera algumas das limitações impostas pelo eletrólito (alta resistividade, por exemplo) e, por outro lado, fornece um meio para investigar o processo de corrosão em suas etapas elementares.

Frateur et.al. (14) estudaram através da impedância eletroquímica o efeito da presença de cloro livre sobre a corrosão de tubulações de ferro fundido em água mineral. A Figura 27 mostra os diagramas de impedância obtidos para dois tempos diferentes de imersão, na ausência ou presença de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR.

Figura 27 - Diagramas de impedância eletroquímica de ferro fundido após (a) 3 dias e (b) 28 dias de imersão em amostra de água mineral (○) sem cloro livre e (■) com $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloro livre.



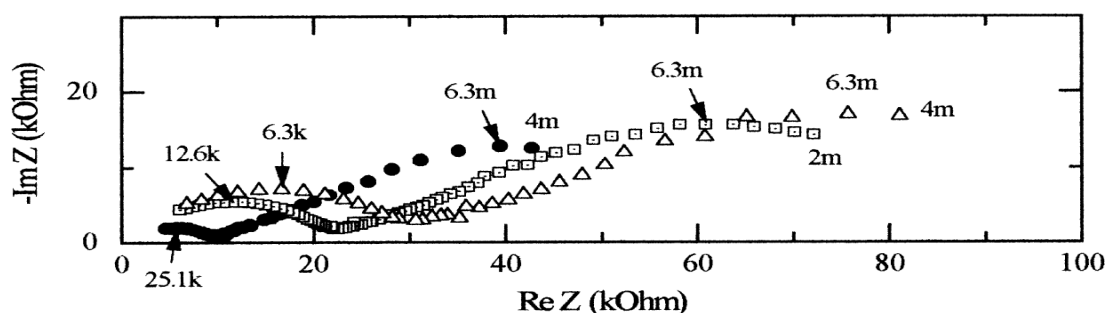
Fonte - FRATEUR, I., et al. Free Chlorine Consumption Induced by Cast Iron Corrosion in Drinking Water Distribution Systems. Great Britain : Elsevier Science, 1998.

Para cada condição, existe a presença de dois arcos capacitivos. Na ausência de CLR, ambos os arcos são achatados, sugerindo, segundo os autores (14), que o ferro fundido se comporta como um eletrodo poroso. Na presença de cloro, não foi observada característica de eletrodo poroso nos primeiros dias de imersão (Figura 27a), porém, após um mês, o perfil do arco ficou achatado, sugerindo também a presença de poros na superfície do metal (Figura 27b). Uma conclusão parcial do trabalho demonstrou que, em um sistema aerado com água clorada, o consumo eletroquímico do CLR é insignificante e o único processo catódico importante, juntamente com a dissolução do ferro, é a redução do oxigênio dissolvido.

Já os diagramas de impedância obtidos por Frateur et al. (14) após 30 dias de imersão do ferro fundido na presença de 0, 0,5 e $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR (Figura 28)

apresentam outros aspectos muito significativos na interpretação do processo de corrosão em metais recobertos por camadas espessas de produtos de corrosão. Eles podem ser descritos por dois arcos capacitivos, um arco pequeno em alta frequência ao qual corresponde um valor de capacitância muito inferior à capacitância usual da dupla camada elétrica, e outro arco em baixa frequência, que tem o aspecto de uma impedância de difusão (14). Dado o baixo valor aparente da capacitância, o arco em alta frequência representaria a resposta da camada dielétrica revestida. Por sua vez, a parte alta frequência do segundo arco capacitivo, correspondente à impedância de difusão, apresenta um ângulo de $22,58^\circ$ com o eixo real, indicando que o processo difusivo ocorre em um meio poroso, de acordo com a teoria de de Levie.

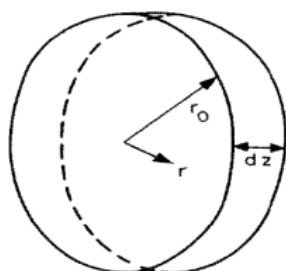
Figura 28 - Diagramas de impedância eletroquímica do ferro fundido RDE, após 30 dias de imersão em água Evian adicionada com 0 (•), 0.5 (□) e 2.0 (Δ) mg.L⁻¹



Fonte - FRATEUR, I., et al. Free Chlorine Consumption Induced by Cast Iron Corrosion in Drinking Water Distribution Systems. Great Britain : Elsevier Science, 1998.

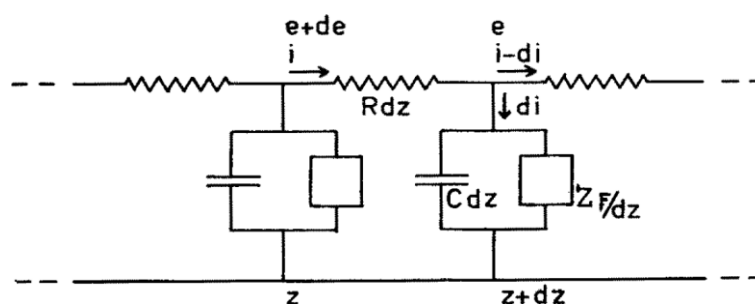
Neste contexto, De Levie (65) desenvolveu a teoria do eletrodo poroso, com base em um modelo descrevendo os poros de um eletrodo como sendo essencialmente canais cilíndricos com diâmetro uniforme e comprimento semi-infinito (Figura 29). Ele tratou os efeitos relativos à capacitância de dupla camada elétrica e àqueles devido à difusão acoplada a uma reação simples do eletrodo de forma unificada, onde o sistema se comporta como uma linha de transmissão RC (Figura 30). Este método é geralmente aplicável aos efeitos individuais ou combinados da capacitância de dupla camada elétrica e de processos faradaicos em medições A.C.

Figura 29 - Uma fatia transversal fina de espessura dz através de uma seção circular do poro com seu eixo na direção z e com raio r_0 , sendo r é a distância do eixo do cilindro.



Fonte - De LEVIE - On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions. Amsterdam: Pergamon Press, 1963.

Figura 30 - Uma pequena seção dz do circuito equivalente de um poro com distribuição uniforme, sendo R a resistência eletrolítica, C a capacitância de dupla camada e Z_F a impedância faradaica, todas tomadas por unidade de comprimento de poro. (OBS: z é a distância do orifício do poro, medida ao longo do eixo do poro; e e i são o potencial e a corrente, respectivamente. O eletrodo não tem resistência (linha horizontal inferior).



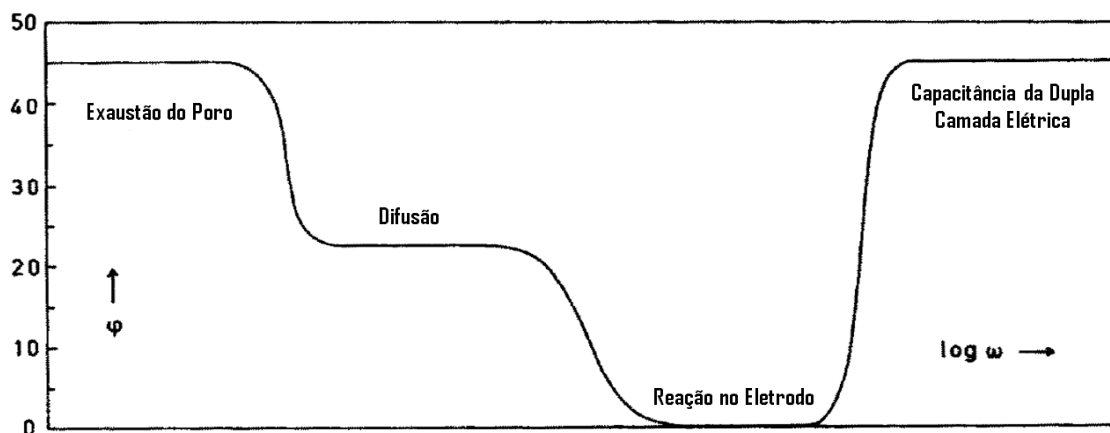
Fonte - De LEVIE - On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions. Amsterdam: Pergamon Press, 1963.

Considerando um processo controlado por difusão, em baixas frequências, o conteúdo eletroativo dentro do poro é usado em uma pequena fração de um ciclo, e a reação do eletrodo se comporta como um eletrodo plano, apresentando ângulo de fase típico da impedância de Warburg ($\theta = 45^\circ$). Ao aumentar as frequências, a taxa de difusão de espécies eletroativas dentro do poro torna-se determinante, e uma resposta de difusão dentro de um poro é obtida ($\theta = 22,5^\circ$). Aumentando-se ainda mais a frequência, a taxa de reação assume o papel dominante ($\theta = 0^\circ$), e, finalmente, em frequências ainda mais altas (tendendo a infinito dentro da faixa de frequência investigada), a capacitância de dupla camada elétrica determinará inteiramente o comportamento CA do eletrodo, e o ângulo de fases torna-se igual a 45° (metade do valor correspondente a um eletrodo plano). Se a reação do eletrodo for rápida o suficiente, apenas o controle por difusão no interior dos poros será encontrado, *i.e.*, o ângulo de fases em altas frequências será igual a $22,5^\circ$. Alternativamente, em uma reação muito lenta do eletrodo, apenas o controle da reação será presente, e o ângulo de fases associado aos fenômenos no interior dos poros será igual a 45° (65).

Para o caso mais geral, a relação entre o ângulo de fase ϕ e a frequência angular ω , na presença da capacitância de dupla camada e do controle de difusão, atinge a forma

representada esquematicamente pela Figura 31. Como descrito no parágrafo anterior, a resposta do sistema, e, por consequência os ângulos desenvolvidos em alta frequência, irá depender da cinética das reações interfaciais.

Figura 31 - Representação esquemática da dependência do ângulo de fase φ da impedância aparente do eletrodo em um poro na frequência angular ω . O efeito dominante da frequência nessa região é indicado em toda parte horizontais do gráfico (adaptado).



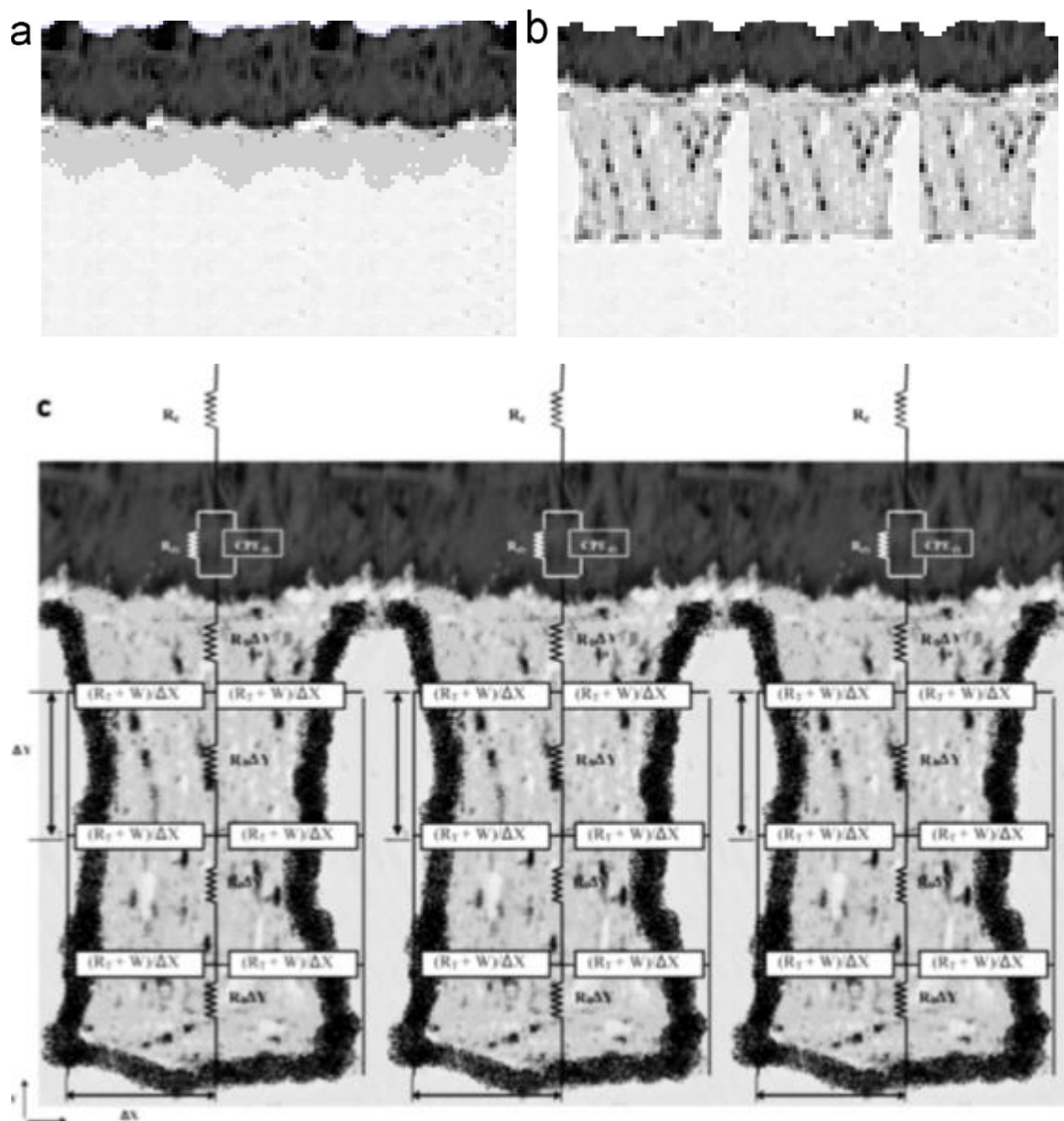
Fonte - De LEVIE - On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions. Amsterdam: Pergamon Press, 1963.

Quando uma reação eletroquímica, parcial ou total, controla a taxa de reação, pode-se substituir frequentemente a impedância faradaica, nas expressões derivadas para difusão em um eletrodo plano. Isto, segundo De Levie, reduz consideravelmente a complexidade dos resultados e, conseqüentemente, aumenta sua utilidade. Assim, considerando as representações de Nyquist na região de alta frequência, obtidas por Frateur et al. na Figura 28, quando a profundidade de penetração do sinal elétrico é baixa, os poros se comportam como se fossem semi-infinitos e uma resposta de eletrodo poroso é obtida, por outro lado, à medida que a frequência diminui, a profundidade de penetração aumenta e uma resposta de eletrodo plano é observada.

Song, et al. (66) observaram que a resposta típica de eletrodo poroso depende da distribuição e do tamanho dos poros. Assim, quanto mais superficial o poro maior a frequência na qual a resposta de EIS se desvia do comportamento previsto pela teoria de de Levie, se aproximando daquela exibida por uma superfície plana. Isso indica que as respostas dos eletrodos porosos e planos podem coexistir em um mesmo diagrama de EIS. Contudo, é preciso considerar também, nas respostas de impedância eletroquímica de um eletrodo poroso, o efeito do eletrólito e do desenvolvimento progressivo dos poros no substrato. Hernández, R. et. al. (67) utilizaram a EIS para investigar o comportamento eletroquímico de eletrodos de cobre revestidos com camadas de pátinas artificiais e submetidos a ciclos de molhamento e secagem em solução simulante de água de chuva do estado de São Paulo. A Figura 32 apresenta esquematicamente a

seqüência proposta de eventos ocorrendo na superfície do eletrodo devido ao envelhecimento da pátina associado aos ciclos de molhamento e secagem.

Figura 32 - Representação esquemática da seqüência de eventos das amostras revestidas com pátina durante os ciclos de molhamento-secagem: (a) eletrodo áspero (resposta EIS do eletrodo plano); (b) eletrodo poroso com comprimento finito dos poros (resposta EIS do eletrodo poroso-plano misto); (c) eletrodo poroso com poro semi-infinito em toda a superfície do eletrodo.



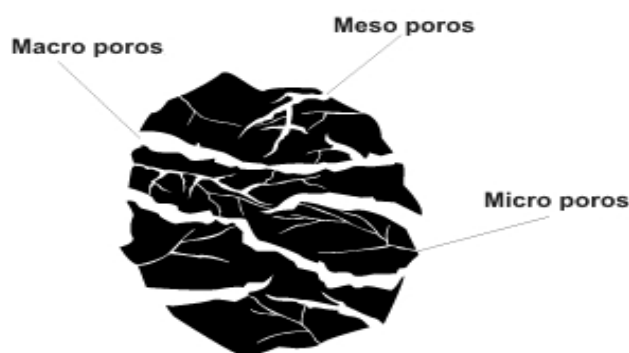
Fonte - HERNÁNDEZ, R. del P.B.; AOKI, I.V.; TRIBOLLET, B; de MELO H.G. - Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles. Paris: *Electrochimica Acta*, 2011, Vol. 56, pp. 2801–2814.

Após a produção de pátina (Figura 32a) a superfície do eletrodo torna-se áspera devido ao aumento do ataque à superfície. Durante os períodos de secagem, os poros se tornam mais profundos devido ao aumento da atividade eletroquímica dentro dessas cavidades, e uma resposta de eletrodo misto, poroso-plano seria alcançada nos experimentos de EIS (Figura 32b). Finalmente, após vários ciclos de molhamento e secagem, os poros se tornam suficientemente profundos e uma resposta de eletrodo

poroso é obtida em toda a faixa de frequência (Figura 32c). O modelo físico geral, exemplificado na Figura 32c, foi proposto como sendo representativo da resposta de EIS da camada de pátina formada sobre o metal. No modelo, a própria camada de patina não é detectada pelas medições de EIS, em vez disto, semelhantemente aos resultados obtidos por Frateur *et al.*, apenas a atividade eletroquímica no interior dos poros é obtida como resposta.

Entretanto, dadas as complexidades inerentes aos processos naturais, é preciso considerar que a representação de um eletrodo poroso, composto unicamente por poros individuais distribuídos uniformemente sobre o substrato é demasiadamente limitada. A exemplo disto, Goubeyre *et. al.*, (68) propuseram um modelo onde poros menores, denominados pelos autores como poros secundários, desenvolvem-se nas paredes dos poros principais de um eletrodo poroso. Neste contexto, Itagaki, *et. al.* (69), utilizaram o Modelo de Linha de Transmissão na análise de impedância de um eletrodo poroso. O TLM (Transmission Line Modelling) é um método numérico diferencial que utiliza o equacionamento das linhas de transmissão, considerando o princípio de espaços discretizados (diferenças finitas) (70). Nos ensaios realizados o carvão ativado (Figura 33) foi usado como material de eletrodo, visto que este possui uma elevada porosidade com estrutura ramificada similar ao encontrado em um eletrodo poroso, caracterizado geralmente por uma estrutura fractal.

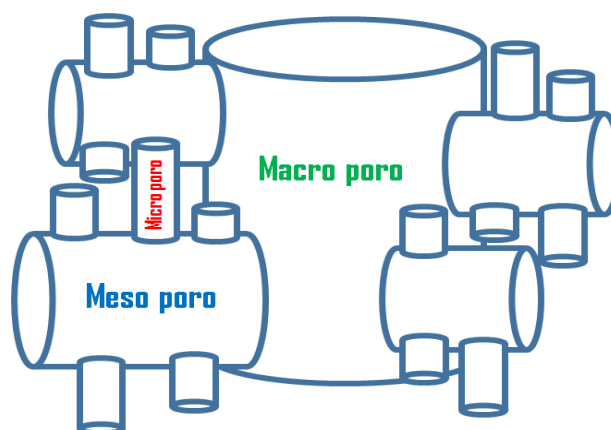
Figura 33 - Ilustração da estrutura ramificada do carvão ativado.



Fonte - **CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P.**; Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 6-7, Toledo, 2000.

O referido trabalho propôs, através do TLM, o desenvolvimento de modelo físico considerando três tamanhos distintos de poros sobre o eletrodo poroso: macro poro, meso poro e micro poro. Desta forma o modelo de eletrodo apresenta uma estrutura fractal (Figura 34), ou seja, no qual as bases dos ramos existentes na parede interna do poro são distribuídas aleatoriamente, similar ao naturalmente encontrado em uma estrutura fractal de carvão ativado.

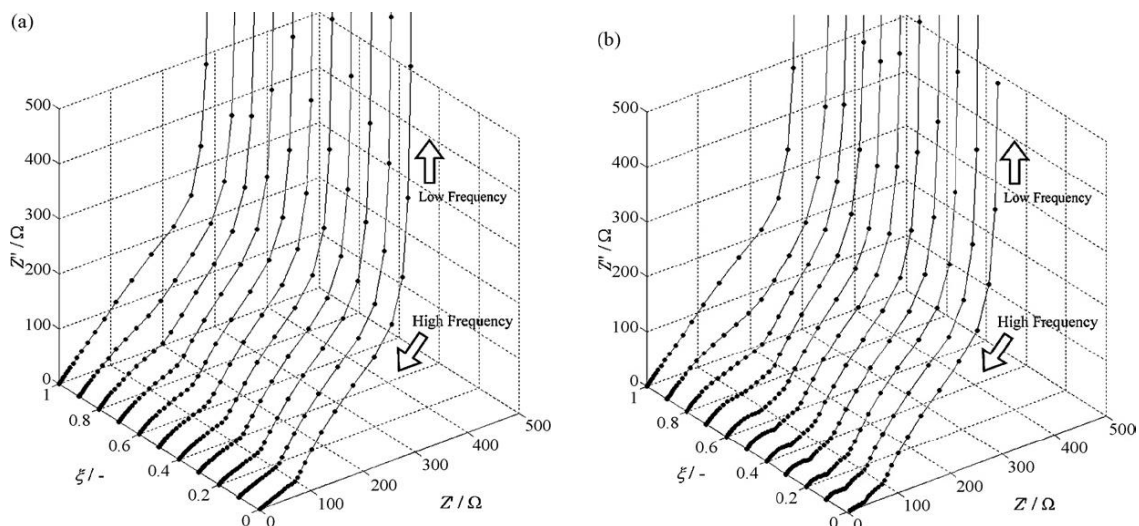
Figura 34 - Modelo de eletrodo poroso fractal usado por Itagaki (adaptado).



Fonte - ITAGAKI, M.; HATADA, Y.; SHITANDA, I.; WATANABE, K. - Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure; p 55, Tokyo : *Electrochimica Acta*, 2009.

Resumidamente, todos os cálculos foram realizados pelo software MATLAB (MathWorks), e os resultados obtidos pela equipe são representados pelos diagramas de Nyquist da Figura 35. Eles tiveram uma taxa de aquisição de 5 pontos por década logarítmica, no intervalo de frequências de 10mHz a 1MHz, e foram organizados em uma sequência tridimensional, onde ξ representa a porcentagem da parede de um poro que é ocupado por outros poros ($0 \leq \xi \leq 1$).

Figura 35 - Gráficos tridimensionais de Nyquist de impedância de (a) poros duplos e (b) estruturas de poros triplos. Os três eixos desses gráficos de impedância são real Z' e partes imaginárias Z'' com resistência variando de 0 a 500 Ω , onde $Z = Z' - jZ''$, e ξ variando de 0 a 1.



Fonte - ITAGAKI, M.; HATADA, Y.; SHITANDA, I.; WATANABE, K. - Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure; p 55, Tokyo : *Electrochimica Acta*, 2009.

A Figura 35(a) representa a superfície estrutural de um eletrodo com poros duplos, composta por macro poros e meso poros, sendo que as formas vão mudando em função do valor de ξ . Quando $\xi = 0$, a inclinação da linha de alta frequência em relação ao eixo real é $22,5^\circ$, correspondendo a uma situação onde toda a parede do macroporo

está recoberta pelos mesoporos, indicando a penetração do sinal dentro destas estruturas. E essa inclinação é quase $22,5^\circ$ quando ξ varia de 0 a 0,3. Se ξ for superior a 0,8 a inclinação da linha de alta frequência é quase 45° , indicando a resposta clássica de eletrodo poroso. A Figura 35(b) mostra gráficos de impedância de Nyquist da estrutura de um eletrodo com poros triplos, composta de macro poros, meso poros e micro poros. Quando $\xi = 0$, a inclinação da alta frequência a linha contra o eixo real é $11,25^\circ$, indicando que as paredes dos mesoporos (que recobrem o interior dos macroporos) estão recobertas por microporos. Essa inclinação aumenta de $11,25^\circ$ para 45° em função do aumento de ξ , ou seja, a resposta do sistema tende àquela de um eletrodo poroso clássico à medida que a contribuição dos micro e mesoporos se torna menos importante (estruturas menos ramificadas no interior dos macroporos).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Amostra ASTM A1018

As amostras utilizadas nos ensaios foram obtidas a partir de uma chapa de aço carbono ASTM A1018 cedida pela SABESP, cuja composição nominal e algumas propriedades mecânicas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição do aço carbono ASTM A1018 utilizado em tubulações para distribuição de água (L.E. = Limite de Escoamento e L.R. = Limite de Resistência.).

Norma	Grau	Composição Química (% em massa)					Ensaio de Tração		
		C	Mn	Si	P	S	Outros	L.E. (MPa)	L.R. (MPa)
ASTM A 1018	SS30	≤ 0,25	≤ 1,50	--	≤ 0,035	≤ 0,04	V≤ 0,008	≥ 205	≥ 340

Fonte - GERDAU. Aços planos Gerdau. São Paulo : GERDAU, 2015.

A referida chapa foi cortada com uma serra elétrica de fita vertical (Ferrari SFP-8), confeccionando-se os corpos de prova com dimensões superficiais de 100 mm². Estes foram embutidos em resina epóxi ID:8010 da Akasel (Figura 36), um tipo de resina apropriada para ensaios eletroquímicos por apresentar baixa porosidade após a cura, reduzindo a possibilidade de surgimento de frestas e infiltrações. Todos os corpos de prova foram lixados com lixas de carbetto de silício de granulometria 100, 400, 600 e 1200, sequencialmente, com o auxílio de uma politriz da Arotec, aropol W, e, em seguida, limpos com álcool e secos com jato de ar quente. Toda a investigação analítica foi realizada em áreas representativa da parte superficial da chapa.

Figura 36 – Amostras embutidas em resina epóxi, lixadas e prontas para os ensaios.



Fonte – Autoria própria.

4.1.2. Eletrólitos

O eletrólito teste principal consistiu de uma solução aquosa preparada a partir de hipoclorito de sódio - NaOCl (Vetec P.A., Lote DCBC4594) em água DI, com concentração de cloro livre residual (CLR) de $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, concentração típica do sistema de distribuição de água potável (9). A concentração de CLR foi determinada por titulação iodométrica segundo o proposto no método 4500-B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW) (71). Neste procedimento a concentração de CLR é determinada diretamente do volume titulado, reagido com tiosulfato de sódio 0,01M padronizado, sendo o indicador de iodeto de potássio e amido. As soluções de hipoclorito utilizadas em todos os ensaios foram neutralizadas para pH 7 com solução de ácido acético 6% (CH_3COOH), metodologia a qual também é proposta pelo SMEWW.

Seguindo o mesmo procedimento foram realizados ensaios em água de torneira sem adição de CLR e com a mesma concentração de CLR utilizada na água DI ($3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Toda esta água de torneira foi reservada, em um único lote, suficientemente grande para realização de todos os ensaios. Foram realizados também, com finalidade de comparação, ensaios eletroquímicos em água DI contendo 3,5% de NaCl.

4.2. Métodos

4.2.1. Análises Microestruturais

As análises microestruturais foram realizadas com amostras lixadas, polidas (com pasta de diamante até $1 \mu\text{m}$) e atacadas com NITAL 2% por um período de 10 segundos e posteriormente enxaguadas com água destilada, limpas com álcool e secas com jato de ar quente. Foi utilizado um microscópio óptico Olympus BX60M (Figura 37a) para obtenção das imagens óticas e com o auxílio do software *Image J* foi possível quantificar as fases nas amostras atacadas.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL-30 do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica - Labmicro da PMT -EPUSP (Figura 37b), equipado com detector EDS, também foi utilizado para obtenção das imagens e identificação das fases presentes na microestrutura das amostras, antes e após a imersão em períodos de tempo selecionados e após a realização dos ensaios eletroquímicos.

Figura 37 - Microscópio óptico (a) Olympus BX60M e (b) microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 utilizados para as análises microestruturais.



Fonte – Autoria própria.

4.2.2. Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram executados em uma célula clássica de três eletrodos (Figura 38a), com eletrodo de referência de calomelano saturado e contraeletrodo de platina. Foram realizados ensaios de potencial de circuito aberto (PCA), resistência de polarização linear (RP), curvas de polarização potenciodinâmicas (CP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS*). Os ensaios de RP e EIS foram realizados em função do tempo de imersão. Para compensação da perda do CLR com o tempo ficou estipulado, através de prévio acompanhamento experimental, a troca da solução a cada 3 dias (72h).

Para efeito de comparação também foram realizados ensaios eletroquímicos em solução de NaCl 3,5%, em água deionizada (DI), 3,0 mg·L⁻¹ de NaOCl em água DI neutralizada com ácido acético 6% (CH₃COOH) e 3,0 mg·L⁻¹ de NaOCl em água de torneira neutralizada com CH₃COOH 6%. A Tabela 7 apresenta a condutividade e os pHs encontrados nos diferentes eletrólitos utilizados.

Tabela 7 – Condutividade e pH das soluções utilizadas nos ensaios eletroquímicos.

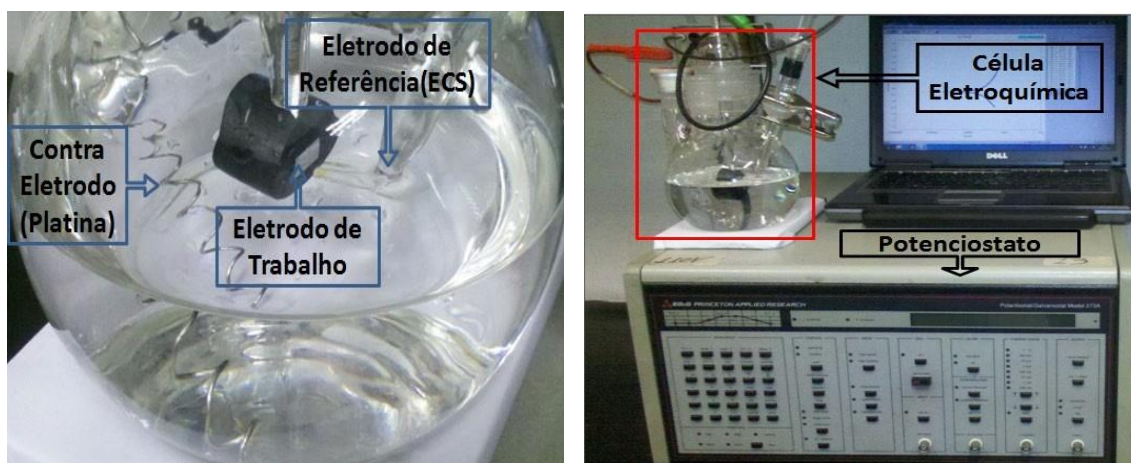
<i>Soluções Eletrolíticas</i>	<i>pH</i>	<i>Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)</i>
3,5% de NaCl em H ₂ O DI	8,03	50.000
3,0 mg·L ⁻¹ de NaOCl em H ₂ O Torneira neutralizada com CH ₃ COOH	7,00	450
3,0 mg·L ⁻¹ de NaOCl em H ₂ O DI neutralizada com CH ₃ COOH	7,00	200
H ₂ O Deionizada	6,95	1,50

Fonte – Autoria própria.

Os ensaios de RP e CP foram realizados com o auxílio de um potenciostato-galvanostato da Princeton Applied Research modelo 273A (Figura 38b) e controlado

pelo software Power Suíte. As curvas de polarização foram obtidas após uma hora de estabilização do PCA, com a varredura realizada do sentido anódico de -250 mV vs PCA até $+250\text{ mV vs PCA}$ e com velocidade de varredura de $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os registros de RP foram obtidos em função do tempo de imersão no intervalo entre $\pm 30\text{ mV (vs. PCA)}$ e velocidade de varredura de $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

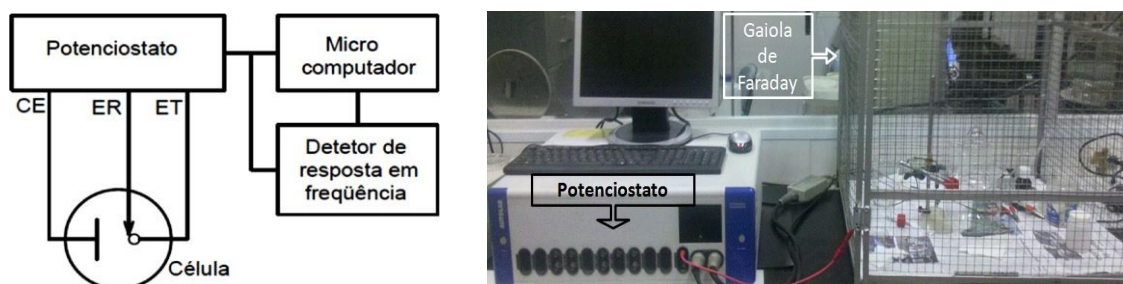
Figura 38 – (a) Célula eletroquímica de três eletrodos e (b) potenciostato utilizado para as curvas de polarização.



Fonte – Autoria própria.

Os ensaios de EIS foram executados, de acordo com o esquema da Figura 39a, no interior de uma gaiola de Faraday com o auxílio de um potenciostato Autolab (PGSTAT30) (Figura 39b) dotado de módulo de impedância e controlado pelo software Nova 1.11. Os diagramas foram obtidos no intervalo de frequência de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz com taxa de aquisição de 8 pontos por década logarítmica e amplitude de perturbação de 10 mV (rms) .

Figura 39 – (a) Configuração utilizada para os ensaios no (b) potenciostato Autolab e gaiola de Faraday.

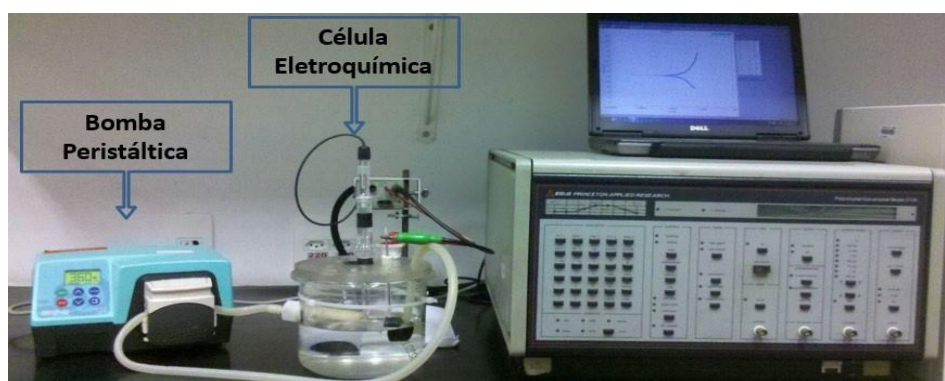


Fonte – (a) WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2013. (b) Autoria própria.

Com o objetivo de simular condições próximas às de um sistema real de distribuição de água, também foram realizados ensaios eletroquímicos com circulação de água com o auxílio de uma bomba peristáltica da Watson Marlow-323E (Figura 40),

com velocidade de circulação da solução na célula eletroquímica de 360 ciclos por minuto.

Figura 40 – Aparato para ensaios eletroquímicos com circulação de eletrólito.

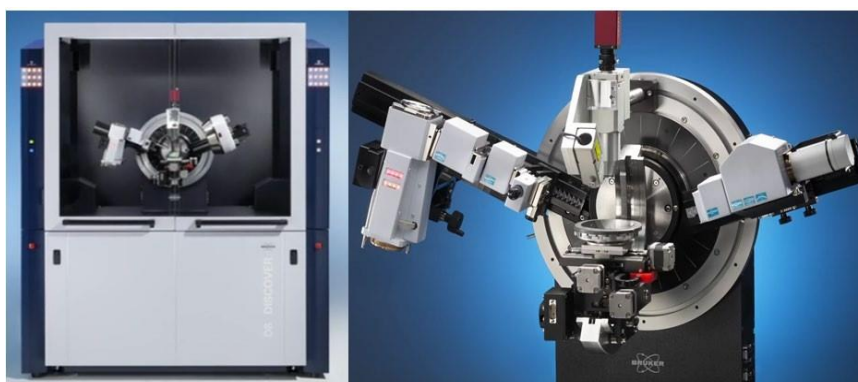


Fonte - Autoria própria.

4.2.3. Análise por Difração de Raios X

As análises por difração de Raios-X foram realizadas com um difratômetro Bruker Discover do laboratório de cristalografia do Instituto de Física da USP (Figura 41). Todas as análises foram realizadas diretamente sobre a superfície das amostras, após os ensaios de imersão, ao passo de 0,02 graus, com 12 segundos de medida por passo a 5 rpms. As amostras analisadas, que estavam em seus estágios iniciais de imersão, foram previamente secas em estufa por 24 horas e reservadas em dessecadores até a realização dos ensaios.

Figura 41 – Difratômetro do IF USP utilizado na caracterização das amostras.



Fonte - Autoria própria.

4.2.4. Análise por FTIR

Para os ensaios de FTIR foi utilizado um espectrofotômetro IR - Prestige 21 da Shimadzu (Figura 42), pertencente ao laboratório de controle analítico da Trouw Nutrition, com alinhamento ótico contínuo, fonte de radiação que cobre as regiões de infravermelho próximo, médio e distante (NIR, MIR, FIR) e divisores de feixe

construídos de KBr recoberto por um filme de germânio. As amostras de depósitos ensaiadas foram raspadas da superfície das peças, com uma espátula de plástico, e transformadas em pastilhas com diferentes estágios de oxidação, em um período de 30 dias e secas em uma estufa a 60°C e reservadas em um dissecador até o momento do ensaio.

Figura 42 - Espectrofotômetro IR - Prestige 21 da Shimadzu.



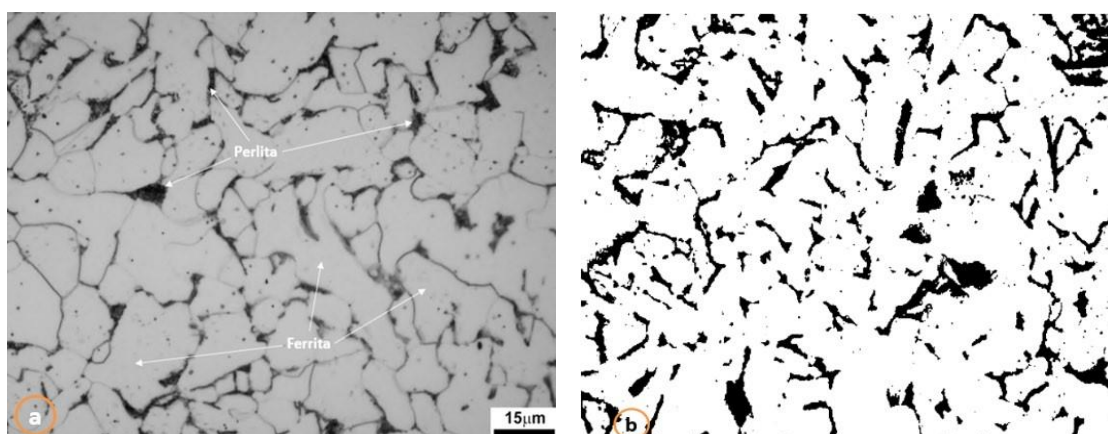
Fonte - Autoria própria.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Fases e Inclusões

A Figura 43a apresenta imagem obtida por MO do aço ASTM A1018 polido e atacado com Nital 2%. Podemos perceber, conforme o esperado, que a microestrutura é constituída basicamente por uma matriz ferrítica com ilhas de perlita. Nesta figura foi realizada a diferenciação e quantificação das fases com o auxílio do software Image J.

Figura 43 – (a) Imagem da superfície obtida por MO com ampliação de 1000X, previamente atacadas por NITAL 2% (b) quantificação das fases obtida pelo software Image J.



Fonte - Autoria própria.

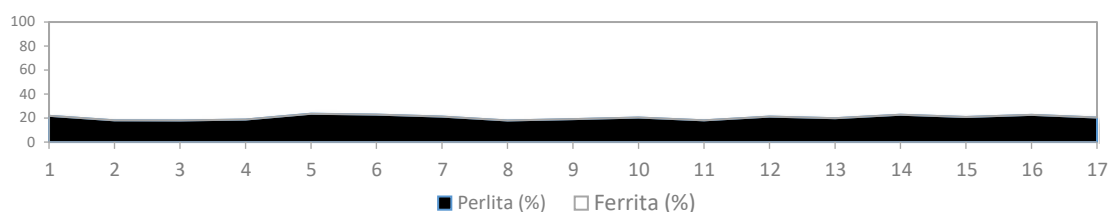
Sendo a liga ASTM A1018 um aço hipoeutetóide (% de carbono inferior a 0,77%) a quantidade de perlita (gerada a partir da austenita que sofre a transformação eutetóide) pode ser teoricamente determinada pela regra da alavanca na Equação 9, onde C_0 = concentração da liga, C_α = concentração de L na fase α e C_L = concentração de L na fase L . Neste contexto a concentração de perlita na referida liga, em uma condição ideal a proporcional a 21,1% (22).

$$\frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \cdot 110000 = \% \text{ Perlita}$$

Equação 9

Para confirmação experimental da fração volumétrica de perlita e ferrita na microestrutura do aço estudado foram analisadas diversas imagens, com ampliação de até 1000 vezes de amostras polidas e atacadas com Nital 2%, com o auxílio do software Image J (Figura 43b apresenta uma destas imagens típicas). A porcentagem média de perlita determinada foi de $20,5 \pm 1,9 \%$ e, conseqüentemente, 79,5% de ferrita, fornecendo um valor coerente e muito semelhante ao teórico (Figura 44).

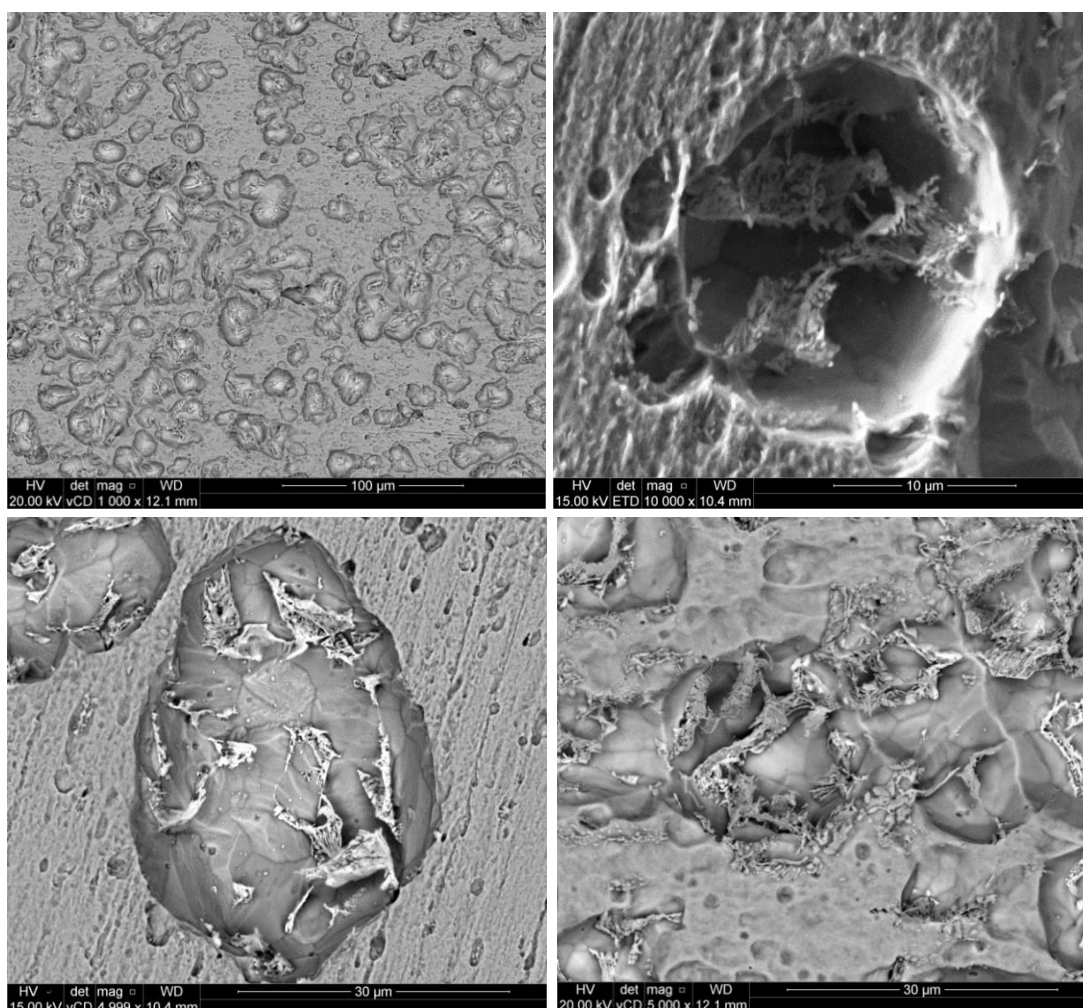
Figura 44 – Porcentagens médias de perlita encontradas para o aço ASM A1018 obtidas com o software Image J.



Fonte - Autoria própria.

A análise das amostras após os ensaios controlados de corrosão não permitiu avaliar a influência da perlita na degradação das amostras. Entretanto, este efeito pôde ser claramente evidenciado nas amostras analisadas após os ensaios de polarização anódica. É perceptível, na superfície das amostras polarizadas, um ataque mais acentuado ao redor de regiões com maior quantidade de perlita, podendo sugerir o favorecimento do processo corrosivo pela iniciação dos pites, gerados pela diferença de potencial entre a cementita e a ferrita nas interfaces da perlita (Figura 45).

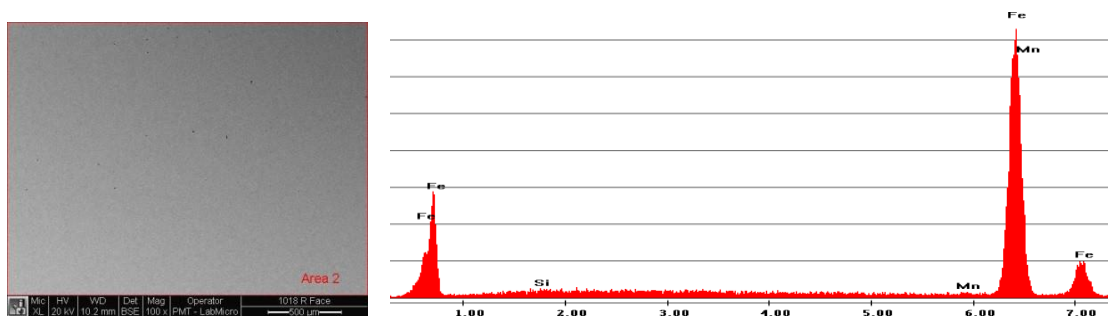
Figura 45 – Imagens obtidas por MEV da superfície do aço ASTM A1018 após os ensaios de polarização anódica em água DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR, evidenciando ataque mais acentuado em regiões ricas em perlita.



Fonte - Autoria própria.

Em referência aos demais constituintes da liga, a Figura 46 apresenta uma micrografia da superfície do aço ASTM A1018 com baixo aumento (100 X) juntamente com o espectro EDS de toda a região. Visualmente o material apresenta superfície homogênea, onde os únicos elementos identificados em níveis significativos foram o Fe e o Mn (Tabela 8).

Figura 46 - Imagem por MEV da superfície polida do aço ASTM A1018 e composição da liga obtida a partir da análise por EDS de toda a área.



Fonte - Autoria própria.

O teor de manganês obtido, que está condizente com as especificações do material, encontra-se em solução sólida na liga. Além de ser um elemento importante para o aumento da resistência mecânica, dureza e resistência à abrasão dos aços (72), o manganês também é adicionado como agente desoxidante e dessulfurante, pois ao se combinar com o enxofre, formando sulfeto de manganês, elimina o problema de fragilidade a quente que pode ocorrer na presença de inclusões de FeS (26).

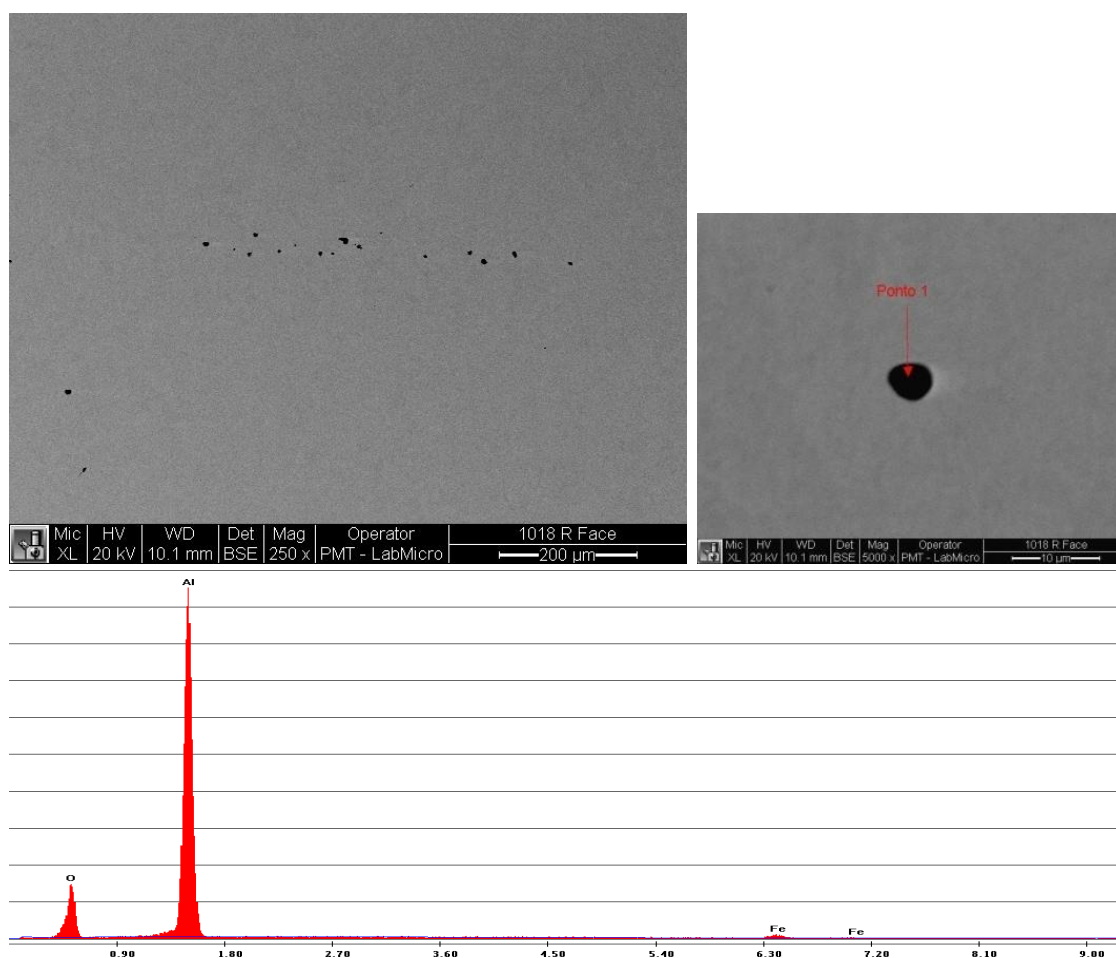
Tabela 8 - Porcentagem média dos elementos no aço ASTM A1018 determinados por EDS.

Elemento	% Massa	% Atomica
Mn	0,81	0,82
Fe	99,19	99,18

Fonte - Autoria própria.

A influência das inclusões nas propriedades dos materiais depende de sua natureza, quantidade e distribuição. Além desses fatores, deve-se ainda considerar o tamanho e a forma das partículas. As inclusões identificadas no aço ASTM A1018 a partir das micrografias (Figura 47) apresentaram em sua totalidade os elementos Al e O, caracterizando-as como alumina, Al_2O_3 , também visualmente identificáveis por sua dispersão e morfologia arredondada. Em algumas regiões estas estavam alinhadas, o que pode prejudicar, por exemplo, a resistência à corrosão do material.

Figura 47 – Micrografias por MEV da superfície do aço ASTM A1018 e espectro EDS com a composição da inclusão indicada com seta.

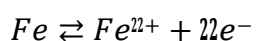


Fonte - Autoria própria.

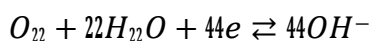
Para Ribeiro *et al.* (73) é desejável o controle da forma destes tipos de inclusões para a melhoria da qualidade superficial ou para permitir o lingotamento sem obstruções. Para este fim, são acrescentados ao aço compostos normalmente à base de cálcio-silício ou de cálcio-silício-manganês. Neste processo, durante a fundição, o cálcio adicionado combina-se com a alumina, formando aluminato de cálcio. Este, por sua vez, sendo líquido na temperatura de lingotamento, não adere às paredes das válvulas e tende a flotar com maior velocidade.

5.2. Análise dos produtos de corrosão

Como destacado anteriormente os produtos de corrosão inicialmente formados nas regiões mais ativas do aço são resultantes da reação entre os íons ferrosos, formados nas áreas anódicas (Reação 8) e íons hidroxila formados nas áreas catódicas (Reação 11).

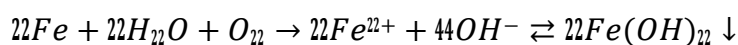


Reação 8



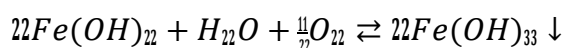
Reação 11

A consequência direta destas reações é a formação do hidróxido ferroso na superfície do metal:



Reação 13

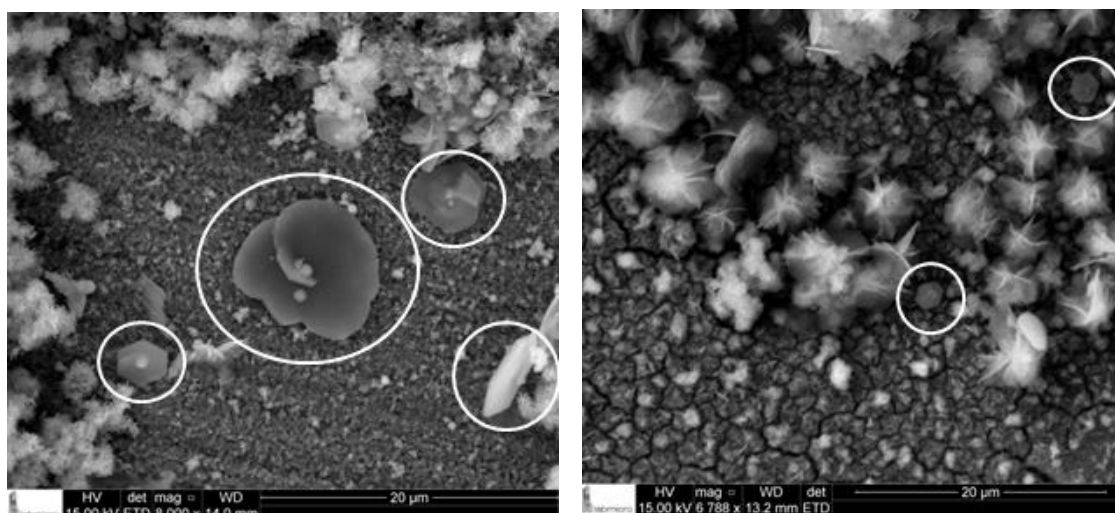
Entretanto, sendo o hidróxido ferroso instável em soluções aeradas, parte significativa deste é oxidado para hidróxido férrico (34):



Reação 14

O empilhamento contínuo destes hidróxidos dará inicialmente origem, em meio contendo cloretos, ao **Green Rust I (GR I)**, e as suas transformações formarão diversos outros compostos (óxidos, hidróxidos ou óxidos-hidróxidos), dependendo das condições termodinâmicas e cinéticas (42). A exceção de algumas estruturas hexagonais, características da **GR I** (Figura 48), e outras estruturas resultantes destas, a sua presença na superfície das amostras não pôde ser confirmada por MEV ou qualquer outro método analítico utilizado neste trabalho, sendo que esta dificuldade já foi extensivamente salientada por outros autores (38) (74).

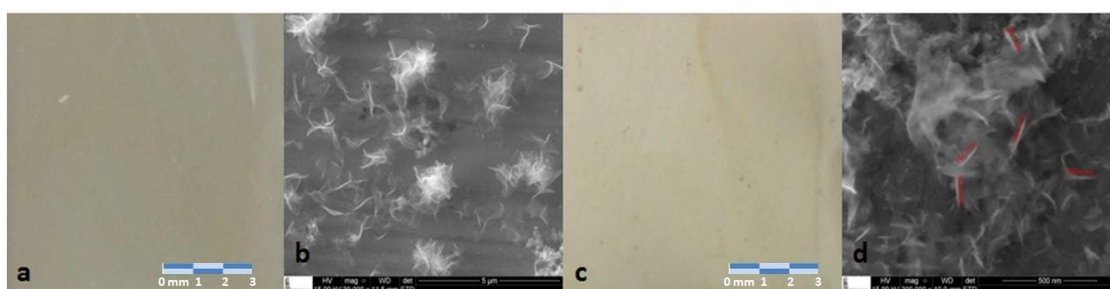
Figura 48 – Estruturas em formatos hexagonais característicos da green rust formadas na superfície do aço ASTM A1018 após 3 horas de imersão em solução aquosa DI contendo 3,0 mg·L⁻¹ de CLR.



Fonte - Autoria própria.

As micrografias obtidas após os primeiros instantes de imersão na solução aquosa DI contendo 3,0 mg·L⁻¹ de CLR dão indícios de uma estrutura sem características cristalinas definidas, mesmo com grandes aumentos (200.000 vezes) como aqueles apresentados nas Figuras 49 b e d.

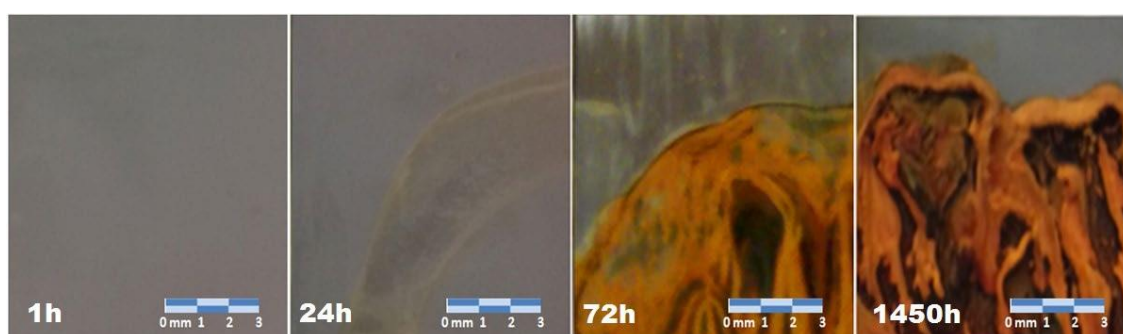
Figura 49 – Superfície da amostra ASTM A1018 após imersão em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR, por 10 minutos e o seu MEV (30.000X) (a, b) e após imersão de 30 minutos e micrografia por MEV (200.000X)(c, d).



Fonte - Autoria própria.

Entretanto, pelas imagens fotográficas obtidas durante os ensaios de imersão em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR (Figura 50), podemos perceber que, inicialmente, formou-se uma fina camada amarelo-alaranjada que, de forma contínua, desprende-se da superfície metálica, dissolvendo-se na solução. Com o aumento do tempo de ensaio, sob o produto de corrosão com coloração alaranjada, temos a contínua formação de uma camada de coloração preta. Com a continuidade do ensaio a camada interna preta continua recobrendo a superfície e crescendo, ao passo que a camada alaranjada permanece, após certo período, quase que inalterada em volume, decorrência da sua contínua dissolução. Observa-se também que a camada alaranjada é predominante na região periférica da área de corrosão.

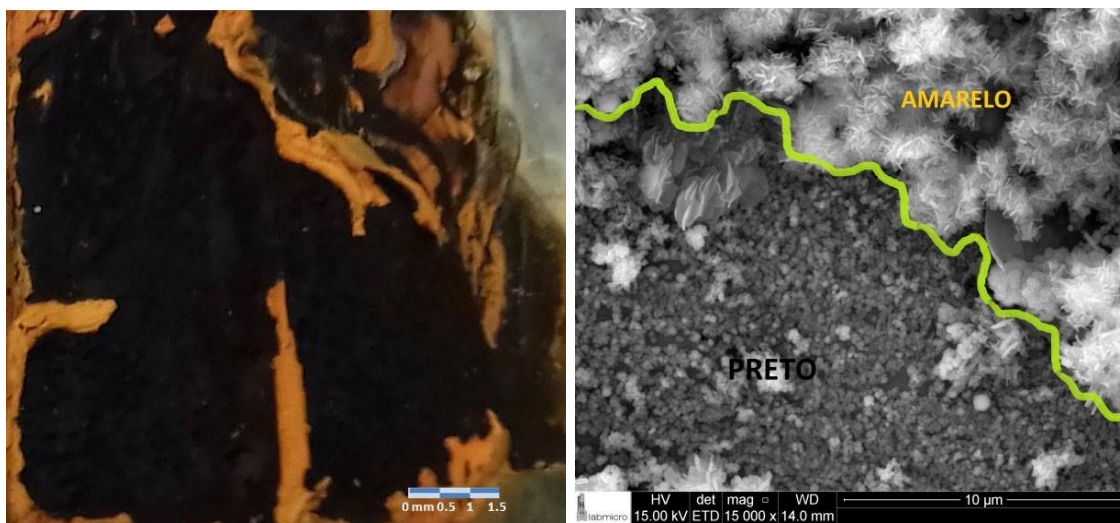
Figura 50 – Evolução da corrosão superficial do aço ASTM A1018 em função do tempo de imersão (1h, 24h, 72h e 1450h) em solução de água DI com $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR. Imagens fotográficas obtidas in-situ.



Fonte - Autoria própria.

Independentemente da composição do eletrólito, após os períodos iniciais, todas as amostras sempre apresentaram o mesmo aspecto visual e padrão de desenvolvimento dos produtos de corrosão em função do tempo de imersão, embora com diferentes velocidades. Na imagem fotográfica da Figura 51 pode-se observar claramente a separação entre as duas regiões na superfície de uma amostra ensaiada em solução de água DI com $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR por 72 horas, uma preta e outra alaranjada.

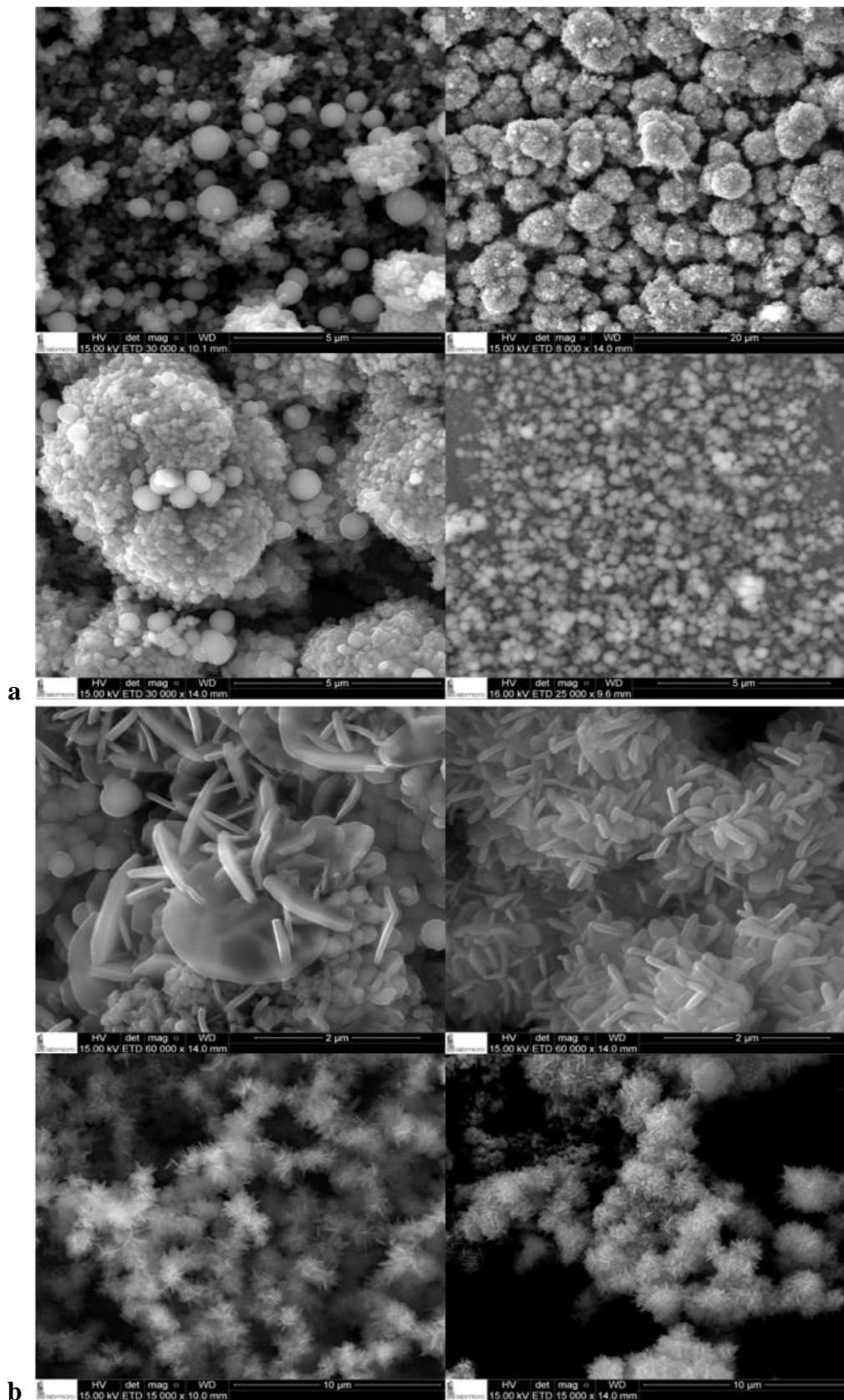
Figura 51 – Aspecto visual da amostra ASTM A1018 após os ensaios de imersão em solução aquosa DI contendo 3,0 mg.L⁻¹ de CLR por 72 horas in situ (a) e imagem por microscopia eletrônica de varredura de regiões com as diferentes colorações características diferenciadas (b).



Fonte - Autoria própria.

A análise por MEV demonstrou que os produtos de corrosão, nos instantes iniciais de imersão, quando observados com maiores aumentos, possuem aparência de agulhas que se aglomeram em forma semelhante a chumaços de algodão (Figura 49b), e que, majoritariamente, irão evoluir sempre para duas estruturas distintas, uma de coloração preta, firmemente aderida à superfície da amostra e outra alaranjada, que se sobrepõe ao produto de corrosão de coloração preta. Nestas regiões, é possível perceber, com a evolução do tempo, que a parte escura da superfície, desenvolvida a partir das agulhas aglomeradas em estruturas semelhantes a chumaços de algodão, está associada à formação de pequenos precipitados globulares, caracterizados pela literatura como magnetita (Figura 52a), e que, quando se aglomeram, apresentam formas de globos maiores. Por sua vez, as regiões com produtos de corrosão com estruturas globulares, com o passar do tempo de imersão, evoluem para formas lenticulares, caracterizadas pela literatura como lepidocrocita, semelhantes a escamas achatadas e que se empilham periodicamente sobre as estruturas globulares, apresentando macroscopicamente uma coloração alaranjada (Figura 52b).

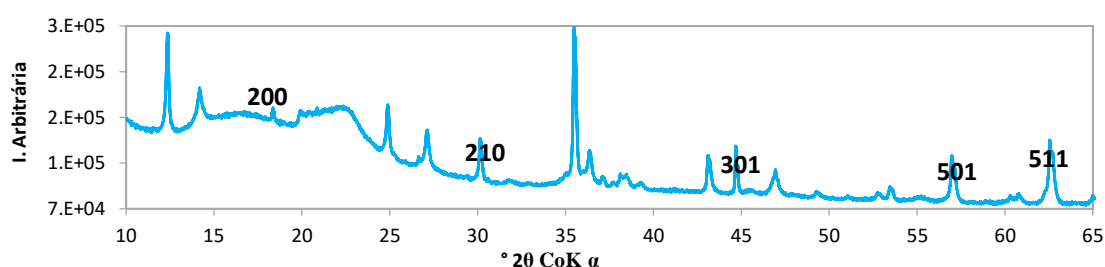
Figura 52 – (a) Conjunto de imagens com aspectos morfológicos da hematita e (b) da lepidocrocita obtidos por MEV em diversos aumentos. A hematita está associada às regiões escuras e a lepidocrocita às regiões com coloração alaranjada da Figura 40. Amostra imersa em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de CLR por 190 horas.



Fonte - Autoria própria.

As observações macroscópicas e microscópicas dos produtos de corrosão consolidam as previsões da pesquisa bibliográfica, uma vez que os precipitados de cor preta apresentaram morfologia esférica, uma das formas e cor mais características da magnetita, e os de cor alaranjada apresentaram formas lenticulares, semelhantes a escamas achatadas, característica predominante da lepidocrocita (38). Entretanto, as análises por difrações de raios X obtidas da superfície do aço, no estágio inicial da formação dos depósitos, forneceram apenas picos típicos da presença de lepidocrocita (75) (Figura 53).

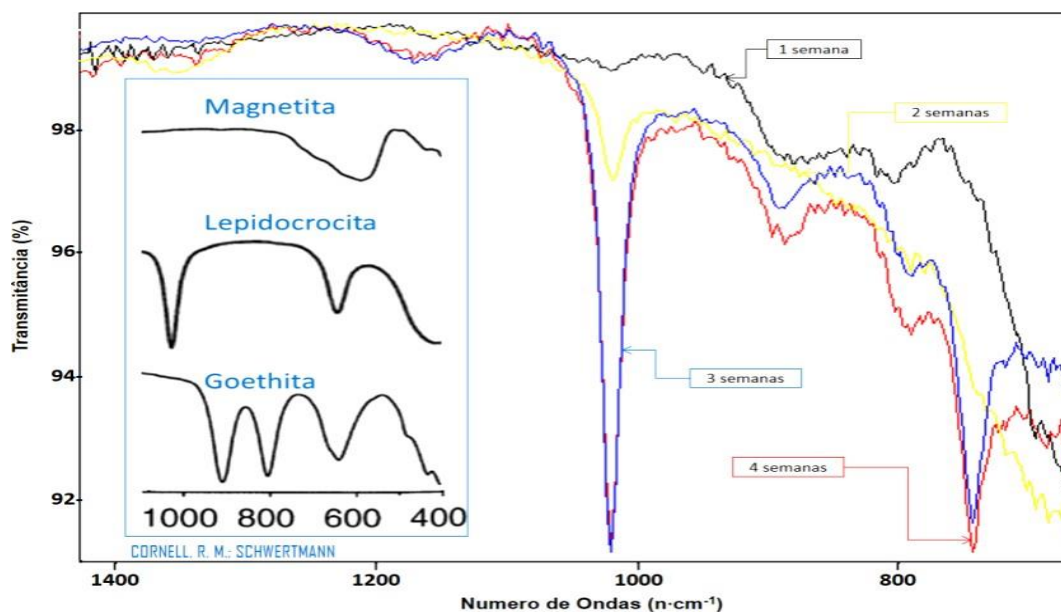
Figura 53 – Difração de raios X da superfície da amostra ASTM A1018 imersa em solução aquosa DI contendo 3,0 mg.L⁻¹ de CLR por 24 horas. Na figura estão indicados os picos associados à presença da lepidocrocita (75).



Fonte - Autoria própria.

Apesar do excelente desempenho da DRX na identificação da lepidocrocita não foi possível verificar claramente a evolução dos produtos de corrosão, visto que o espectro fornece apenas uma varredura da superfície da amostra. O FTIR, por sua vez, se mostrou uma ferramenta mais eficiente, permitindo inclusive visualizar as transformações dos produtos de corrosão em função do tempo de ensaio (Figura 54).

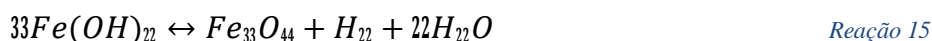
Figura 54 – FTIR dos produtos de corrosão da amostra ASTM A1018 ao decorrer de um mês. Na inserção estão representados os espectros típicos dos oxi-hidróxidos de ferro identificados na superfície da amostra (38).



Fonte - Autoria própria.

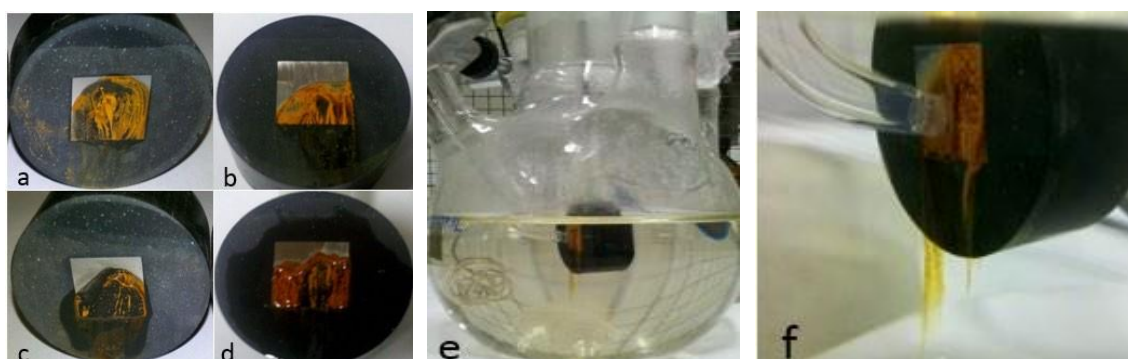
Pela sobreposição dos gráficos, podemos perceber que ocorre um deslocamento contínuo na intensidade dos números de onda, indicando a formação de novos produtos de corrosão em função do tempo. Sequencialmente, de magnetita para lepidocrocita e finalizando com a formação de goethita, sendo que a lepidocrocita é mais destacadamente visível pelos seus dois picos característicos em 1020 e 750 cm^{-1} (51), respectivamente. Poling (76) demonstrou que o espectro de magnetita tem bandas largas a 580 e 400 cm^{-1} , o que é perceptível pelo gráfico da primeira semana, apresentado como uma grande depressão (Figura 51) que se prolonga até 1000 cm^{-1} (curva preta).

A passagem da lepidocrocita para goethita envolve um mecanismo de dissolução-reprecipitação, e é promovida pela presença de íons Fe^{2+} que auxiliam na dissolução da lepidocrocita (77). A nucleação da goethita ocorre através de espécies de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ insolúveis liberadas pela dissolução de lepidocrocita. Sob condições pouco aeradas, o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pode ser oxidado pelos prótons da água para formar magnetita e hidrogênio molecular. Este processo é descrito pela reação de Schikorr (Reação 15) (38):



Neste contexto outra peculiaridade observada em todos os ensaios realizados está relacionada com o início da formação da camada de óxido, que ocorreu sempre na parte inferior do eletrodo de trabalho (região com menor acesso de oxigênio), mostrando uma clara separação entre as áreas catódicas e anódicas na superfície das amostras (Figura 55).

Figura 55 – (a, b, c, d) Aspecto visual das amostras após ensaios de imersão em solução aquosa DI contendo 3,0 mg.L^{-1} de CLR, (e) amostra no interior da célula eletroquímica, (f) detalhes in-situ da formação de produtos de corrosão na superfície.



Fonte - Autoria própria.

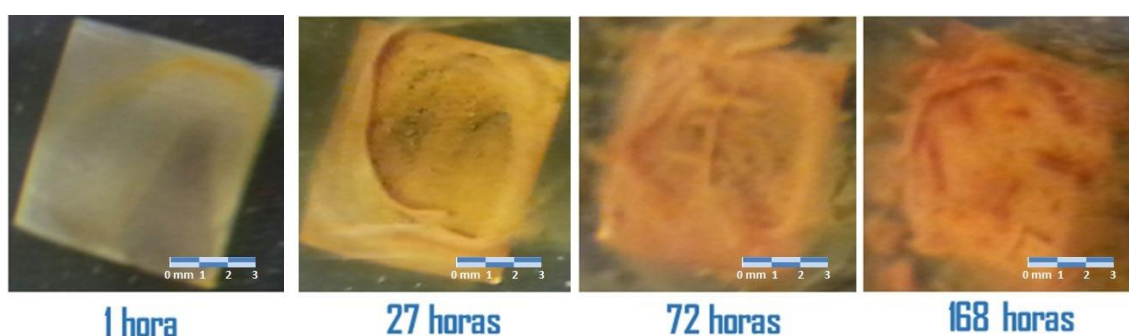
Na maioria dos ensaios eletroquímicos realizados a superfície do eletrodo sempre foi posicionada verticalmente, encontrando-se totalmente submersa, e com o lado superior do corpo de prova a uma distância aproximada de 10 mm da superfície do eletrólito teste, o qual se encontrava em contato direto com a atmosfera. Tal

comportamento indica a prevalência do oxigênio sob as demais possíveis espécies oxidantes como o CLR no processo corrosivo das amostras, visto que a concentração de oxigênio dissolvido em solução, nas condições empregadas nos experimentos, é igual a $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (78), o que é cerca de seis vezes maior que a concentração de CLR em uma amostra de água potável ($3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR corresponde a $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A maior disponibilidade de oxigênio, nas proximidades da interface da lâmina d'água, gera uma região catódica que preserva a superfície do metal, em contraste com a região inferior que se transforma em uma região anódica, favorecendo a dissolução do metal.

5.2.1. *Influência do posicionamento do eletrodo sobre o processo corrosivo*

Para avaliar a influência do posicionamento do eletrodo de trabalho sobre a separação das regiões catódica e anódica, foram realizados ensaios com o corpo de prova na posição horizontal. Nesta condição, foi verificada a cobertura completa da superfície das amostras pelo produto de corrosão alaranjado (Figura 56). A sequência de imagens evidencia ainda que, embora as amostras apresentem as mesmas características, para esta condição de exposição, é perceptível que a formação da camada alaranjada, já caracterizada como lepidocrocita, foi muito superior ao usual e sempre precedida por uma cobertura preta que, com a evolução do processo, fica totalmente recoberta.

Figura 56 – Imagens fotográficas in-situ da evolução do processo corrosivo em função do tempo de imersão em água DI com $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR para amostra de aço ASTM A101 posicionada horizontalmente no fundo da célula eletrolítica.



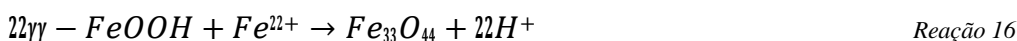
Fonte - Autoria própria.

O posicionamento do eletrodo na célula pode ter uma influência decisiva na velocidade do processo corrosivo, visto que na posição horizontal os depósitos de lepidocrocita se acumulam na superfície por não sofrerem a ação da gravidade. Isto pode reduzir significativamente o processo corrosivo ao impor uma barreira ao transporte de espécies oxidantes como o oxigênio ou mesmo o CLR até a superfície do metal. Por outro lado, a presença da camada não protetora de lepidocrocita pode

originar a formação de células oclusas, aumentando a probabilidade de ocorrência de corrosão localizada.

5.2.2. Transformação de lepidocrocita (γ -FeOOH) para magnetita (Fe_3O_4)

Uma característica marcante dos sistemas óxidos, hidróxidos e óxidos-hidróxido de ferro é a variedade de possíveis interconversões entre as diferentes fases. Nas condições apropriadas, quase todos os óxidos de ferro podem ser convertidos em pelo menos dois outros (78). Na literatura, diversos são os mecanismos propostos para explicar a transformação da lepidocrocita (γ -FeOOH) para magnetita (Fe_3O_4) quando o Fe se encontra exposto a soluções aquosas aproximadamente neutras, alguns deles contraditórios. Tamaura et. al. demonstraram que, na presença de íons Fe^{2+} e em meio levemente alcalino, a lepidocrocita se transforma em magnetita. A transformação ocorre na temperatura ambiente e é estequiométrica, como representado pela Reação 16 (79).



A neutralização do H^+ promove a reação e mantém o sistema supersaturado em relação à magnetita. As lâminas de lepidocrocita, por sua vez, se transformam gradualmente em cristais cúbicos de magnetita, aumentando continuamente a espessura do depósito (80).

Por sua vez, baseando-se em resultados experimentais e mostrando que a quantidade de lepidocrocita reduzida depende do potencial aplicado, Kuch (81) desenvolveu uma modelagem para a redução da lepidocrocita controlada pela transferência de elétrons (Figura 57) que, conseqüentemente, pode ser descrita pela equação de Butler-Volmer. Esta redução tem considerável importância no processo corrosivo em aços em sistemas aquosos. Porém, diferentemente do proposto por Tamaura, a reação de redução é eletroquímica, e depende da acidez, consumindo H^+ .

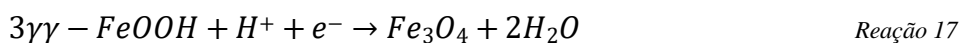
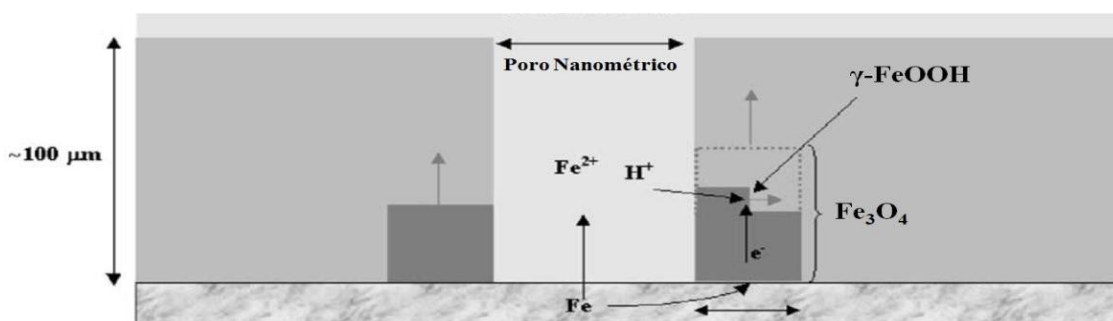
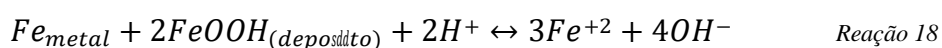


Figura 57 – Representação esquemática do processo de redução da lepidocrocita para magnetita em meio aquoso.



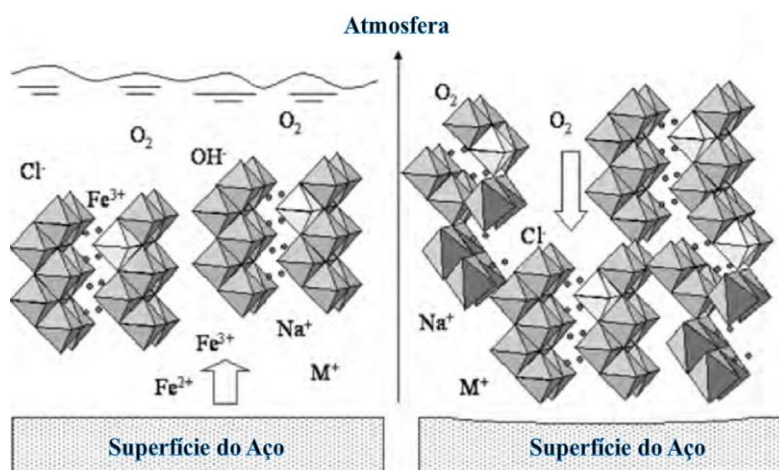
Hu et. al. (82) demonstraram, realizando ensaios de imersão com aço baixo carbono em solução de NaCl 3%, que a camada externa de ferrugem facilitou o processo catódico através da redução de γ -FeOOH, enquanto que a camada interna formada por Fe₃O₄ forneceu uma grande área catódica para que o oxigênio pudesse ser reduzido em sua superfície.

Adicionalmente, mesmo na ausência de oxigênio, a lepidocrocita, previamente depositada sobre a superfície metálica pode atuar como um receptor de elétrons. Esta reação produz íons ferrosos e permite que a reação de dissolução do metal continue mesmo depois que oxigênio é esgotado (83):



Avaliando as diversas imagens obtidas, uma explicação adicional para o mecanismo pelo qual se processa a evolução dos depósitos na superfície das amostras seria semelhante à proposta por Suzuki (84) (Figura 58). Ele utilizou isótopos de hidrogênio e oxigênio em solução aquosa, e, avaliando os espectros de massa dos produtos de corrosão, obteve informações consistentes sobre as fontes dos elementos constituintes dos produtos de corrosão.

Figura 58 – Representação esquemática da formação dos produtos de corrosão de um aço em solução aquosa e na atmosfera.



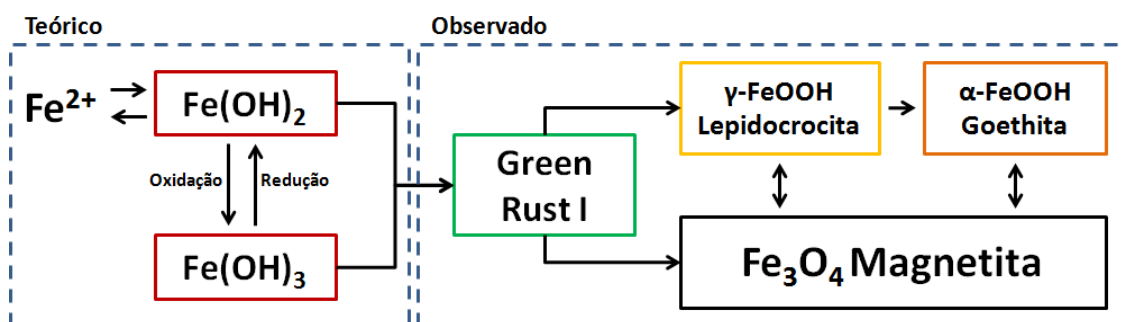
Fonte - SUZUKI, S. *Surface Analysis of Oxides and Corrosion Products Formed on Surfaces of Iron-based Alloys*. [A. do livro] Y. Waseda e S. Suzuki. *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*. Sendai : Springer, 2005, pp. 154-155.

Na representação o processo de formação dos produtos de corrosão do aço, a partir de unidades octaédricas, evolui do substrato metálico dissolvido, sendo a maioria deles transformada em íons ferro, enquanto as moléculas de oxigênio, fornecidas a partir do ar, são transformadas em hidroxilas. Os íons férricos e ferrosos reagem com os ânions hidroxila para formar os produtos de corrosão. O conseqüente empilhamento e

redução das camadas de lepidocrocita continuamente geradas resultarão, posteriormente, na formação de camadas de magnetita na parte interna do depósito no substrato metálico.

De forma geral a caracterização dos produtos de corrosão resultantes de diversos ensaios de imersão em água contendo $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de CLR, realizada por MEV e posteriormente confirmada por FTIR, indicou, em uma sequência cronológica realizada durante um período de 3 meses, a formação dos compostos representados na Figura 59. Durante a imersão, o teor de CLR no eletrólito foi mantido aproximadamente constante através da troca de eletrólito a cada 72 horas, de acordo com o procedimento especificado na parte experimental, e cujos resultados são apresentados mais detalhadamente no item que se segue.

Figura 59 – Sequência de evolução dos óxidos formados na superfície do aço ASTM A1018 observada em um período de 3 meses de exposição à solução aquosa contendo $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de CLR.



Fonte - Autoria própria.

A sequência de produtos obtidos a partir da **GR I** está em parte coerente com o trabalho proposto por Misawa (42), onde a oxidação lenta do **GR I** resulta na formação e precipitação da magnetita e a oxidação rápida da GR I resulta na formação da lepidocrocita. Entretanto é preciso ressaltar a capacidade de interconversões entre as diferentes fases dos sistemas óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro para justificar a identificação da goethita por FTIR entre os produtos de corrosão encontrados em períodos mais longos de imersão, apesar desta não ter sido caracterizada pelas imagens de MEV ou difração de raios X.

A exemplo disto, a lepidocrocita pode se transformar em goethita em soluções levemente ácidas em um mecanismo de dissolução-reprecipitação promovido pela presença de íons Fe^{2+} que auxiliam na dissolução da lepidocrocita (85). Transformações também ocorrem em meios aquosos alcalinos onde partículas de goethita, nucleadas por espécies solúveis como o Fe(OH)_4^- , são liberadas por dissolução da lepidocrocita. Duas etapas são importantes na determinação da taxa desta reação: a dissolução do precursor

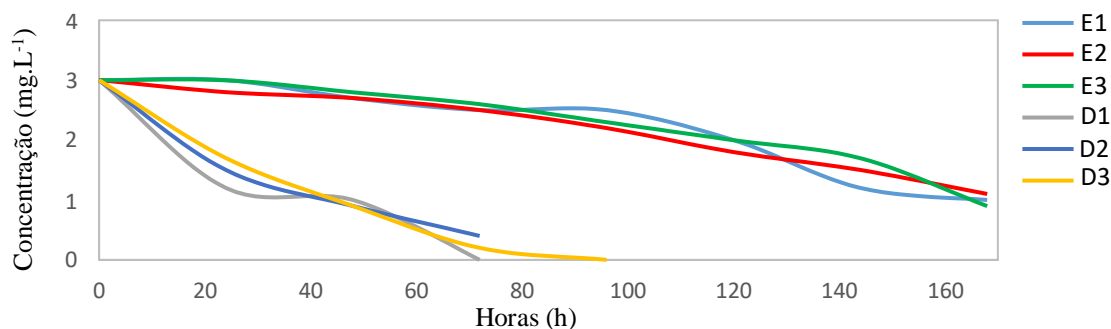
e nucleação/crescimento do goethita. Qual etapa predomina parece depender das condições da reação, particularmente da temperatura (77).

5.3. Ensaios Eletroquímicos

5.3.1. Variação do Teor de Cloro Livre Residual (CLR)

Antes da realização dos ensaios prolongados, tanto eletroquímicos como de imersão, foram realizados estudos para determinar o consumo de CLR em função do tempo de contato com o eletrólito teste com uma amostra do aço ASTM A1018 em recipiente aberto. O objetivo deste procedimento foi o de estipular um tempo máximo de imersão no qual a concentração de CLR continuaria condizente com a praticada em um sistema de distribuição de água potável ($2,5 \pm 0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR). Para tanto, uma amostra de $1,0 \text{ cm}^2$ do aço ASTM A1018 foi colocada em contato com 500 ml de água deionizada (DI) contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR, tanto em regime estático (E) como em regime dinâmico (D), sendo este último procedimento, como especificado no capítulo de materiais e métodos, realizado com o auxílio de uma bomba peristáltica para circulação da solução. A Figura 60 apresenta o resultado destes ensaios, onde as denominações “E” e “D” referem-se, respectivamente, aos ensaios realizados em condições estática e dinâmica (com circulação forçada pela bomba peristáltica).

Figura 60 - Variação da concentração de CLR em função do tempo de contato com um eletrodo de aço. Concentração inicial = $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR.



Fonte - Autoria própria.

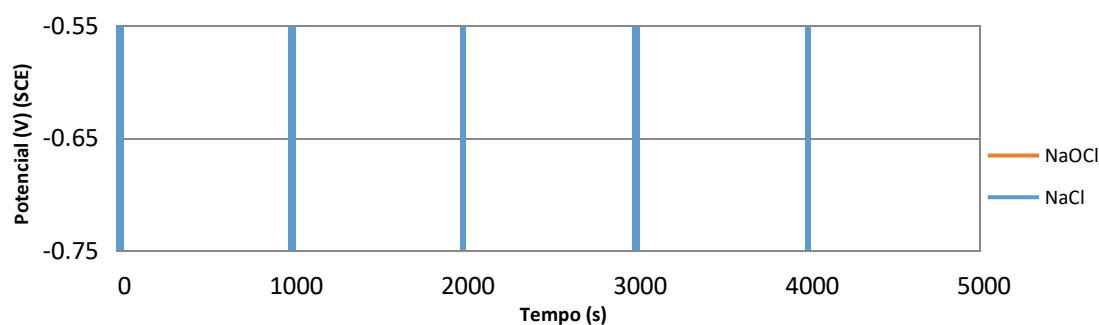
Para o sistema estático verificou-se que o decaimento na concentração de CLR não era significativo até 48h de ensaio. Já na condição dinâmica o consumo ocorre desde as primeiras horas de ensaio, indicando cinética mais rápida da reação e apontando para um controle por difusão no consumo de CLR por via eletroquímica. Tendo em vista estes resultados, na condição dinâmica foram realizados ensaios por apenas 1h de imersão. Já para a condição estática, considerou-se que até 72 h de ensaio não havia queda significativa do teor de CLR no eletrólito, deste modo, quando da realização de ensaios de longa duração, a cada três dias foi efetuada a troca do eletrólito.

5.4. Potencial de Circuito Aberto (PCA)

A Figura 61 mostra a variação média do PCA com o tempo para o aço ASTM A1018 em solução com $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR e em solução aquosa contendo 3,5% de NaCl. Em ambas as soluções, verifica-se inicialmente um rápido decaimento do potencial nos primeiros minutos de imersão, o que pode ser consequência da interação da superfície metálica com o eletrólito levando à dissolução de óxidos presentes na superfície e expondo o metal a uma condição mais ativa.

Os valores de PCA obtidos, a partir dos ensaios realizados estabilizaram em um valor médio de $-0,69\text{V}$ (ECS), e levando-se em conta que a estabilidade do potencial era alcançada após aproximadamente 3000 segundos, determinou-se que os ensaios eletroquímicos seriam iniciados após um mínimo de 3600 segundos (1h) de imersão dos eletrodos nos diferentes eletrólitos.

Figura 61 – Variação do potencial de circuito aberto do aço ASTM A1018 em solução com $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR e com 3,5% de NaCl.



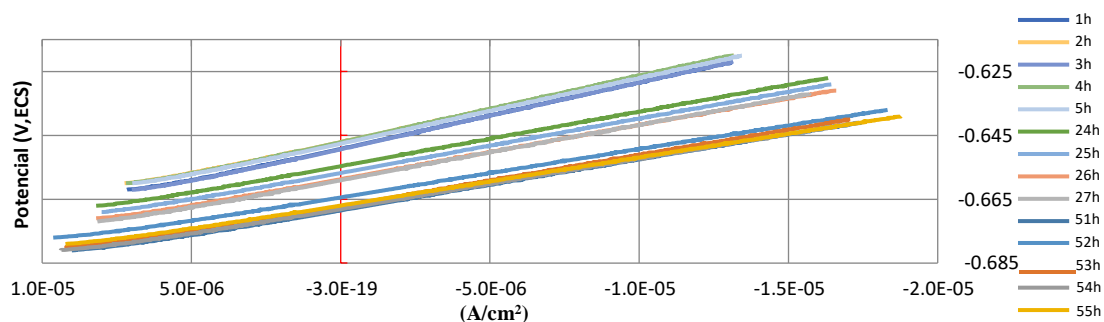
Fonte - Autoria própria.

5.5. Resistência à Polarização Linear (RPL).

O resultado dos ensaios de RPL em função do tempo, durante 56 horas de imersão do aço ASTM A1018 na solução contendo $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de NaOCl estão apresentados na Figura 62. Pelos valores obtidos foi possível observar a contínua redução de RP em função do tempo de imersão do aço (Figura 63), indicando incremento na velocidade de corrosão, até se obter uma relativa estabilização, após 51 horas de ensaio. Os resultados indicam que os produtos de corrosão formados não têm propriedades protetoras contra a corrosão, porém conseguem estabilizar o processo corrosivo. É importante destacar que, como apresentado no item 5.4.1, ocorre consumo do CLR durante o ensaio e que, para os ensaios de longa duração, houve troca da solução a cada 72 horas. Portanto, é possível que a estabilização verificada no valor de RP também seja influenciada pelo consumo de espécies agressivas (CLR), e que, a cada

renovação do eletrólito os processos corrosivos sejam novamente ativados, hipótese que não foi testada para estes ensaios.

Figura 62 – Ensaio de Polarização Linear da amostra ASTM A1018 imersa em solução aquosa DI contendo 3,0 mg L⁻¹ de CLR.



Fonte - Autoria própria.

Figura 63 – Variação da Resistência de Polarização Linear em função do tempo de imersão do aço ASTM A1018 em solução aquosa com 3,0% de CLR.



Fonte - Autoria própria.

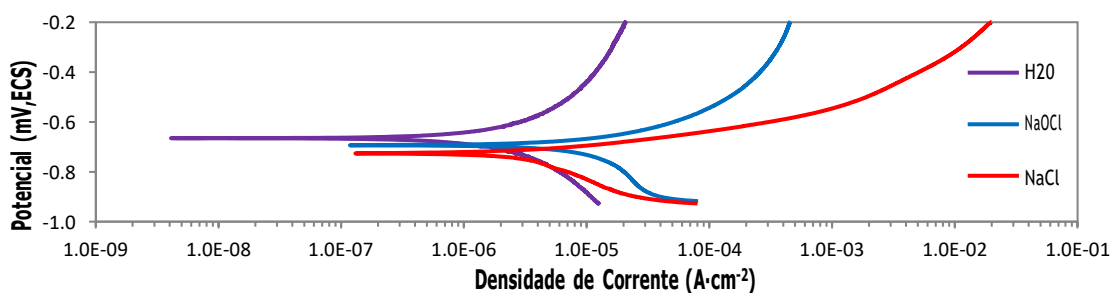
Os resultados dos ensaios de RPL indicam que a atividade eletroquímica na superfície do aço carbono durante os estágios iniciais de imersão é incrementada, resultando em uma despolarização do sistema, conforme o proposto por Zheng (86). Com o aumento tempo de imersão, entretanto, ocorre consumo de CLR e a precipitação de produtos de corrosão na superfície metálica com consequente estabilização do processo corrosivo. Como descrito anteriormente no item 5.3, a precipitação dos produtos de corrosão recobre progressivamente a superfície do eletrodo com o tempo de ensaio, e este processo ocorre a partir da parte inferior do eletrodo, que se encontra posicionado verticalmente (Figura 55). Associando-se estes resultados com os dos ensaios de RPL, é possível inferir que, enquanto as regiões anódicas não se encontram recobertas com produtos de corrosão ocorre um aumento contínuo da velocidade de corrosão com o tempo de imersão (queda no valor de RP). Por sua vez, quando a

camada de produtos de corrosão se torna contínua, esta estabelece uma barreira contra os processos de oxidação, com conseqüente estabilização da velocidade de corrosão.

5.6. Curvas de polarização (CP)

Na Figura 64 estão representadas as curvas de polarização para o aço ASTM A1018 em água deionizada pura (DI), solução de NaCl 3,5% em massa por volume e solução com $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR. Como esperado, em virtude da baixa agressividade do eletrólito, os resultados mostraram curvas anódicas e catódicas mais polarizadas em água DI. Por sua vez, a comparação das CP em solução de NaCl 3,5% em massa por volume e com $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR mostra que na primeira solução a curva anódica é mais despolarizada, enquanto a curva catódica é mais despolarizada na segunda. O primeiro resultado indica que a reação de oxidação do aço é mais rápida na solução contendo cloreto, enquanto o último pode ser explicado pela sobreposição das reações catódicas envolvendo o HOCl e o OCl^- e os íons H^+ , equações (2) e (3), à reação de redução do oxigênio, contribuindo para aumentar a intensidade da reação catódica. Esta apresenta controle por difusão apenas na solução contendo CLR. Para Calderón (87) tal comportamento (em experimentos realizados com aço carbono imerso em água potável nas condições de aeração natural e com pH próximo a 7,0) pode ser esperado quando a taxa da reação de redução é alta, neste caso, a concentração dos reagentes catódicos dissolvidos nas proximidades da superfície do eletrodo não é suficiente para garantir um aumento na corrente, e o sistema passa a ser limitado pelo transporte de massa.

Figura 64 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço ASTM A1018 em H_2O DI, solução aquosa com $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR e solução de NaCl 3,5% em massa por volume.

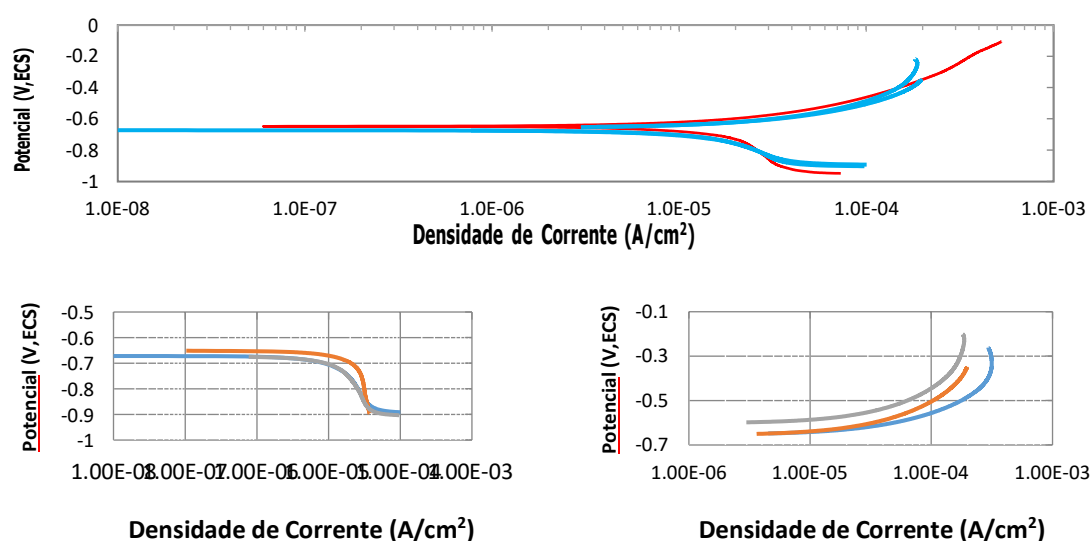


Fonte - Autoria própria.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 64 foram obtidas polarizando o eletrodo 250 mV abaixo do PCA e depois realizando uma varredura de potencial no sentido anódico, portanto, um único eletrodo foi empregado. Para avaliar se o aumento local do pH (na região de interface) normalmente associado à reação catódica não poderia influenciar os resultados das curvas anódicas, curvas de polarização catódica e

anódica foram obtidas utilizando eletrodos independentes e varrendo o potencial a partir do PCA, os resultados estão apresentados na Figura 65b e c. A Figura 65a apresenta a sobreposição das curvas obtidas fazendo varredura de potencial do sentido catódico (a partir de -250 mV vs PCA) para anódico (curva vermelha) com curvas catódicas e anódicas obtidas a partir de eletrodos diferentes (curvas azuis), e nas quais a varredura foi iniciada a partir do PCA. Os resultados obtidos demonstram que não ocorre qualquer influência perceptível do modo como foi realizado o experimento sobre as curvas de polarização do eletrodo, validando, deste modo, a metodologia empregada.

Figura 65 – (a) Junção entre uma curva de polarização média (vermelha) com as curvas anódicas e catódicas (azul) (b) e (c) obtidas com eletrodos independentes para o aço ASTM A1018 imerso em solução aquosa contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR.

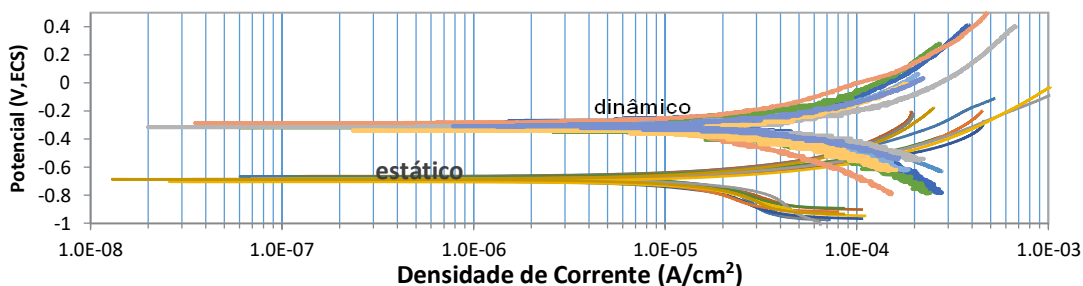


Fonte - Autoria própria.

Foram comparadas também as CPs obtidas com o eletrodo imerso em solução de $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR nas condições estática e dinâmica (com circulação da solução utilizando uma bomba peristáltica) (Figura 66). Verifica-se que a agitação da solução eleva o potencial de corrosão em cerca de 300 mV. Como esperado, com este comportamento, ocorre também um significativo aumento da densidade de corrente de corrosão e uma despolarização dos ramos anódico e catódico da CP. No ramo anódico o movimento da solução facilita o transporte de íons Fe para longe da superfície do eletrodo, já no ramo catódico ocorre um maior aporte de oxidante até a interface, aumentando a cinética desta reação. Resumindo, nos ensaios com recirculação da solução, ocorre suprimento extra de reagentes catódicos à superfície do eletrodo, além do mais, íons oxidados podem ser mais facilmente removidos das proximidades da interface, causado pelo aumento do regime hidrodinâmico. Isto está em concordância

com o maior consumo de CLR para a condição dinâmica, como apresentado no item 5.4.1.

Figura 66 – Curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR para o aço ASTM A1018 em regime dinâmico e estático.



Fonte - Autoria própria.

5.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

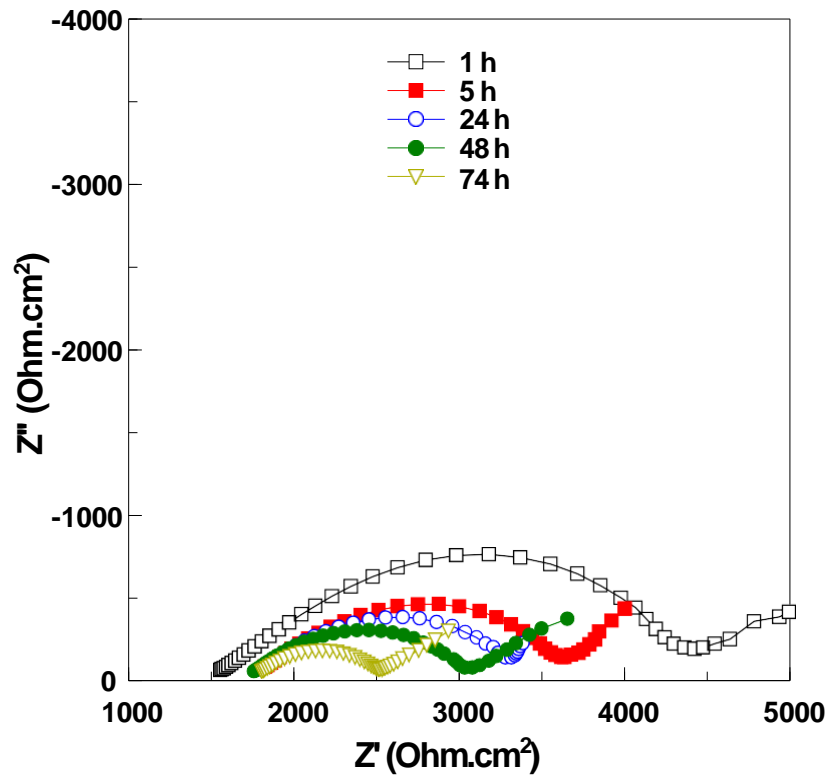
A Figura 67 apresenta diagramas de Nyquist para o aço ASTM A1018, e que foram obtidos em função do tempo de imersão em água deionizada com $3,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CLR. Inicialmente, é importante destacar que, devido à baixa condutividade do eletrólito, verifica-se um grande deslocamento dos diagramas no eixo real, que dificulta consideravelmente a análise dos diagramas de Bode, principalmente o de ângulo de fases, sem tratamento adicional dos resultados experimentais, por esta razão estes diagramas não estão sendo apresentados. Porém o ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes corrige este deslocamento, ao incluir a resistência do eletrólito.

Além disto, conforme discutido anteriormente (Figura 60), a concentração de CLR no sistema foi mantida aproximadamente constante durante todo o ensaio por meio da troca do eletrólito a cada 72 horas, porém existe um consumo progressivo deste reagente. A mudança de resistividade resultante deste procedimento também pode provocar o deslocamento dos diagramas de Nyquist no eixo real. É preciso considerar ainda que ocorre periodicamente o desprendimento dos depósitos de produtos de corrosão da superfície do eletrodo, analogamente ao que acontece nos ciclos de enchimento e esvaziamento característicos de reservatórios ou tubulações de distribuição, alterando continuamente as condições iniciais do sistema.

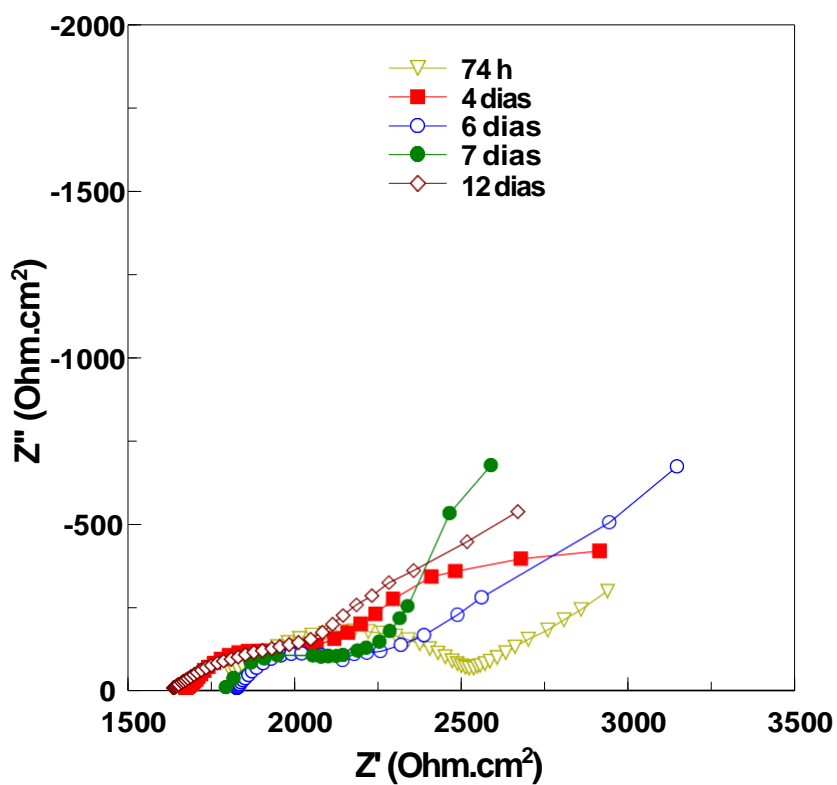
Para facilitar a visualização do comportamento, na Figura 67, os diagramas de impedância foram divididos por tempos de exposição, e o último diagrama relativo a um determinado período de ensaio foi utilizado como referência para comparação no período subsequente, tendo sido mantidos, inclusive, cores e símbolos. Finalmente, destaca-se que, devido à dispersão na região de baixas frequências (BF) em diversos

ensaios, os diagramas apresentados representam uma seleção de resultados que foram obtidos em faixas de frequências similares.

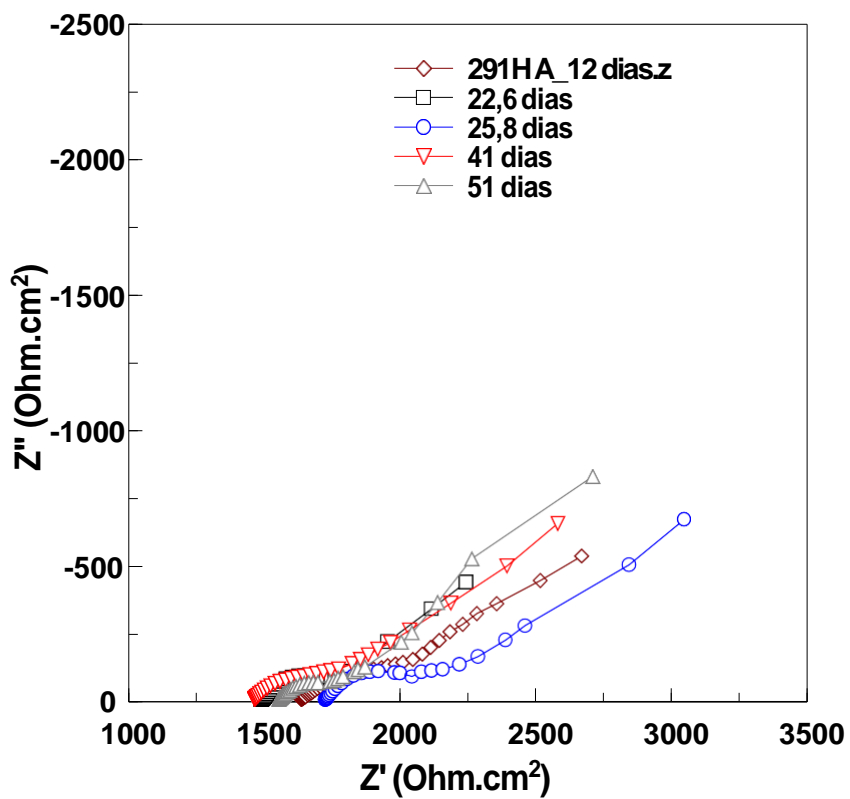
Figura 67 - Diagramas de Nyquist em função do tempo de imersão em água deionizada com $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de CLR para o aço ASTM A1018: (a) até 74 horas (3 dias); (b) até 12 dias; (c) até 51 dias; (d) até 78 dias.



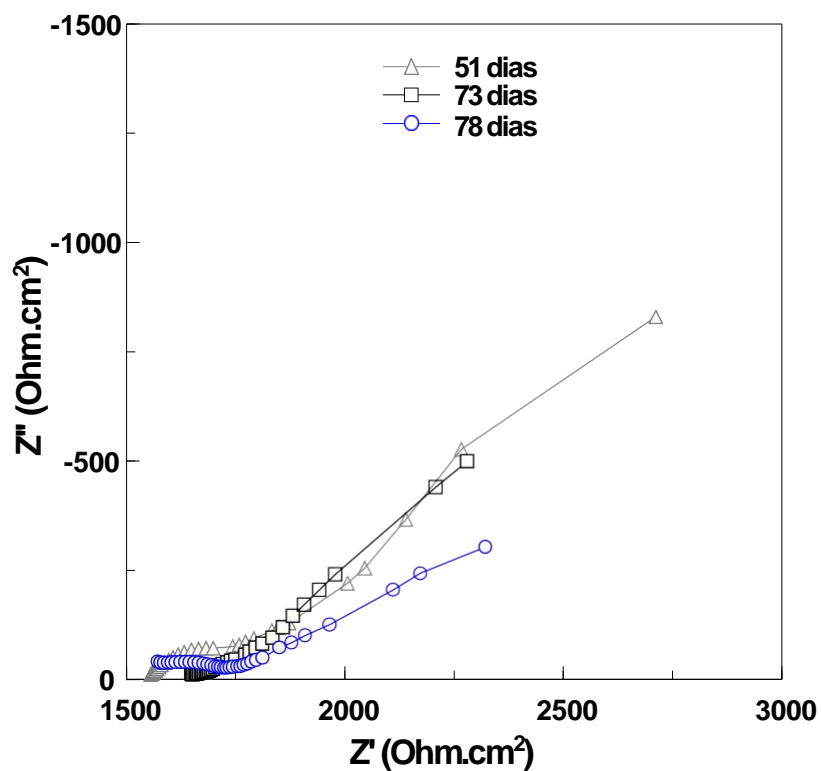
(a)



(b)



(c)



(d)

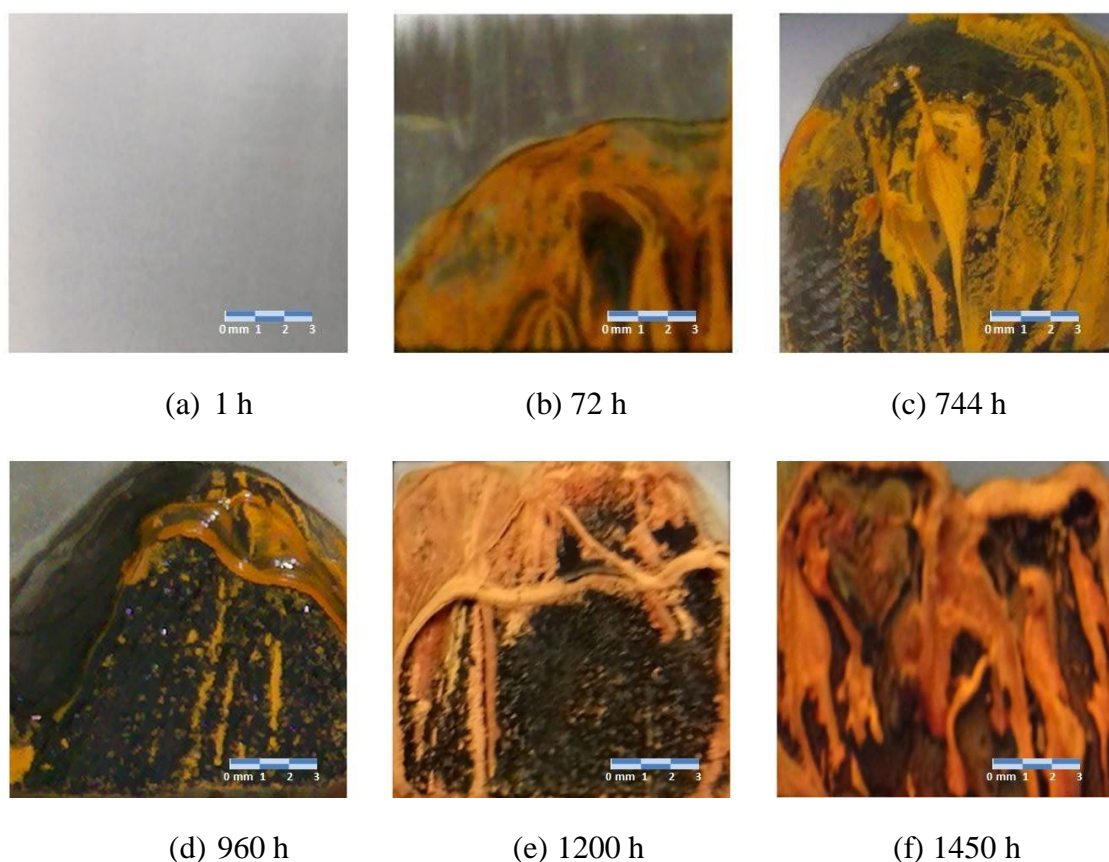
Fonte - Autoria própria.

Analisando os diagramas de Nyquist podemos perceber uma diminuição progressiva da impedância em função do tempo, sendo esta mais evidente entre 1h e 12

dias de ensaio. Todos os diagramas são caracterizados por um arco capacitivo achatado, seguido por uma resposta em BF que indica controle por difusão.

A evolução do comportamento de impedância com o tempo pode ser correlacionada com a documentação fotográfica da formação de produtos de corrosão na superfície do eletrodo de trabalho. A Figura 68 apresenta uma série de imagens da superfície do eletrodo obtidas em função do tempo de imersão no eletrólito teste, para alguns períodos selecionados, e que foram adquiridas durante a realização dos ensaios de impedância. Como já discutido anteriormente, a superfície do eletrodo vai se recobrendo gradativamente com produtos de corrosão que sempre são formados a partir da parte inferior (o eletrodo foi sempre posicionado verticalmente). Verifica-se, claramente, que a queda da impedância coincide com o aumento do front de corrosão, correspondendo ao aumento da cobertura do eletrodo. Com o aumento do tempo de ensaio e aumento da área coberta com produtos de corrosão, ocorre uma diminuição na taxa de queda da impedância, e o controle por difusão BF se torna mais claramente definido, tendo seu início deslocado para frequências mais elevadas.

Figura 68 – Amostra no intervalo de 1h até 1450h de imersão em solução aquosa DI contendo $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de CLR.



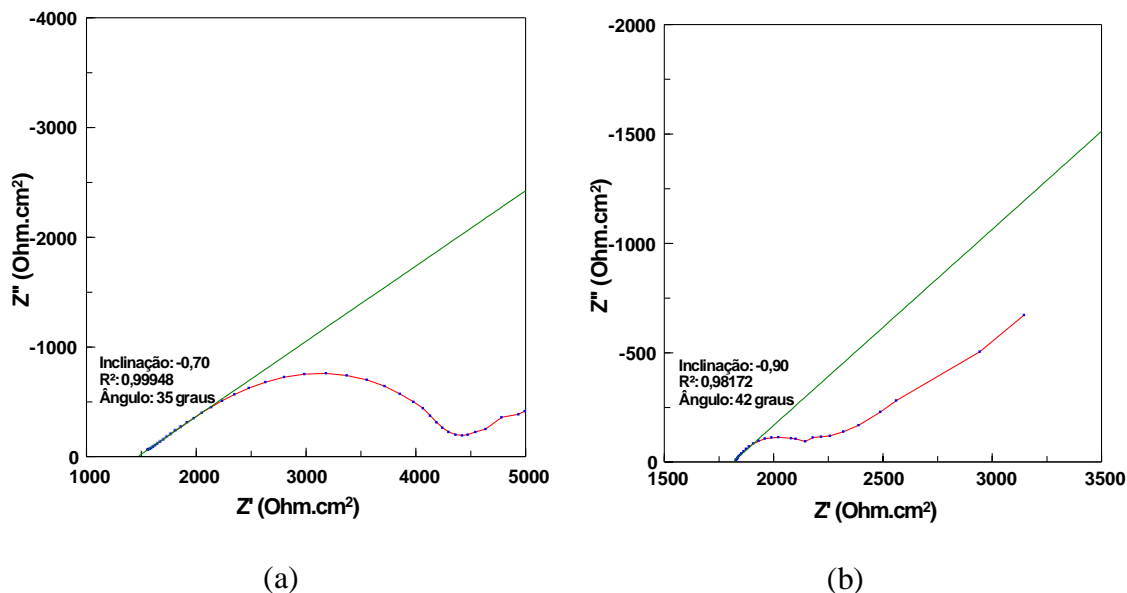
Fonte - Autoria própria.

Em artigos publicados na década de sessenta, De Levie (65) (88) (89) demonstrou que para um eletrodo poroso o ângulo de fases da impedância corresponde à metade daquele associado a um eletrodo plano, e que a magnitude do módulo da impedância é proporcional à raiz quadrada daquela apresentada por um eletrodo plano. O acompanhamento do comportamento de impedância mostra que com o aumento do tempo de imersão os diagramas se tornam cada vez mais achatados e a região reta no início do arco capacitivo em alta frequência se torna mais definida. A resposta de impedância eletroquímica de um eletrodo poroso é dependente da profundidade de penetração (λ) do sinal alternado no interior do poro. De acordo com Cooper (87) λ corresponde ao comprimento do poro efetivamente amostrado pelo sinal alternado a uma determinada frequência. Dentre outras grandezas, λ é inversamente proporcional à raiz quadrada da frequência (88). Quanto maior a frequência menor a profundidade de penetração do sinal alternado. Assim, em frequências elevadas, mesmo um poro raso pode proporcionar uma resposta de eletrodo poroso, uma vez que o sinal AC não consegue penetrar todo o poro. Por outro lado, à medida que a frequência diminui, aumenta a penetração do sinal e uma resposta de eletrodo plano pode ser obtida em poros rasos. A literatura indica ainda que um poro pode ser considerado como semi-infinito se $3\lambda \leq l$ (88), onde " l " corresponde à profundidade do poro. No entanto, se $l \leq 0,3 \lambda$ observa-se um comportamento de eletrodo plano (91). A literatura também demonstra que a resposta típica de um eletrodo poroso pode ser distorcida de acordo com a geometria dos poros (90) (92), e que uma resposta mista entre eletrodo plano e eletrodo poroso pode acontecer dependendo da distribuição (variação) do tamanho dos poros (90). Estes argumentos serão utilizados para a proposição de um modelo físico representativo da interface e que explique a resposta de impedância.

Uma análise mais detalhada do arco capacitivo AF dos diagramas de impedância está apresentada na Figura 69, utilizando como exemplo os diagramas obtidos após 1h (Figura 69a) e 144h (6 dias) (Figura 69b) de imersão. As Figuras mostram que na região em altas frequências os pontos experimentais dos diagramas de Nyquist apresentam ângulos próximos a 45° com o eixo real, o que é normalmente associado ao controle por difusão das reações eletroquímicas, impedância de Warburg. Entretanto, na faixa de frequência na qual este comportamento é verificado (acima de 100 Hz) a perturbação é muito rápida, e os fenômenos de transporte que governam as reações eletroquímicas são insensíveis à perturbação aplicada. Como será discutido no próximo parágrafo, esta

resposta está associada a fatores geométricos, que resultam no comportamento de eletrodo poroso.

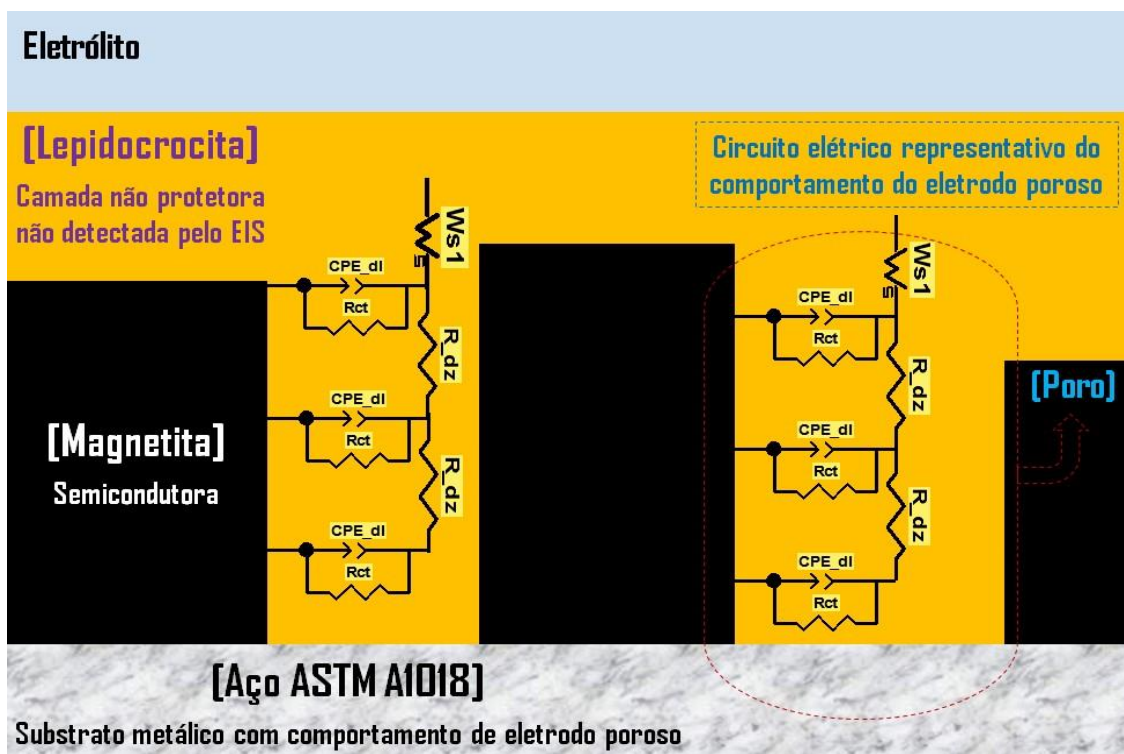
Figura 69 – Diagramas de Nyquist para o aço ASTM A1018 após a) 1h e b) 6 dias (144 h) de imersão em água deionizada com $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de CLR. Em cada diagrama está apresentada a reta que ajusta os pontos AF dos diagramas e o ângulo que esta faz com o eixo real dos diagramas.



Fonte - Autoria própria.

Assim como no estudo realizado por Frateur et al. (14) e por Hernandez et al. (67), respectivamente, para o ferro fundido em água e para o cobre recoberto por camada de pátina artificial e exposto a ciclos de molhamento e secagem, o comportamento apresentado em altas frequências nos diagramas de Nyquist destacado na Figura 69 indica que o aço ASTM A1018 apresenta comportamento de eletrodo poroso no meio em estudo. Os poros ficam recobertos por uma camada semicondutora de magnetita a qual fica recoberta pela camada espessa de lepidocrocita, esta última não detectada nas medidas de impedância. A Figura 70 apresenta o modelo físico desta camada, juntamente com o circuito elétrico em linha de transmissão representativo da resposta em alta frequência no diagrama de impedância, as reações eletroquímicas ocorrem nas paredes do poro recoberto pela camada condutora de magnetita e/ou através de seus microporos.

Figura 70 – Representação da distribuição das camadas de produtos de corrosão na superfície do eletrodo ASTM A1018 em água DI com 3,0 mg.L-1 de CLR e o circuito equivalente resultante.



Fonte - Autoria própria.

Os diagramas da Figura 67 mostram o desenvolvimento progressivo de uma impedância de Warburg na região BF, cujo início se desloca para frequências mais elevadas com o aumento do tempo de imersão. Como já relatado anteriormente, durante o ensaio o eletrodo vai sendo progressivamente recoberto por uma camada de produtos de corrosão. Esta é composta por uma camada escura em contato com o substrato no topo da qual fica fracamente aderida uma camada alaranjada (Figura 68 e modelo físico da Figura 70) que se forma a partir da parte inferior do eletrodo (região mais longe da interface entre o eletrólito e o ambiente). Propõe-se que a difusão através desta camada de produtos de corrosão, que não é protetora, uma vez que a impedância diminui com o tempo de imersão, imponha uma barreira ao transporte de espécies em solução. Como esta camada se desenvolve inicialmente sobre a região anódica, e cobre o eletrodo apenas em tempos mais longos de imersão, propõe-se que o processo difusivo seja controlado pelo transporte de íons ferro.

Uma abordagem complementar que permite auxiliar na interpretação dos diagramas de impedância é através do ajuste com circuito elétrico equivalente (CEE). Com esta finalidade foi utilizado o software comercial Zview2. A primeira tentativa de ajuste foi realizada com o circuito equivalente apresentado na Figura 71. O circuito

corresponde à resistência do eletrólito (R_e), em série com poros de de Levie com comprimento finito (L_s), seguido por um elemento de Warburg. De acordo com a descrição apresentada no programa o elemento L_s corresponde à impedância de um poro com paredes condutoras e reativas, o que está de acordo com o modelo físico proposto para a interface (Figura 70).

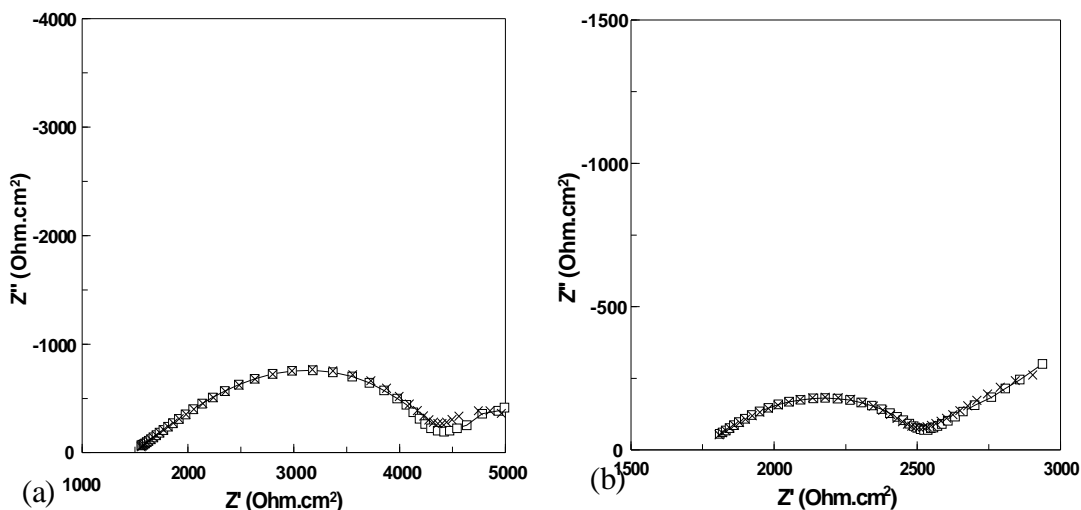
As Figuras 72(a) e (b) mostram, respectivamente, a comparação entre os diagramas experimentais e ajustados para os ensaios realizados após 1 hora e 74 horas de imersão, onde se verifica uma excelente concordância. Os parâmetros foram ajustados com erros inferiores a 10% e com chi-quadrado relativamente baixo (inferiores a 0,001). Porém a interpretação física dos parâmetros obtidos não foi possível devido à pouca informação disponível sobre a origem destes. A página do programa informa uma equação com três parâmetros ajustáveis: L_s -A, L_s -B e L_s -Phi, cuja correlação com os processos interfaciais não é clara, sendo difícil associá-los à evolução das propriedades interfaciais com o tempo de imersão sem um estudo aprofundado sobre a teoria de eletrodo poroso. Porém, tendo em vista a boa qualidade do ajuste, associada à adequação do modelo físico, recomenda-se um estudo mais aprofundado do emprego deste CEE visando identificar a associação dos parâmetros ajustáveis com as propriedades da interface.

Figura 71 - Circuito elétrico equivalente incluindo elemento representando poros de de Levie (L_s) com comprimento finito.



Fonte - Autoria própria.

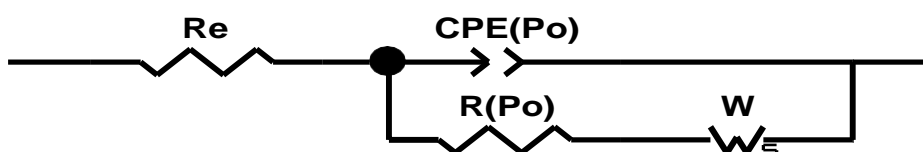
Figura 72 - Diagramas experimentais (Y) e ajustados (X) com circuito equivalente da Figura 71: (a) 1 hora; (b) 74 horas de imersão para o aço ASTM A1018 em água deionizada na presença de CLR.



Fonte - Autoria própria.

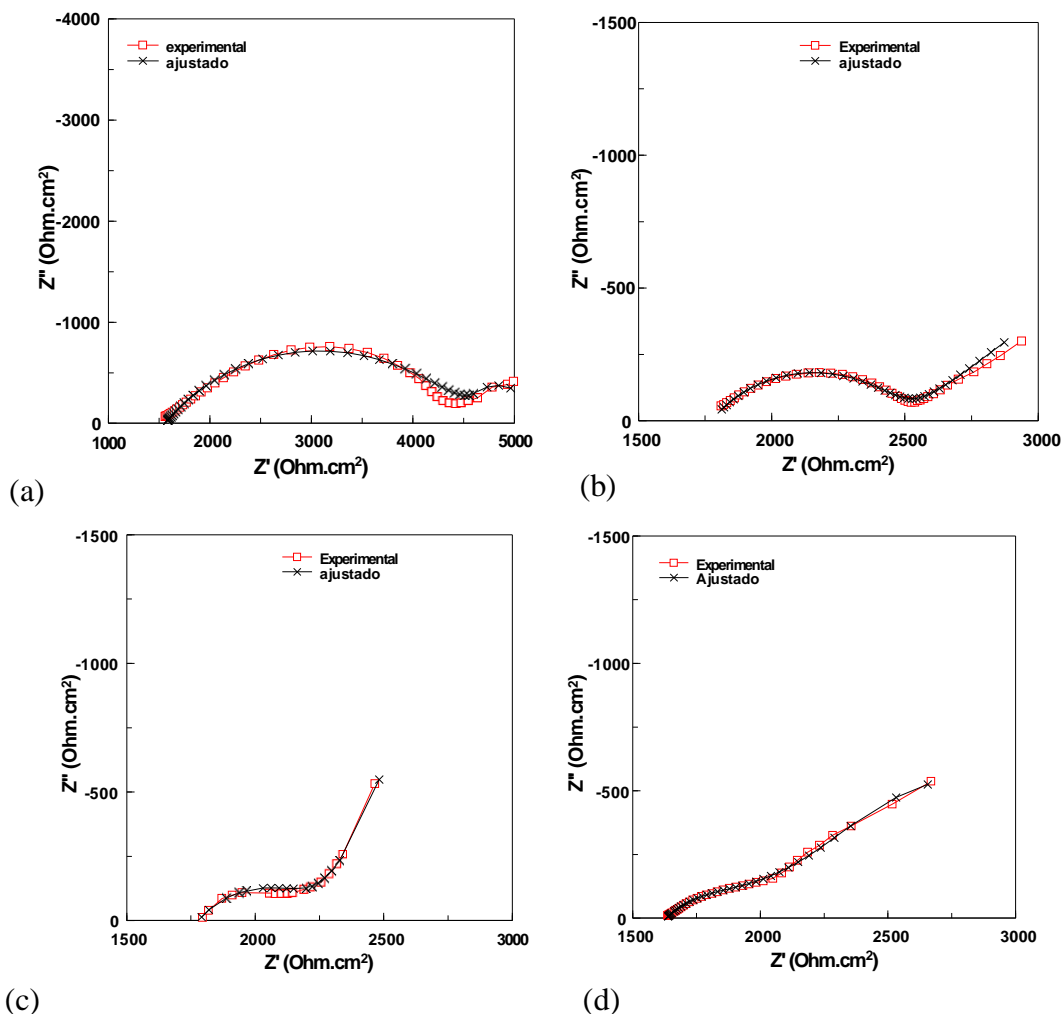
Em virtude do exposto no parágrafo anterior um CEE alternativo foi utilizado para o ajuste dos diagramas de impedância (Figura 73). Neste $R_{po} // CPE_{po}$ representam o elemento distribuído associado à resposta dos poros e W o processo controlado por difusão em BF. Foram ajustados diagramas obtidos até 12 dias de imersão. A Figura 74 apresenta a comparação entre os diagramas experimentais e ajustados para tempos selecionados, enquanto a Figura 75 exibe a variação dos elementos resistivos (R_{po} e W_r) e do expoente do elemento em fase constante (n_{-po}) e da impedância de Warburg ($n-W$) em função do tempo de imersão.

Figura 73- Circuito elétrico equivalente utilizado para ajuste dos diagramas de impedância obtidos para o aço ASTM A1018 até 12 dias de imersão em água deionizada na presença de CLR.



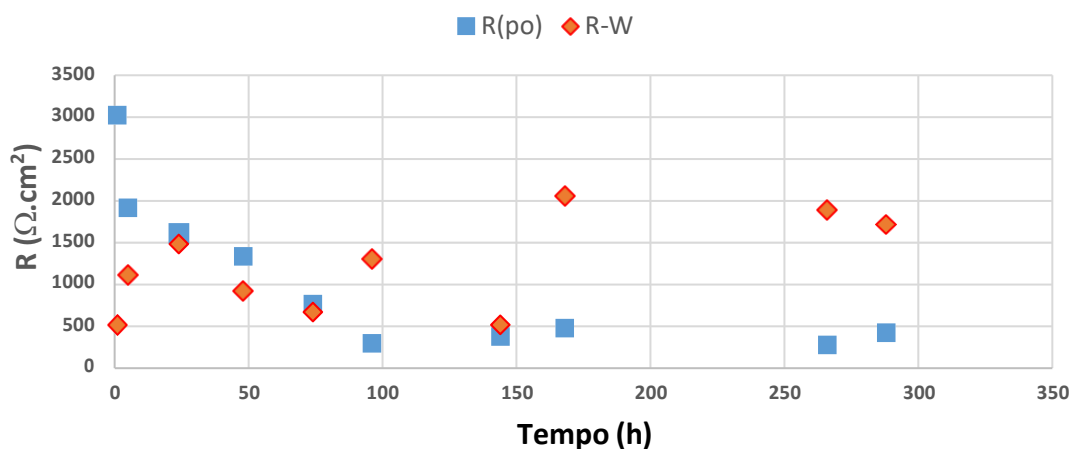
Fonte - Autoria própria.

Figura 74- Diagramas experimentais (Y) e ajustados (X) com circuito equivalente da Figura 73: (a) 1 hora; (b) 74 horas; (c) 7 dias; (d) 12 dias de imersão para o aço AISI A1018 em água deionizada na presença de CLR.

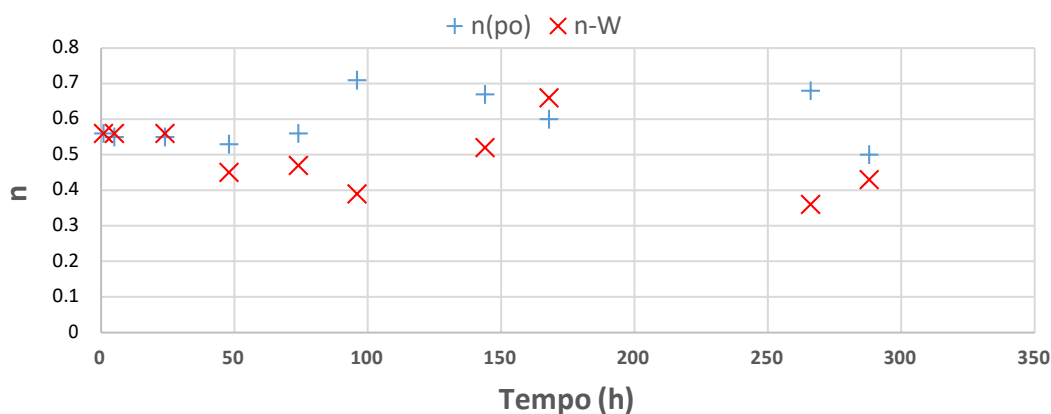


Fonte - Autoria própria.

Figura 75- Variação com o tempo de ensaio dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas de impedância do aço AISI A1018 imerso em água deionizada na presença de CLR: (a) elementos resistivos; (b) expoentes dos elementos de fase constante.



(a)



(b)

Fonte - Autoria própria.

Os resultados da Figura 74 mostram que, independentemente do tempo de imersão, houve uma boa concordância entre os valores ajustados e experimentais. Por sua vez a variação dos parâmetros resistivos (Figura 75(a)) mostra que a resistência das reações na interface ($R(po)$) diminui inicialmente e depois tende a se estabilizar, o que está de acordo com os resultados dos ensaios de resistência de polarização linear (Figura 63). No que diz respeito à resistência do processo difusivo ($R-W$) a tendência é mais oscilante, o que pode estar associado ao destacamento periódico da camada espessa de produtos de corrosão da superfície do eletrodo. Entretanto, para tempos de imersão mais longos observa-se uma tendência de aumento da resistência dos processos difusivos, o que está de acordo com o aumento da cobertura da superfície do eletrodo com a camada espessa de produtos de corrosão. De um modo geral, os expoentes dos elementos em fase constante (CPE) oscilaram em torno de 0,5, o que dá suporte ao modelo físico proposto, e já discutido anteriormente.

Na Figura 76 são apresentados os diagramas de impedância em função do tempo de imersão de eletrodos de aço ASTM A1018 imersos em água de torneira com adição de $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de CLR, situação que se aproxima de condição mais realista, como a que ocorre em um sistema de distribuição de água potável. A Tabela 9 mostra que o eletrólito já possui naturalmente uma quantidade significativa de íons, resultantes da própria origem da água, do processo de tratamento, e de sua circulação através de diversos reservatórios e vários quilômetros de tubulações de distribuição.

Tabela 9 – Concentração típica de íons naturalmente característicos da água de torneira.

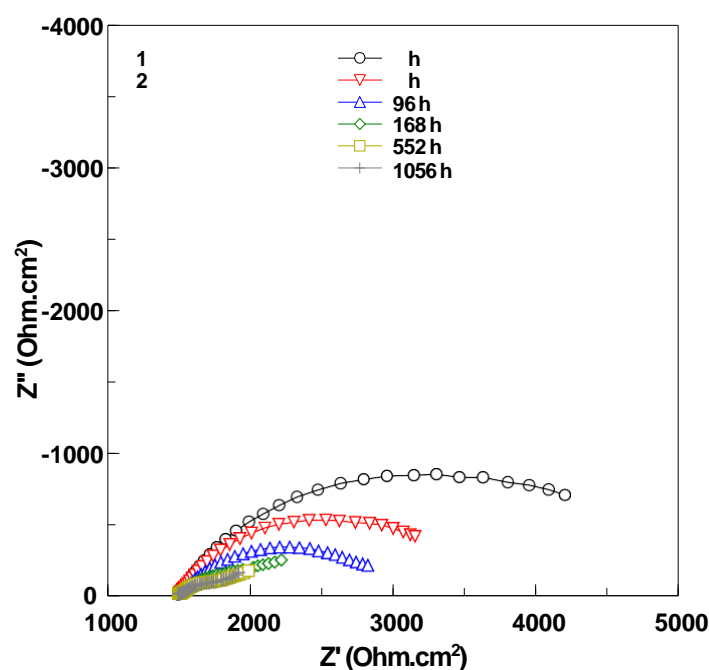
<i>Parâmetros</i>	<i>Concentração (mg.L⁻¹)</i>
Na^+	27,7
Ca^{2+}	18,7
Fe^{2+}	0,5
Mg^{2+}	1,7
Pb^{2+}	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Cu^{2+}	$2,3 \cdot 10^{-2}$
K^+	16,3
F^-	0,7
SO_4^{2-}	1,2
NO_3^-	0,7
PO_4^{3-}	0,3

Fonte - SABESP. *sabesp*. Agência virtual. [Online].

A presença destes íons pode influenciar tanto positivamente quanto negativamente no processo corrosivo. A exemplo dos cátions o seu comportamento em meio aquoso pode ser estudado a partir da química dos complexos formados pelas interações ácido-base entre as moléculas da água e/ou ânions com os cátions. Uma das teorias ácido-base, desenvolvida para modelar o comportamento dessas espécies é o modelo HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) onde os conceitos, duro e macio são decorrentes do caráter polarizante dos cátions e da polarizabilidade dos ânions (94). Os cátions duros são os que apresentam alta densidade de carga (estado de oxidação elevado, raio iônico pequeno), portanto, alto caráter polarizante, ou seja, produzem um campo elétrico forte o suficiente para distorcer os orbitais eletrônicos dos ânions. Já os cátions macios são os que possuem baixo caráter polarizante, causando pequenas perturbações na eletrosfera dos ânions. Zhang, et. al. (95) mostraram em seu trabalho que a adição de cátions metálicos com maior dureza na solução tende a inibir o processo de corrosão sob tensão do aço inoxidável 304 sensitizado.

De modo geral, verifica-se que os diagramas de Nyquist apresentaram semelhanças àqueles obtidos na água deionizada com CLR. Entretanto, a presença dos íons dissolvidos provoca uma leve queda na resistência do eletrólito, que também se torna mais reprodutível, mesmo considerando a troca do eletrólito a cada três dias. Contudo, a evolução dos diagramas de impedância ocorre mais lentamente. Assim, na Figura 76 o controle por difusão na região BF só pode ser claramente observado a partir de 168h (7 dias) de imersão. O módulo da impedância também foi ligeiramente superior na água de torneira, o que pode ser atribuído à maior complexidade da solução que pode propiciar a formação de uma quantidade mais variada de produtos de corrosão, sendo esta apenas uma hipótese, visto que não foram realizadas análises microestruturais para esta condição.

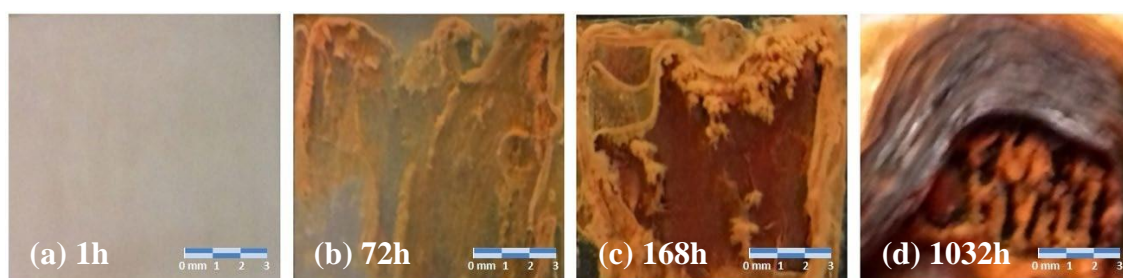
Figura 76 - Diagramas de Nyquist em função do tempo de imersão em água de torneira com 3,0 mg.L⁻¹ de CLR para o aço ASTM A1018.



Fonte - Autoria própria.

A Figura 77 apresenta imagens fotográficas da superfície do eletrodo obtidas durante imersão na solução de água de torneira contendo 3,0 g.L⁻¹ de CLR. Verifica-se que com 168h de imersão a superfície do eletrodo encontra-se completamente recoberta com uma camada espessa de produtos de corrosão, que, como já discutido anteriormente, pode funcionar como uma barreira para o transporte de espécies para interior da solução, justificando o controle por difusão do processo corrosivo na região BF. O progresso da cobertura da superfície seguiu a mesma sequência descrita para o aço ASTM A1018 em água deionizada na presença de 3,0 mg.L⁻¹ de CLR.

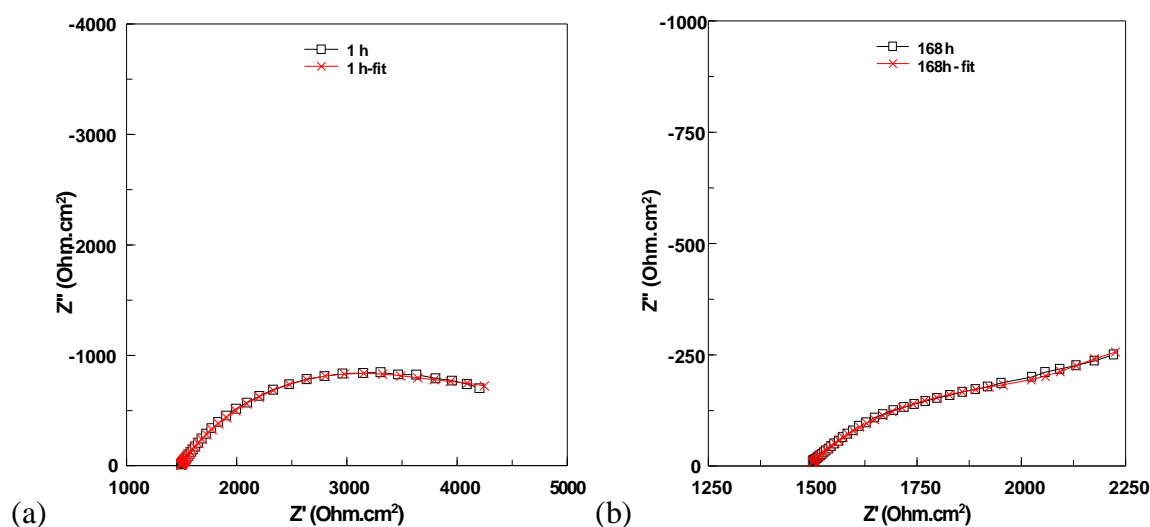
Figura 77 - Documentação fotográfica da superfície do eletrodo de aço ASTM A1018 em função do tempo de imersão em solução de água da torneira com $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ de CLR.



Fonte - Autoria própria.

Para verificar a consistência do modelo físico proposto, os diagramas de impedância para o aço ASTM A1018 em água de torneira com $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ de CLR foram ajustados com o circuito equivalente apresentado na Figura 73. Foram realizados ajustes para diversos tempos de imersão. Como demonstrado na Figura 78, os resultados mostraram uma boa concordância entre os diagramas ajustados e experimentais, porém, os erros envolvidos no ajuste foram superiores aos encontrados para a amostra testada na solução com água deionizada. Além do mais, o circuito equivalente não foi adequado para ajustar alguns dos tempos de imersão analisados, indicando que a interface pode necessitar de um modelo físico mais complexo. Entretanto, destaca-se a adequação do modelo de eletrodo poroso também para esta condição de exposição, e que mesmo para tempos de imersão nos quais o controle por difusão não se apresentava claramente definido, como no diagrama da Figura 78(a), foi possível identificar o comportamento de Warburg.

Figura 78 - Diagramas experimentais (γ) e ajustados (X) com circuito equivalente da Figura 73: (a) 1 hora; (b) 168 horas de imersão para o aço AISI A1018 em água de torneira na presença de $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ de CLR.



Fonte - Autoria própria.

6. CONCLUSÕES

O comportamento de corrosão do aço ASTM A1008 foi investigado em meio contendo $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de CLR, que corresponde ao teor adicionado inicialmente à água para sua distribuição em sistemas de água potável. Os resultados encontrados permitem concluir que:

No que concerne à microestrutura o aço investigado é hipoeutetóide com percentagem de perlita próxima à teórica (21%). A totalidade das inclusões identificadas foram de alumina (Al_2O_3). Estas se encontravam alinhadas em algumas regiões, podendo prejudicar a resistência à corrosão do material.

Os ensaios de imersão realizados com o eletrodo na posição vertical mostraram que os produtos de corrosão se formam sempre na parte inferior do eletrodo de trabalho, indicando a formação de uma célula de aeração diferencial macroscópica onde a região catódica fica próxima à superfície. Entretanto, a formação de produtos de corrosão mais estáveis, identificados como magnetita, ao recobrirem progressivamente a superfície do eletrodo parece diminuir este efeito e as regiões catódicas e anódicas passam a ficar distribuídas em toda a superfície.

A caracterização dos produtos de corrosão mostrou a formação preferencial de lepidocrocita e magnetita. A magnetita, mais estável, compõe a camada interna de produtos de corrosão, em contato direto com a superfície do eletrodo, enquanto a lepidocrocita compõe a camada mais externa de produtos de corrosão. A camada de lepidocrocita é continuamente dissolvida/destacada, e propõe-se que sua redução dá origem à camada de magnetita em contato com a superfície do eletrodo.

As curvas de polarização mostraram que a adição do CLR à água deionizada provoca a despolarização da reação catódica, indicando que este é consumido catodicamente, como proposto na literatura. Entretanto, independentemente da presença de CLR os resultados indicam controle por difusão do processo corrosivo. A observação da microestrutura após os ensaios de polarização mostrou que as reações de corrosão se iniciam principalmente nas regiões perlíticas do aço estudado.

Os ensaios de Resistência à Polarização Linear demonstraram que enquanto toda a superfície do eletrodo não se encontra recoberta com produtos de corrosão ocorre um aumento contínuo da velocidade de corrosão (diminuição de R_p) com o tempo de

imersão. Os resultados indicam que com o consumo do CLR a velocidade de corrosão tende a se estabilizar.

Os resultados dos ensaios de impedância mostraram uma diminuição progressiva da impedância em função do tempo de ensaio. Os resultados mostraram que o aço ASTM A1008 se comporta como um eletrodo poroso, com poros rasos, e indicaram que a difusão das espécies através da camada espessa de produtos de corrosão controla a velocidade de corrosão para tempos longos de ensaio.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Propostas para trabalhos futuros que acredito serem importantes:

- A realização de ensaios eletroquímicos em diferentes níveis de pressurização no sistema, de forma a simular os processos corrosivos em condições similares às encontradas na distribuição de água potável.

- Seria pertinente realizar estes ensaios por longos períodos com CLR na ausência de oxigênio, para avaliar a evolução dos processos de corrosão.

- Avaliação de outros agentes de potabilização no processo corrosivo do aço ASTM A 1018 através dos ensaios de imersão.

- A realização dos ensaios eletroquímicos com outras classes de aço utilizadas na confecção de tubulações para distribuição de água potável, juntamente com o ASTM 1018 para comparativo de desempenho em longos períodos.

- Estudos em seções soldadas, uma vez que nos sistemas de distribuição de águas as tubulações são soldadas.

8. BIBLIOGRAFIA

1. *Plumbing: the Arteries of Civilization*. The History Channel, 1996.
2. **SNIS**. *Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto*. s.l. : SNIS, 2013.
3. **ROBERGE, PIERRE R.** *Handbook of Corrosion Engineering*. New York : McGraw-Hill, 2000.
4. **MELO, HERCÍLIO GOMES DE**. Conceitos básicos de corrosão. *Mecanismos de Corrosão de Materiais Metálicos*. São Paulo, Brasil : PMT USP, 2015.
5. **GENTIL, VICENTE**. *Corrosão*. Rio de Janeiro : LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1996.
6. **WOLYNEC, STEPHAN**. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo : Universidade de São Paulo, 2013.
7. **KURITA**. *Handbook of Water Treatment*. Tokyo : KURITA, 1999.
8. **IUPAC**. *Compendium of Chemical Terminology*. s.l. : International Union of Pure and Applied Chemistry, 2014.
9. **SABESP**. *sabesp. Agência virtual*. [Online] 21 de Setembro de 2015. www.sabesp.com.br.
10. **MISIUNAS, D.** *Failure Monitoring and Asset Condition Assessment in Water Supply Systems*. Lund, Sweden : Lund University, 2005.
11. **Word Health Organization**. *OMS*. [Online] [Citado em: 12 de 07 de 2015.] <http://www.who.int/eportuguese/countries/bra/pt/>.
12. **MORAIS, PETERSON B.** *Desinfecção de água potável*. São Paulo : Unicamp, 2005.
13. **Black & Veatch Corporation**. *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Hoboken : John Wiley & Sons, 2010.
14. **FRATEUR, I., et al.** *Free Chlorine Consumption Induced by Cast Iron Corrosion in Drinking Water Distribution Systems*. Great Britain : Elsevier Science, 1998.
15. *Spectroscopic Characterization and the pH Dependence of Bactericidal Activity of the Aqueous Chlorine Solution*. **NAKAGAWARA, S., GOTO, T. e NARA, M.** 1998, The Japan Society for Analytical Chemistry, Vol. 14, p. 693.

16. **Bank, Asian Development.** *In the pipeline: water for the poor – Investing in small piped water networks.* Mandaluyong City : Asian Development Bank, 2008.
17. **MACHADO, IVAN GUERRA.** *Soldagem e técnicas conexas.* Porto Alegre : s.n., 1996.
18. **OKUMURA, T.** *Engenharia de soldagem e aplicações.* Rio de Janeiro : LTC - Livros técnicos e científicos, 1982.
19. **SABESP.** Norma Técnica Sabesp NTS 285. *Fabricação de tubos e peças especiais de aço. (Especificação 0100-400-S3).* São Paulo, SP, Brasil : SABESP, 10 de 2015.
20. **PEABODY, A.W.** *Control of Pipeline Corrosion.* Houston : NACE International, 2001.
21. **PADILHA, A. F.** *MATERIAIS DE ENGENHARIA Microestrutura e Propriedades.* São Paulo : HEMUS, 2000.
22. **CALLISTER, W.D.** *Materials Science and Engineering.* Danvers : John Wiley & Sons, Inc., 2010.
23. **VAN VLACK, L.H.** *Princípios de Ciência dos Materiais.* São Paulo : Edgard Blucher, 2000.
24. **COLPAERT, H.** *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns.* São Paulo : Edgard Blücher, 2008.
25. **ASM.** *Handbook Alloy Phase Diagrams.* U.S.A : ASM International, 1992.
26. **CHAVERINI, VICENTE.** *Tecnologia Mecânica.* São Paulo : McGraw-Hill, 1986.
27. *Investigação de Inlusões Não Metálicas em Aço de Baixo Carbono.* **NETO, M.F.; PIRES, J.C.S.; NUNES, C.A.; GARCIA, G.** João Pessoa : s.n., 2002. II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica .
28. **ASTM.** *Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis.* s.l. : ASTM International, 2008.
29. **KIESSLING, R.; LANGE, N.** *Non-metallic Inclusions in stell.* London : The Metals Society, 1978.
30. **OIKAWA, K.; OHTANI, H.; ISHIDA, K.; NISHIZAW, T.** The morphology of MnS inclusions in steel formed during solidification. Sendai : Tohoku University, 1994.
31. **ASTM.** Standard Specification for Steel, Sheet and Strip, Heavy-Thickness Coils, Hot-Rolled, Carbon, Commercial, Drawing, Structural, High-Strength Low-Alloy,

High-Strength Low-Alloy with Improved Formability, and Ultra-High Strength. West Conshohocken : ASTM, 2016.

32. —. *Standard Test Methods for Steel Determining the Inclusion Content of Steel*. West Conshohocken : ASTM International, 2015.

33. **GOSH, A.** *Secondary Steelmaking: Principles and Applications*. Boca Raton, Florida : CRC Press, 2001. p. 322.

34. **FONTANA, M. G.** *Corrosion Engineering*. Ohio : McGraw-Hill Book Company, 1987.

35. **UHLIG, H.H.** *Corrosion and corrosion control : an introduction to corrosion science and engineering*. Danvers : John Wiley & Sons, Inc., 2008.

36. **CICEK, V. e AL-NUMAN, B.** *Corrosion Chemistry*. Salem : Wiley, 2011.

37. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. **CHAVES, LUCIA H. G.** 2, Campina Grande : DEAg/UFCG, 2005, Vol. 9.

38. **CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN.** *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim : Wiley - VCH Verlag, 2003.

39. **HUANG, P. M.; SUMNER, M. E.** *SOIL SCIENCES PROPERTIES AND PROCESSES*. Boca Raton : CRC Press, 2012.

40. *Fougerite and FeII–III hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substitution; structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide $Fe(OH)(2+x)$* . **GENIN, JEAN-MARIE.** 5, Villers-lès-Nancy, França : ELSEVIER, 2005, Solid State Sciences, Vol. 7, pp. 545–572.

41. *Trapping of Cr by formation of ferrihydrite during the reduction of chromate ions by Fe(II)-Fe(III) hydroxysalt green rust*. **Loyaux-Lawniczak, S.; Refait, Ph; Ehrhardt, J.J.; Lecomte, P.; Génin, J.M.R.** 2000, Environmental Science Technology, pp. 438-443.

42. **MISAWA, T., HASHIMOTO, K. e SHIMODAIRA, S.** Formation of Fe(II)-Fe(III) Intermediate Green Complex on Oxidation of Ferrous in Neutral and Slightly Alkaline Sulphate Solutions. *Pergamon Press*. July de 1973.

43. *Hydrogen Bonds of FeOOH*. **CHRISTENSEN, H.; NORLUND, A.** Denmark : Acta Chem. Scand, 1978. Departament of Inorganic Chemistry. p. 87.

44. *Correlação ao longo do tempo da velocidade de corrosão com a morfologia e composição da camada de ferrugem de aços baixa-liga expostos em atmosferas marinhas*

de campo e de laboratório. **OCAMPO C., L. M.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; FABRIS, J. D.** Recife : INTERCORR - Congresso Internacional de Corrosão, 2008.

45. *Mechanism of Atmospheric Rusting* . **EVANS, U. R.; TAYLOR, A. J.** . 1972, Corrosion Science, p. 227.

46. *New approach to high-precision Fourier transform spectrometer design.* **BRAULT, J. W.** 16, Boulder : Applied Optics, 1996, Vol. 35.

47. *The infrared spectra of minerals.* **FARMER, V.C.** London : Mineral Society, 1974.

48. **GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A.** *Fourier Transform Infrared Spectrometry.* New Jersey : John Wiley and Sons, 2007.

49. **SUARES, D.L.; GOLDDERG, S.; SU, C.** Evaluation of oxyanion adsorption mechanisms on oxides using FTIR. *Mineral-water interfacial reactions.* 715, 1999.

50. *IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape.* **RENDON, J.L.; SERNA, C.J.** s.l. : Clay Mineralogy, Vol. 16, pp. 375-381.

51. *Infrared absorption of surface hydroxyl groups and lattice vibrations in lepidocrocite (γ -FeOOH) and boehmite (γ -Al-OOH).* **LEWIS, D.G.; FARMER, V.C.** McLean : Clay Minerals, 1986, Vol. 21, pp. 93-100.

52. **Metrohm.** *Autolab Application Note COR03 - Measurement of Polarization Resistance.* Herisau : Metrohm, 2011.

53. *Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel.* **Y. Zou; J. Wang; Y. Zheng.** 2010, Corrosion Science, pp. 208–216.

54. **HINCAPIE, D.** *Corrosão, Absorção e Danos Provocados por Hidrogênio em Aços Microligados.* São Paulo : s.n., 2014.

55. *Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel slopes from Polarization Resistance Measurements.* **MANSFELD, F.** 4, s.l. : Journal of the Electrochemical Society, 1973, Vol. 120, pp. 515-518.

56. **BARSOUKOV, E.; R., MACDONALD J.** *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications.* Hoboken : John Wiley & Sons, 2005.

57. **BARD, A. J. e FAULKNER, L. R.** *Electrochemical Methods* . Austin : John Wiley and Sons., 2001.

58. **RETTNER, U.; LOHSE, H.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy.* [A. do livro] Fritz Scholz. *Electroanalytical Methods.* Greifswald : Springer Heidelberg, 2010.

59. **MANSFELD, F.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Los Angeles : Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
60. **ASTM.** *G106–89 Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*. West Conshohocken : ASTM International, 2015.
61. **ORAZEM, M. E.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Gainesville : Department of Chemical Engineering, 2008.
62. *ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY AS A TOOL FOR INVESTIGATING UNDERPAINT CORROSION*. **BONORA, P.L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZ, L.** Via Mesiano : *Electrochimica Acta*, 1995, Vol. 41.
63. *The Characterisation of the Coated Layer at the Interface Carbon Steel-Natural Salt Water by Impedance Spectroscopy*. **BOUSSELMI, L., et al.** Paris : Elsevier Science Ltd, 1997, Vol. 39.
64. **PECH, D, et al.** Analysis of the corrosion protective ability of PACVD silica-based coatings deposited on steel. *Surface & Coatings Technology*. Lyon : Elsevier, 2005. Vol. 20.
65. *On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions*. **De LEVIE, R.** s.l. : *Electrochimica Acta*, 1963, Vol. 8, pp. 751-780.
66. *Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution*. **H. K. Song, Y. H. Jung, K. H. Lee, L. H. Dão.** 20, Pohang : *Electrochimica Acta*, 1999, Vol. 44.
67. *Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles*. **Hernández, R. del P.B.; Aoki, I.V.; Tribollet, B; Melo H.G.** Paris : *Electrochimica Acta*, 2011, Vol. 56, pp. 2801–2814.
68. *A Physical Model for Anticorrosion Behavior of Duplex Coatings*. **GOURBEYRE, Y., et al.** s.l. : *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, Vol. 153, pp. B162-B168.
69. *Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure*. **Itagaki, M; Hatada, Y; Shitanda, I; Watanabe, K.** 55, Tokyo : *Electrochimica Acta*, 2009.
70. **Itoh, T.** *Numerical Techniques for Microwave and Millimeter-Wave Passive*. New York : John Wiley & Sons, 1989.

71. **APHA**. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. WASHINGTON : American Public Health Association, 2017.
72. *Aços para a indústria do petróleo e gás resistentes ao serviço ácido: desafios e perspectivas*. **FULVIO, S., SILVEIRA, H. e KENJI, C.** São Paulo : Tecnol. Metal. Mater. Miner., 2011, Vol. 8.
73. *Refino Secundário dos Aços*. **RIBEIRO, S., SAMPAIO, R. e CASTRO, L.** s.l. : Curso da ABM, 1996.
74. **GÉNIN, J.M., et al.** Fougérite and FeII–III hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substitution; structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe(OH)(2+x). *Solid State Sciences*. 7, 2005.
75. *Crystal structure database project at University of Arizona*. **RRUFF**. Tucson : s.n., 2003.
76. *Infrared reflection studies of the oxidation of copper and iron*. **POLING, G.W.** s.l. : Chemical Society, 1969, Vol. 116, p. 958.
77. *The transformation of lepidocrocite to goethite*. **SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M.** s.l. : Clay Mineralogy, 1972, Vol. 20.
78. *γ FeOOH aus Ferrocarbonat und die Umwandlung des γ FeOOH in α FeOOH*. **Krause, A.; Moroniowna, K.; Przybylski, E.** s.l. : Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1934, Vol. 219.
79. *Transformation of FeOOH to Fe₃O₄ by Adsorption of iron on FeOOH*. **TAMAURA, Y., ITO, K. e KATSURA, T.** 1983, ResearchGate, pp. 184-194.
80. *Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments*. **KAMIMURA, T., HARA, S., MIYUKI, H., YAMASHIDA, M., UCHIDA, H.** 2006, Corrosion Science, pp. 2799-812.
81. *Investigations of the Reduction and Re-oxidation Kinetics of Iron(III) Oxide*. **KUCH, A.** 1988, Corrosion Sci, p. 221.
82. *EIS study on the corrosion behavior of rusted*. **Hu, J., Cao, S e Xie, J.** 2013, Anti-Corrosion Methods and Materials, pp. 100–105.
83. **Wasser, American Water Works Association Research Foundation & DVGW-Technologiezentrum**. *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*. Denver : American Water Works Association, 1996.

84. **SUZUKI, S.** Surface Analysis of Oxides and Corrosion Products Formed on Surfaces of Iron-based Alloys. [A. do livro] Y. Waseda e S. Suzuki. *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*. Sendai : Springer, 2005, pp. 154-155.
85. *Transformation of synthetic lepidocrocite in aqueous solutions of ferrous sulfate* . **Bechine, K.; Hanslik, T.; Zapletal, V.** 489, Prague : Zeitschrift für anorganische Chemie, 1982.
86. *Influence of organic inhibitors on the corrosion behavior of steel rebar inside mortar specimens immersed in saturated NaCl solution.* **ZHENG, L.G.; YANG, H.Y.** 2010, Acta Physico-Chimica Sinica, pp. 2354-2360.
87. **CALDERÓN, J.; RÍOS, J.** Electrochemical Behavior of Metals Used in Drinking Water Distribution Systems: A Rotating Cylinder Electrode's Study. *CORROSION*. 9, 2013, Vol. 69.
88. *On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions IV.* **De LEVIE, R.** s.l. : Electrochimica Acta, 1964, Vol. 9, pp. 1231-1245.
89. *Electrochemical response of porous and rough electrodes.* **De LEVIE, R.** New York : Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 1967, Vol. 6.
90. *Simulated impedance of diffusion in porous media.* **COOPER, S. J., et al.** s.l. : Electrochimica Acta, 2017, Vol. 251, pp. 681–689.
91. *The Characterization of Porous Electrodes by Impedance.* **CANDY, J.P.; FOUILLOUX, P.** s.l. : Electrochimica Acta, 1981, Vol. 26, pp. 1029-1034.
92. *Abschätzung der porenstruktur poröser elektroden aus impedanzmessungen.* **KEISER, H., BECCU, K.D. e GUTJAHR, M.A.** s.l. : Electrochimica Acta, 1976, Vol. 21, pp. 539–543.
93. *Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution.* **SONG, H.K., JUNG, Y.H. e LEE, K.H.** s.l. : Electrochimica Acta, 1999, Vol. 44, pp. 3513-3519.
94. *Hard and Soft Acids and Bases.* **Pearson, Ralph G.** 22, New York : ACS, 1963, Journal of the American Chemical Society , Vol. 85.
95. *Inhibition effect of metal cations to intergranular stress corrosion cracking of sensitized Type 304 stainless steel.* **Zhang,S.; Shibata, T.; Haruna, T.** 4, Osaka : Science Direct, 2004, Corrosion Science, Vol. 47, pp. 1049-1061.
96. **IBNET.** *Water loss by country.* s.l. : IBNET, 2011.

97. **PANNONI, F.D.** *Principios de Proteção de Esstruturas Metálicas*. São Paulo : Gerdau Aço Minas, 2007.
98. **WEST, JOHN MICHAEL.** *Basic Corrosion and Oxidation*. s.l. : Ellis Horwood Ltd, 1986.
99. **OIKAWA, K.; OHTANI, H.; ISHIDA, K.** The morphology of MnS inclusions in steel formed during solidification. Sendai : Tohoku University, 1994.
100. **EPA.** *Water on Tap What you need to know*. New York : EPA, 2009.
101. **O'DAY, D.K.; et al.** *Water Main Evaluation for Rehabilitation/Replacement*. Denver : American Water Works Association Research Foundation, 1986.
102. *Effect of pH on the Rate of Corrosion of Gold in Acid Sulfate Solutions*. **B.S. Duncan, R.P. Frankenthal.** 1, s.l. : J. Electrochem. Soc., 1979, Vol. 126.
103. **ASTM.** G3-14 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. West Conshohocken : ASTM International, 2015.
104. **Veatch, Corporation Black & White's** *handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Hoboken : John Wiley & Sons, 2010.
105. *Effect of anions on the oxygenation of ferrous ion in neutral solutions*. **TAMURA, H.; GOTO, K.; NAGAYAMA, M.** 1, s.l. : Elsevier , 1975, Vol. 38.
106. *Metallic Corrosion*. **T. Misawa; K. Hashimoto; W. Suetaka; S. Shimodaira.** 1972.
107. *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron II mechanistic modelling of wet-dry cycles*. **S. Hoerlé; F. Mazaudier; Ph. Dillmann; G. Santarini.** 2004, Corrosion Science, pp. 1431–1465.
108. *An electrochemical impedance study of the behaviour of some pretreatments applied to rusted steel surfaces*. **S. Feliu; J.C. Galván; S. Feliu Jr.; J.M. Bastidas; J. Simancas; M. Morcillo.** 1993, Corrosion Science, pp. 1351–1358.
109. *Electrochemical Behavior of Metals Used in Drinking Water Distribution Systems: A Rotating Cylinder Electrode's Study*. **Ríos, F.; Calderón, J.** 2013, ResearchGate, p. 878.
110. **Epelboin I.; Gabrielli C.; Keddami M.; Takenouti H.** Alternating-current impedance measurements applied to corrosion studies and corrosion rate-determination. *Electrochemical Corrosion Testing - ASTM . 727*, 1981.

111. **Frateur, I. ; Deslouisa, C.; Orazem, M.E. ; Tribollet, B.** Modeling of the cast iron/drinking water system by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 1999, Vol. 44.
112. *Fougerite and FeII–III hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substitution; structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe(OH)(2+x).* **Génin, Jean-Marie R. et al.** 2005, Solid State Sciences, pp. 545–572.
113. **TENARIS.** Tubos para Saneamento. São Paulo : Confab Industrial S.A, 2010.
114. *Kinetics and mechanisms of dehydration of gama-FeOOH.* **GIOVANOLI, R.; BRUTSCH, R.** s.l. : Thermochim, 1975, Vol. 13.
115. **GOLDSCHMIDT, V.** *Atlas der Krystallformen.* Heidelberg : Carl Winters Universitätsbuchhandlung, 1923.
116. *The nature of an iron oxide - Organic iron association in peaty environment.* **SCHWERTMANN, U. e MURAD, E.** 1988, Clay Mineralogy, pp. 291-299.
117. **GAMRY.** *Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy.* Warminster : Gamry Instruments, 2016.
118. **GERDAU.** Aços planos Gerdau. São Paulo : GERDAU, 2015.
119. *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron.* **HOERLÉ, S., et al.** 46, Gif Sur Yvette : Elsevier Ltd., 2003.
120. *Modeling of the cast iron/drinking water system by electrochemical impedance spectroscopy.* **FRATEUR, I., et al.** s.l. : Electrochimica Acta, 1999, Vol. 44.
121. *Monitoring corrosion rates and localised corrosion in low conductivity water.* **Hilbert, L.R.** 12, s.l. : Corrosion Science, 2006, Corrosion Science, Vol. 48, pp. 3907–3923.
122. *Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions.* **MORENO, M; MORRIS, W; ALVAREZ, M.** 11, s.l. : Corrosion Science, 2004, Vol. 44, pp. 2681-2699.