

12. Corrosão em solos e em águas naturais

12.1. Corrosão em solos

Os solos são constituídos majoritariamente por sedimentos oriundos dos processos de desintegração e decomposição de rochas. Os solos apresentam diferentes camadas que são chamadas de horizontes. O número de camadas depende do estágio de evolução de cada solo. De modo geral, um solo bem formado apresenta basicamente três camadas típicas, denominadas horizontes A, B e C. A matéria orgânica existente na superfície de um solo fica concentrada em uma fina camada sobre o horizonte A, chamada de horizonte O. O horizonte A é uma mistura de matéria orgânica com matéria inorgânica, com predominância de sedimentos inorgânicos. O horizonte B é a camada intermediária entre as camadas A e C e é constituído essencialmente por sedimentos inorgânicos, e o horizonte C é a camada de sedimentos inorgânicos que fica sobre a rocha.

Os sedimentos inorgânicos mais finos são chamados de terra fina, e são classificados como sendo os particulados inorgânicos com diâmetros iguais e inferiores a 2 mm [1]. A terra fina é dividida em areia (grossa e fina), silte e argila. A textura de um solo é definida pela proporção relativa de areia, silte e argila contida na terra fina. A argila tem tamanhos de partículas iguais ou inferiores a 0,002 mm, o silte apresenta tamanhos de partículas intermediários entre a argila e a areia, acima de 0,002 mm até 0,05 mm, e a areia considerada para classificação da textura de solos tem tamanhos de partículas acima de 0,05 mm até 2 mm [1,2]. A terra mais arenosa é mais porosa enquanto que a terra mais argilosa é mais compacta. Portanto, a capacidade de retenção de água é baixa em solos arenosos e alta em solos argilosos.

Do ponto de vista da corrosão o mais importante é a corrosividade do solo para os materiais de construção usados no solo. Os materiais metálicos de construção mais usados nas aplicações de engenharia em solos são ferros fundidos, aços-carbono, aços baixa liga e aços zincados. Portanto, o conhecimento da corrosividade de solos para esses materiais é de fundamental importância para projeto e manutenção das construções de aço e de ferro fundido enterradas, principalmente de tubulações e de tanques usados para transporte ou armazenamento de combustíveis por causa dos riscos de acidentes e de contaminações ambientais provocados por vazamentos devido à corrosão.

A corrosividade de um solo é a capacidade que o solo tem de causar corrosão em um determinado material. No caso de materiais metálicos, um solo é corrosivo quando ele tem a capacidade de formar um eletrólito corrosivo em contato com o material em presença de água no solo.

12.1.1. Fatores relevantes para a corrosividade de solos

12.1.1.1. Água e sais solúveis

O solo é um composto poroso por natureza. A porosidade do solo pode ser classificada

em porosidade capilar, devido à presença de pequenas capilaridades nos sedimentos, e porosidade não capilar, criada pelos espaços formados entre os sedimentos.

Do ponto de vista da corrosão, a água é necessária para a formação de eletrólito e para o desenvolvimento de microrganismos que podem induzir/influenciar a corrosão de materiais, mesmo em meios isentos de oxigênio (meios anaeróbios). A quantidade de água em um solo depende principalmente das condições climáticas, do tipo de solo, topografia e presença ou não de vegetação. A condutividade elétrica de um solo à temperatura constante depende da proporção entre água e íons dissolvidos na água. Para um determinado solo existe um valor ou faixa de valores críticos de umidade do solo em que a condutividade elétrica é máxima.

Os tipos de íons e suas concentrações em eletrólitos de solos podem ser determinados por análise química dos extratos aquosos de amostras dos solos. Essa análise também permite formular uma solução simuladora do eletrólito de um solo para estudo da corrosão de materiais em laboratório. A Tabela 12.1 fornece dois exemplos de eletrólitos sintéticos de solos, elaborados a partir de análises químicas dos extratos aquosos de amostras de solos. De modo geral, os ânions mais comuns encontrados em eletrólitos de solos são: cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), fluoreto (F^-) e carbonato (CO_3^{2-})/bicarbonato (HCO_3^-) [3-6]. Em áreas de cultivo onde são utilizados fertilizantes químicos também é comum a presença de fosfato no solo.

Os principais ânions levados em consideração na classificação da corrosividade de solos para materiais metálicos são o cloreto, sulfato e sulfeto:

Cloreto – o cloreto é uma espécie agressiva para os materiais metálicos de construção comumente usados em engenharia tais como ferros fundidos, aços, cobre, zinco, alumínio e ligas à base desses metais. O cloreto tem a capacidade de interagir com o filme passivo e provocar a dissolução de metal. A presença de sais de cloreto em solos é particularmente perigosa em materiais suscetíveis à corrosão por pites por causa do risco de perfuração de tubulações e de tanques enterrados.

A corrosividade de solos em regiões marinhas e proximidades está diretamente relacionada com a presença de sais marinhos no solo. A presença de cloreto em solos é muito comum por causa das contaminações subterrâneas por águas salinas ou salobras e/ou contaminações atmosféricas por cloretos provenientes de aerossóis marinhos e de emissões de poluentes industriais.

Sulfato e sulfeto – em solos não aerados determinadas espécies de bactérias transformam os íons sulfato a sulfeto por processo metabólico de redução anaeróbia, chamadas de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Essas bactérias também podem formar sulfeto por meio do metabolismo de redução de outras espécies inorgânicas contendo enxofre oxidado. Dependendo do pH do meio, os íons sulfeto (S^{2-}) podem reagir com o hidrogênio e formar HS^- (bissulfeto) e/ou H_2S (veja na subseção 13.2.1). O bissulfeto e o sulfeto de hidrogênio (H_2S) dissolvidos na água favorecem a corrosão dos materiais metálicos de construção usados em solos (veja nas subseções 12.2.3.3, 13.4.2 e 13.4.4).

12.1.1.2. Aeração

O oxigênio é um oxidante para os materiais metálicos de construção usados em engenharia e sua concentração no solo tem influência na corrente catódica de corrosão e nos tipos de microrganismos que podem colonizar o solo.

De modo geral, em solos aerados o oxidante de materiais metálicos é o oxigênio, pois o pH de solos dificilmente é inferior a 4. Acima desse pH a reação de redução é do oxigênio dissolvido no eletrólito em solos aerados. Em solos não aerados a corrente catódica depende do pH do meio e do material. Se o pH do eletrólito é inferior ao neutro a reação de redução é dos cátions de hidrogênio. Quando o pH do eletrólito, isento de oxigênio dissolvido, é igual ou superior ao neutro a reação de redução do hidrogênio da água é possível para sistemas metal-eletrólito com potencial estacionário inferior (menos nobre) do que o potencial reversível do eletrodo de hidrogênio no eletrólito (potencial de desprendimento de hidrogênio da água).

A diferença de aeração no solo pode gerar pilha de aeração diferencial, onde a parte mais aerada é a catódica e a menos aerada é a anódica. Em metais parcialmente enterrados a reação catódica ocorre nas proximidades do nível do solo (partes mais aeradas) e a reação anódica ocorre preferencialmente logo abaixo. O mesmo tipo de pilha de corrosão pode ocorrer em materiais metálicos completamente enterrados.

A presença ou não de oxigênio em um solo contendo água e nutrientes para os microrganismos é que determina o tipo ou tipos de microrganismos que podem colonizar o solo. Em solos aerados são os microrganismos aeróbios ou microaerófilos que podem induzir/influenciar a corrosão e em solos não aerados são os microrganismos anaeróbios (veja no Capítulo 13).

12.1.1.3. pH do solo

A grande maioria dos solos apresenta pH entre 5 e 8 [2,7]. A acidificação do solo está relacionada com a lixiviação de sedimentos alcalinos, decomposição de matéria orgânica ácida, atividade de determinados tipos de microrganismos e emissões de poluentes atmosféricos precursores de substâncias ácidas (veja na subseção 11.2.1). De modo geral, os cátions de hidrogênio (H^+) favorecem a corrosão, principalmente em presença de ânions agressivos.

De acordo com os diagramas de Pourbaix (veja no Capítulo 6) a formação de produtos de corrosão insolúveis depende do potencial elétrico e do pH. Quando há formação de produtos de corrosão protetores os materiais ficam protegidos pelo filme passivo formado naturalmente. Quando não há a formação de produtos de corrosão protetores ou quando o material perde a passividade, a taxa de corrosão depende do material, da composição e pH do eletrólito, da aeração e da presença de microrganismos capazes de influenciar na corrosão do material.

12.1.1.4. Microrganismos

O solo é um dos meios naturais mais favoráveis para o desenvolvimento de

microrganismos por causa de suas condições ambientais, principalmente pela presença de água, abundância de nutrientes e pH favorável para o desenvolvimento da maioria dos microrganismos, incluindo as bactérias redutoras de sulfato [8]. A atividade desses microrganismos pode provocar alterações significativas nas características físico-químicas e mineralógicas do solo. Os microrganismos podem alterar a aeração, a composição química e o pH de solos, bem como realizar a biomineralização (ou bioconversão) de minerais [9].

De modo geral, os microrganismos interferem no estado da região da interface material/meio devido às suas atividades em geral, principalmente atividades metabólicas e formação de biofilmes sobre os materiais (veja no Capítulo 13). A corrosão induzida por microrganismos é a responsável por mais de 20% das falhas ocorridas em tubulações enterradas [10]. A maioria dos casos de corrosão em solos associados com a atividade de microrganismos é atribuída às bactérias redutoras de sulfato (veja na subseção 13.4.4).

12.1.1.5. Correntes de fuga (ou de interferência)

As correntes de fuga podem ser definidas como aquelas correntes elétricas que seguem caminhos que não foram planejados. Elas se desviam do caminho intencionalmente projetado porque encontram outros caminhos de menor resistência elétrica. Qualquer material metálico que serve de passagem de corrente elétrica pode ser induzido à corrosão. Portanto, as proximidades de subestações, de linhas de transmissão de energia elétrica, de linhas de metrô, de trem, de sistemas de proteção catódica, são as regiões mais suscetíveis à corrosão por correntes de fuga no solo, também chamadas de correntes de interferência.

A Figura 12.1a mostra um exemplo de fuga de corrente elétrica contínua de um sistema de alimentação de energia elétrica usado em veículos ferroviários. Parte da corrente elétrica (I) retorna pela tubulação situada paralelamente à linha ferroviária (I_{fuga}).

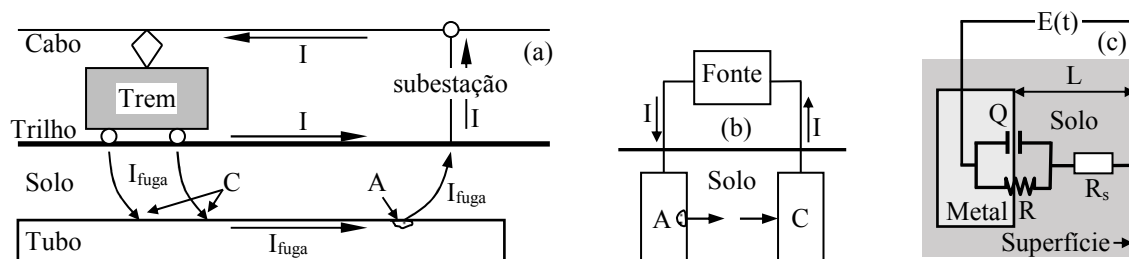


Figura 12.1. Exemplo de corrosão em uma tubulação devido à passagem de corrente contínua de fuga (sentido convencional) (a). Célula eletrolítica equivalente (b) e circuito elétrico equivalente (c). C = catodo, A = anodo e L = distância da superfície do solo até o material metálico.

A corrente de fuga (*stray current*) circula pela tubulação metálica situada nas proximidades da linha ferroviária porque é o caminho de menor resistência elétrica. O mecanismo eletroquímico da corrosão é equivalente a uma célula eletrolítica formada por dois eletrodos enterrados de um mesmo material (Figura 12.1b). O local onde a corrente elétrica contínua (sentido convencional) entra no material é a área catódica e o local onde ela sai do

material metálico é a área anódica (Figuras 12.1a e 12.1b). A situação mais crítica é quando a corrente elétrica entra (catódica) e sai (anódica) sempre no mesmo lugar porque acelera a degradação local do material enterrado. A corrente elétrica de fuga pode entrar e sair em diferentes partes do material sempre que encontrar um novo caminho de menor resistência elétrica.

A corrosão por corrente contínua de fuga provoca a formação de cavidades hemisféricas, similar à corrosão por pites, nos locais onde a corrente elétrica sai do material por causa da perda de massa devida à oxidação local de metal. No caso de material suscetível à fragilização por hidrogênio, enterrado em solo não aerado, a corrente de fuga induz a fragilização do material nos locais onde a corrente elétrica entra no material por causa da reação de redução do hidrogênio da água.

O circuito elétrico equivalente da corrosão por correntes de fuga em solos está apresentado na Figura 12.1c, onde Q é a pseudocapacitância da interface metal/solo, R é a resistência elétrica da interface metal/solo e R_s é a resistência elétrica do solo. De acordo com as Equações 7.6 e 7.8 as funções matemáticas do potencial ($E(t)$) e da corrente ($I(t)$) do circuito elétrico equivalente da Figura 12.1c podem ser generalizadas pelas Equações 12.1 e 12.2, onde E_{DC} e I_{DC} são os sinais elétricos de potencial e de corrente contínuos (DC), E_{AC} e I_{AC} são os sinais elétricos senoidais de potencial e de corrente alternados (AC), E_o e I_o são as amplitudes do potencial e da corrente dos sinais elétricos alternados e ω é a frequência dos sinais elétricos alternados.

$$E(t) = E_{DC} + E_{AC} = E_{DC} + E_o \sin(\omega t) \quad (12.1)$$

$$I(t) = I_{DC} + I_{AC} = I_{DC} + I_o \sin(\omega(t - \Delta t)) \quad (12.2)$$

Quando a corrente de fuga que passa pelo material metálico enterrado é contínua, tem-se que $E(t) = E_{DC}$ e $I(t) = I_{DC}$ para o circuito elétrico da Figura 12.1c. Sabe-se do Capítulo 7 que a corrente contínua (I_{DC}) não passa pelo capacitor. Portanto, a corrente elétrica do circuito RQ da Figura 12.1c depende de R . Para a corrente de fuga passar, pelo menos, parcialmente pelo material metálico enterrado é necessário que a resistência R seja menor do que a resistência elétrica de caminhos alternativos pelo solo. Considerando que a corrente anódica na interface metal/solo é somente devida à oxidação de metal, a perda de massa de metal por oxidação depende diretamente da densidade de corrente de fuga que passa pelo material metálico.

Quando a corrente de fuga é alternada, o primeiro termo do lado direito da igualdade da Equação 12.1 e da Equação 12.2 são nulos ($E_{DC} = I_{DC} = 0$). A corrosão por corrente de fuga depende da corrente que passa pelo resistor R , sendo que a corrente que passa pelo resistor R depende da frequência. Quanto menor a frequência (ω), maior a parcela de corrente que passa pelo resistor e menor a parcela de corrente que passa pelo capacitor. Para as frequências de 50 Hz ou 60 Hz utilizadas nas linhas convencionais de distribuição de energia elétrica, parte da corrente de fuga que circula pelo material metálico enterrado passa pelo capacitor e parte passa pelo resistor. Portanto, a corrosão por corrente alternada depende da densidade de corrente

elétrica que passa pelo resistor R .

Se houver sobreposição de corrente contínua e de corrente alternada que passa pelo resistor R da Figura 12.1c, todos os termos das Equações 12.1 e 12.2 são válidos. Onde a corrente contínua sai do material a corrente alternada aumenta a corrente anódica nos ciclos de oxidação e onde a corrente contínua entra o material somente ficará completamente protegido se $E(t) \text{ máximo} < E_{\text{cor}}$ ($E_{\text{DC}} + E_o < E_{\text{cor}}$).

O potencial do material com relação ao meio ($E(t)$) depende do potencial contínuo e do potencial alternado de acordo com a Equação 12.1 ($E(t) = E_{\text{DC}} + E_{\text{AC}}$). A sobreposição de corrente alternada onde a corrente contínua entra no material pode levar a duas situações distintas dependendo do potencial de corrente contínua catódica (E_{DC}) e da amplitude do potencial alternado:

Situação 1 – $E_{\text{DC}} < E_{\text{cor}}$ e $E(t) \text{ máximo} < E_{\text{cor}}$ – o potencial alternado fica dentro da faixa de potenciais de proteção catódica. Isso significa que para não haver corrente anódica no local onde a corrente contínua entra no material é necessário que a amplitude do potencial alternado seja $E_o < E_{\text{cor}} - E_{\text{DC}}$.

Situação 2 – $E_{\text{DC}} < E_{\text{cor}}$, mas $E(t) \text{ máximo} > E_{\text{cor}}$ – o potencial alternado flutua entre a região de potenciais ativos e de potenciais de imunidade porque $E_o > E_{\text{cor}} - E_{\text{DC}}$. Portanto, nesta situação a corrente alternada provoca oxidação onde a corrente contínua entra no material, mesmo o material estando sob proteção catódica pela corrente contínua ($E_{\text{DC}} < E_{\text{cor}}$).

12.1.2. Caracterização de solos para avaliação da corrosão/corrosividade de solos

A caracterização de solos permite realizar estudos de corrosão em laboratório e fornece informações necessárias para avaliar a corrosividade de solos para os materiais de construção usados em solos. As caracterizações mais comuns consistem em determinar a umidade do solo, concentração iônica de sais solúveis em água, textura do solo, resistividade elétrica, potencial redox, potencial de corrosão e pH.

Umidade do solo – o método mais simples para determinação da umidade de um solo é por meio da diferença de massa entre a amostra de solo coletada e a mesma amostra seca em estufa. No manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) consta o procedimento experimental de várias técnicas que podem ser usadas para determinar a umidade de solos [1]. A norma NBR 6457 fornece metodologias para preparação de amostras de solos para ensaios de caracterização (método de ensaio). Em anexo, a norma também fornece a metodologia para determinar o teor de umidade de solos.

Análise química e textural de solos – a concentração iônica de sais solúveis em água é determinada por análise química dos extratos aquosos de amostras de solos e o tipo de textura de solos é determinado pelas frações de areia, silte e argila. A separação da terra fina dos demais particulados é feita por peneiramento. A norma NBR 7181 e a EMBRAPA [1] fornecem várias

metodologias para determinar as frações de areia, silte e argila de um solo. As proporções relativas desses três componentes permitem determinar a textura de um solo de acordo com o triângulo textural [11].

No manual da EMBRAPA também constam metodologias para quantificação de cloreto e de sulfato do extrato aquoso [1]. Uma técnica muito usada em laboratório para a determinação da concentração iônica de um meio aquoso é a cromatografia líquida iônica ou cromatografia de íons.

Resistividade elétrica de solos – a resistividade elétrica é um dos parâmetros mais importantes para a avaliação da corrosividade de solos. A condutividade elétrica é o inverso da resistividade elétrica e é uma quantificação da mobilidade iônica das espécies dissolvidas no eletrólito do solo. Tendo em vista que um solo completamente seco é um isolante elétrico, uma alta resistividade elétrica sugere uma baixa corrosividade do solo. Contudo, a resistividade elétrica de um solo não fornece informações da agressividade dos íons presentes no eletrólito, do pH do eletrólito, da presença de oxigênio dissolvido, da natureza dos produtos de corrosão e do tipo de corrosão. Assim, somente a resistividade elétrica não é suficiente para classificar a corrosividade de um solo para um determinado material.

Os métodos clássicos usados para determinar a resistividade elétrica de solos são: método dos quatro eletrodos (ou quatro pinos), que é o método de Wenner, e método da caixa de solo com dois eletrodos.

O método de Wenner [12] para determinar a resistividade elétrica de um solo por meio de medidas experimentais em campo consiste em introduzir no solo quatro eletrodos (pinos) condutores, alinhados e equidistantes (Figura 12.2a). Em seguida, aplica-se um potencial elétrico entre os eletrodos externos e mede-se diretamente a resistência elétrica (R) entre os eletrodos internos, ou mede-se a corrente elétrica (I) do circuito (entre os eletrodos externos) e o potencial elétrico (E) entre os eletrodos internos. A resistividade elétrica (ρ) é calculada com a Equação 12.3, na qual a é a distância entre os eletrodos internos (cm) e $R = E/I$ (volt por ampere) é a resistência elétrica do solo entre os eletrodos internos (Ω). A metodologia de ensaio pelo método de Wenner é normalizada e consta na norma ASTM G 57.

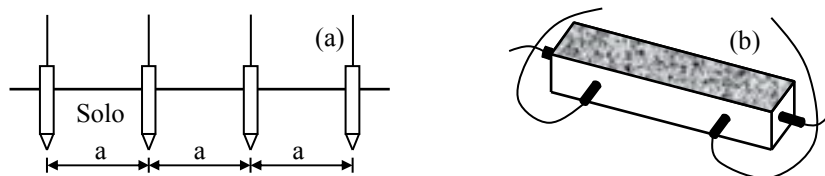


Figura 12.2. Método de Wenner para determinar a resistividade elétrica de um solo por meio de medidas experimentais em campo (a) ou em uma caixa de solo (b).

$$\rho = 2\pi \times a \times R \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (12.3)$$

A resistividade elétrica calculada com a Equação 12.3 corresponde a um valor médio da resistividade de uma área hemisférica do solo, perpendicular à direção da corrente elétrica, com

um raio igual à distância a entre os eletrodos (pinos). Assim, aumentando-se progressivamente a distância entre os eletrodos é possível determinar a resistividade elétrica de espessuras do solo cada vez maiores.

O método da caixa de solo consiste em coletar o solo e compactá-lo dentro de uma caixa retangular de material não condutor, com dimensões internas conhecidas. A compactação na caixa deve ficar o mais próximo possível da compactação do solo coletado. Deve-se também proteger a amostra para manter o máximo possível as condições originais de temperatura e de umidade.

Pelo método da caixa de solo a resistividade elétrica pode ser determinada com quatro eletrodos (ASTM G 57) ou com dois eletrodos (ASTM G 187). A caixa de solo mostrada na Figura 12.2b é para determinar a resistividade elétrica pelo método dos quatro eletrodos, mas a resistividade elétrica é calculada com a Equação 12.4, onde R é a resistência elétrica entre os eletrodos internos (Ω), L é a distância entre os eletrodos internos (cm) e A é a área interna da seção transversal da caixa (cm^2), perpendicular à direção da corrente elétrica.

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (12.4)$$

O método dos quatro eletrodos é mais preciso do que o método dos dois eletrodos, principalmente quando as medidas experimentais com quatro eletrodos são realizadas em campo. Contudo, o método da caixa de solo é um ensaio que viabiliza a determinação da resistividade elétrica de um solo quando não é possível fazê-la em campo. Ele também permite determinar a resistividade elétrica em função da alteração artificial de algum parâmetro do solo.

Potencial redox (E_H) – o potencial redox é o potencial elétrico de reações espontâneas de redução ou de oxidação de espécies do meio com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Também pode ser definido como uma medida da tendência que o meio tem de doar ou de ganhar elétrons com relação ao EPH. Quanto maior (mais positivo) o potencial redox, maior a tendência de espécies do meio ganhar elétrons, caso contrário, maior a tendência de espécies do meio doar elétrons. Portanto, um alto ou baixo valor de potencial redox indica uma maior ou menor tendência oxidante do meio, respectivamente. Quanto menor a oxigenação de um solo, menor é o seu potencial redox. Baixos valores de potencial redox também indicam condições favoráveis para o desenvolvimento de microrganismos anaeróbios tais como as bactérias redutoras de sulfato em termos de deficiência de oxigenação.

As medidas experimentais de potencial elétrico devem ser realizadas preferencialmente em campo, pois o potencial elétrico medido em amostras de solo pode ser afetado significativamente pela manipulação do solo coletado. O potencial pode ser medido em diferentes profundidades, imediatamente após cada etapa de escavação, inserindo os eletrodos no solo. As medidas de potenciais são realizadas com um eletrodo inerte condutor, normalmente de platina, e com um eletrodo de referência. O potencial, medido com circuito aberto após estabilização do valor, é igual à diferença de potencial entre o eletrodo de platina e o eletrodo de

referência (E_{ref}), sendo que $E_H = E_{medido} + E_{ref}$ (veja na Equação 3.76). O procedimento de ensaio é o mesmo daquele usado para medir o potencial elétrico estacionário de um material em um determinado eletrólito (veja na Figura 3.16). Os eletrodos de referência mais usados são o eletrodo de calomelano, Cu/CuSO₄ e Ag/AgCl (veja na Figura 3.15).

Os critérios mais completos de avaliação da corrosividade de solos por meio de parâmetros do solo normalmente incluem uma pontuação (ou índice) para potencial redox do solo para pH = 7 (veja na subseção 12.1.3). Portanto, para avaliar a corrosividade de um solo para um determinado material por meio desses critérios é necessário calcular o potencial redox do solo para pH = 7 nos casos em que o pH do solo é diferente de 7.

A Equação 12.5 permite transformar o potencial elétrico, medido com um eletrodo de referência (em mV), para a escala de potenciais referente ao eletrodo padrão de hidrogênio (E_H) para pH = 7, onde T é a temperatura do meio (solo), em Kelvin, e a unidade de todos os potenciais é mV. O pH da Equação 12.5 é o valor experimental do pH do meio onde é realizada a medida do potencial elétrico. Portanto, quando o pH do meio é diferente de 7 é possível calcular o potencial redox para pH do meio igual a 7 com a Equação 12.5.

$$E_H = E_{medido} + E_{ref} + (pH - 7) \times 198,45 \times 10^{-3} \times T \quad (\text{mV}) \quad (12.5)$$

Potencial de corrosão e pH do meio – o potencial de corrosão e/ou o pH também são parâmetros que são usados para avaliação da corrosividade de solos dependendo do critério de avaliação. As medidas experimentais do potencial de corrosão e do pH do eletrólito do solo também podem ser realizadas para avaliar os possíveis produtos de corrosão insolúveis que podem se formar em um determinado material metálico por meio do diagrama de Pourbaix do sistema material-eletrólito do solo. Metodologias para as medidas experimentais de pH de solos estão detalhadas na norma ASTM G 51 e no manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA [1].

O potencial de corrosão (E_{cor}) de um material em um determinado solo é medido com um eletrodo de referência. O procedimento é o mesmo daquele usado para medir o potencial redox ou o potencial estacionário de um material em um meio aquoso (Figura 3.16). A amostra do material de interesse (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de referência são introduzidos no solo e o potencial de corrosão corresponde ao valor estacionário do potencial medido com circuito elétrico aberto.

12.1.3. Avaliação da corrosividade de solos

A avaliação da corrosividade de solos para os materiais de construção pode ser realizada por meio de caracterizações de parâmetros do solo, pela taxa ou profundidade de corrosão dos materiais ou por meio de funções dose-resposta. Os critérios de avaliação propostos são relativamente simples e foram desenvolvidos basicamente para classificar a corrosividade de solos para ferros fundidos, aços-carbono e aços baixa liga do tipo API.

12.1.3.1. Avaliação por meio de análises físico-químicas

É um método que permite avaliar a corrosividade de solos em função das características físico-químicas do solo. Quando o critério de avaliação da corrosividade inclui pontuação direta para bactérias redutoras de sulfato é necessário realizar análise biológica do solo.

Dentre os vários critérios de avaliação existentes [13], o critério dos 10 pontos da AWWA (*American Water Works Association*), o critério de Steinrath e o critério de Dechema são os mais completos e uns dos mais usados na avaliação da corrosividade de solos para ferros fundidos, aços-carbono e aços usados em solos com baixa concentração total de elementos de liga.

A Associação Americana de Obras de Água (AWWA) desenvolveu um critério para avaliar a corrosividade de solos para ferro fundido dúctil e ligas dúcteis de ferro fundido baseada em parâmetros físico-químicos do solo. A metodologia foi criada para avaliar a necessidade ou não de proteção artificial desses materiais e está normalizada sob a designação ASNI/AWWA C105/A21.5 [14]. O critério consiste em atribuir uma pontuação para a resistividade elétrica, pH, potencial redox, umidade do solo e presença de sulfeto no solo [14]. Se a soma total de pontos for igual ou maior que 10 o solo é considerado corrosivo. Uma proteção e/ou sistema de proteção é, então, recomendado para o material.

Os critérios de avaliação da corrosividade de solos desenvolvidos por Steinrath e por Dechema estão baseados em um número maior de parâmetros físico-químicos. O critério de Steinrath consiste em atribuir índices parciais (valores) para os seguintes parâmetros do solo: resistividade elétrica, pH, teor de umidade, potencial redox, concentração de cloreto, de sulfato e de sulfeto no solo [15,16]. A soma algébrica total dos índices parciais dos parâmetros físico-químicos fornece uma classificação da corrosividade do solo para os aços-carbono ou aços com baixa concentração total de elementos de liga, tais como os aços API 5L, em quatro categorias de agressividade: sem, pouca, média e alta agressividade. Também existe o critério de Steinrath modificado, onde o potencial redox é substituído pelo número mais provável (NMP) de bactérias redutoras de sulfato por grama de solo ($\text{NMP} \cdot \text{g}^{-1}$) [16].

Um critério de avaliação da corrosividade de solos mais detalhado do que o critério de Steinrath foi elaborado por Dechema após um estudo de solos realizado na Europa [2,17]. Na tabela de Dechema são avaliados 12 parâmetros físico-químicos do solo. Para cada parâmetro é atribuído um valor de acordo com as características de cada solo. A soma algébrica dos valores dos 12 parâmetros permite classificar a corrosividade de solos em quatro categorias: virtualmente não corrosivo, levemente corrosivo, corrosivo ou altamente corrosivo [2]. O critério de Dechema se distingue dos demais por incluir também uma pontuação para o tipo de solo, para sua capacidade tamponante e para sua homogeneidade na horizontal e na vertical. Não existe uma pontuação específica para cloreto, mas os sais de cloreto estão incluídos indiretamente na pontuação existente para os sais neutros.

12.1.3.2. Avaliação por meio da taxa ou profundidade de corrosão

O método mais preciso para avaliar a corrosividade de um solo é por meio de medidas da perda de massa ou da profundidade de penetração da corrosão localizada em corpos de prova enterrados no meio de interesse. Contudo, para avaliar a corrosividade de um solo para um determinado material por meio da taxa média de corrosão é necessário estabelecer um critério de classificação da corrosividade em função da taxa média de corrosão do material para um determinado período de tempo. Esses critérios são escassos na literatura e pouco utilizados quando comparados com os critérios de avaliação da corrosividade de solos por meio de parâmetros físico-químicos dos solos.

Os ensaios em campo permitem avaliar o comportamento à corrosão dos materiais em condições reais. Eles são necessários para estudos de corrosão e para o conhecimento da degradação real dos materiais com o tempo. Eles também são necessários para correlacionar a corrosão com parâmetros do solo que são estatisticamente significativos para a corrosão do material. Essa correlação também pode ser realizada por meio da avaliação da corrosão de materiais em serviço em paralelo com o monitoramento de parâmetros do solo.

De modo geral, para os materiais metálicos de construção usados em solos, a profundidade de penetração da corrosão com o tempo, ou a perda de massa por unidade de área em função do tempo, pode ser modelizada pela equação de Pourbaix [18-20]:

$$P = kt^n \quad (12.6)$$

na qual P é a profundidade de penetração da corrosão, ou a perda de massa por unidade de área, t é o tempo de exposição do material no solo, e k e n são constantes da equação.

A Figura 12.3 mostra a morfologia da corrosão na superfície de tubos de ferro fundido dúctil que ficaram enterrados por 4,25 anos [14]. Pode-se observar que o ataque em profundidade é irregular e que em um tubo houve ataque preferencial na forma de cavidades em determinados pontos ou áreas da superfície do material. Portanto, as penetrações mais profundas é que levam à perfuração de tubulações e de tanques enterrados, sendo que, nesses casos, o monitoramento da espessura de parede ou da profundidade das cavidades com o tempo é mais importante do que a perda de massa generalizada.



Figura 12.3. Corrosão em tubos de ferro fundido dúctil de 150 mm de diâmetro que ficaram enterrados por 4,25 anos [14].

A Figura 12.4 mostra curvas típicas de profundidade de penetração máxima da corrosão no aço-carbono com o tempo em função do grau de aeração do solo para o caso de aços-carbono enterrados em solos de boa condutividade elétrica e com pH em torno do neutro, na ausência de atividade microbiana. Quanto menor a oxigenação do solo, maior é a polarização catódica e, conseqüentemente, menor é a taxa de penetração da corrosão no aço. A profundidade da corrosão em função do tempo aumenta de acordo com a Equação 12.6, sendo que n aumenta com o aumento da aeração do solo.

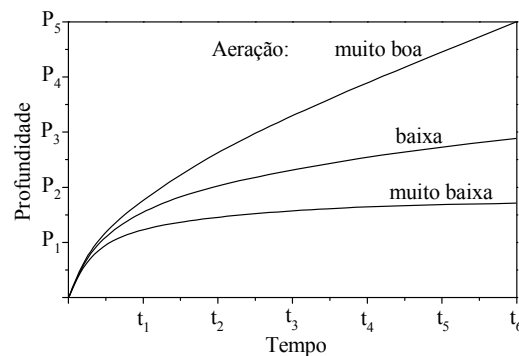


Figura 12.4. Curvas típicas de profundidade de penetração máxima da corrosão no aço-carbono com o tempo em função do grau de aeração do solo na ausência de influência microbiana.

Em presença de bactérias redutoras de sulfato em solo não aerado ocorre uma despolarização catódica induzida pela atividade das bactérias e a profundidade de penetração máxima da corrosão no material pode ser maior do que aquela no mesmo solo, mas bem aerado, na ausência de atividade microbiana. Isso mostra o quanto os microrganismos podem influenciar na corrosão de materiais, mesmo em meios com características físico-químicas iniciais desfavoráveis a corrosão.

De acordo com a Equação 12.6, quando os pontos experimentais no gráfico P versus t apresentam uma tendência confirmada, é possível prever o tempo de serviço do material. Tendo em vista a heterogeneidade dos solos pode-se realizar ensaios paralelos em diferentes locais do solo para uma maior representatividade do solo no comportamento à corrosão do material. Com a dispersão de valores experimentais no gráfico P versus t é possível fazer uma avaliação mais confiável do comportamento à corrosão do material com o tempo.

12.1.3.3. Estimação da corrosão por meio de funções dose-resposta

As medidas de perda de massa por unidade de área, ou as medidas de perda de espessura ou de profundidade máxima da corrosão, em função do tempo, juntamente com as análises de parâmetros do solo e de medidas do potencial de corrosão (E_{cor}), permitem correlacionar matematicamente a corrosão de um material com parâmetros do sistema solo-material estatisticamente significativos para a corrosão do material. A Equação 12.6 é um dos modelos matemáticos de base que tem sido utilizado para correlacionar a corrosão de materiais metálicos usados em solos com parâmetros do solo, e eventualmente com E_{cor} [18-20].

Tendo em vista que o valor de k da Equação 12.6 está correlacionado com parâmetros do sistema solo-material – parâmetros do solo, e eventualmente com E_{cor} , pode-se definir uma função dose-resposta baseada na equação de Pourbaix para estimar a corrosão de um determinado material em função de parâmetros do solo, e eventualmente em função de E_{cor} . Porém, na corrosão em solos não existe um tempo mínimo normalizado de monitoramento da corrosão e dos parâmetros do solo para determinar a função dose-resposta como tem na corrosão atmosférica. Quanto maior o período de ensaios de corrosão e o período de monitoramento dos parâmetros do solo e de E_{cor} , maior é a confiabilidade dos resultados.

As tubulações enterradas de oleodutos e de gasodutos de aços do tipo API são umas das obras de engenharia mais comuns em solos nos países dependentes de fontes de energia fósseis. A corrosão localizada devido a defeitos no revestimento e a deficiências da proteção catódica (quando utilizada) necessita de monitoramento da tubulação para evitar vazamentos de combustíveis. O monitoramento da integridade física da tubulação é feito por meio da inspeção de defeitos no revestimento e de defeitos/variação de espessura na parede da tubulação metálica por meio de técnicas de análise de defeitos/variação de espessura tais como inspeção por Gradiente de Voltagem de Corrente Contínua para detectar defeitos no revestimento, e inspeção por Fuga de Fluxo Magnético, por Campo Remoto ou por Ultrassom para detectar variações de espessura/defeitos na parede da tubulação.

As técnicas de inspeção permitem mapear os locais onde há falhas no revestimento, corrosão ou defeitos/fissuras na tubulação, associados ou não à corrosão, e fazer as reparações ou substituições de partes da tubulação quando necessário. O mapeamento dos defeitos no revestimento da tubulação indica os locais onde pode haver corrosão na parte externa da tubulação, mesmo com proteção catódica. A inspeção da tubulação nesses locais é que permite saber se há perda de massa devida à corrosão.

Os dados de profundidade máxima da corrosão na parede externa da tubulação enterrada em função do tempo e as caracterizações do solo e de potencial elétrico da tubulação nesses locais de corrosão permitem estudar a correlação entre corrosão e parâmetros do sistema solo-material. As medidas de profundidade da penetração máxima da corrosão na superfície externa da tubulação podem ser realizadas pela parte externa por meio de escavações no solo no local de defeito do tubo/revestimento. O acesso pela parte externa permite realizar as medidas de potencial elétrico e de profundidade máxima da corrosão e, ao mesmo tempo, realizar ensaios de caracterização do solo *in situ* e/ou coletar amostras de solo no local do defeito da tubulação/revestimento para caracterizações em laboratório. Quando a inspeção é realizada pela parte interna da tubulação, existe a possibilidade de medir a perda de espessura da parede da tubulação nos locais de corrosão.

Os dados coletados em campo durante décadas estão sendo usados para estimar a profundidade máxima da corrosão de tubos API por meio de funções dose-resposta. Com o monitoramento do potencial elétrico e do maior número possível de parâmetros do solo é possível identificar quais são os parâmetros que tem influência significativa na corrosão de um material. Dessa forma, é possível definir uma função dose-resposta mais confiável e mais abrangente para a corrosão em solos de um determinado material.

O modelo de corrosão de Pourbaix é uma das equações de base mais simples e uma das mais utilizadas para estimar a profundidade de corrosão de um material em função de parâmetros do sistema solo-material [18-20]:

$$P_c = k_c t^\alpha \quad (12.7)$$

onde P_c é a profundidade máxima prevista da corrosão, t é o tempo de exposição do material no meio, k_c é a função dose-resposta e α é um coeficiente que pode ser correlacionado ou não com parâmetros do sistema solo-material. Para os aços API usados em tubulações enterradas o valor de α varia entre 0,3 e 0,9 [21].

Os valores de k e de α (igual a n) da Equação 12.6 podem ser determinados por regressão linear dos pontos experimentais plotados no gráfico $\log(P)$ versus $\log(t)$. Tendo em vista que o valor de k está correlacionado com parâmetros do sistema solo-material, a constante k pode, então, ser representada matematicamente em função de parâmetros do sistema solo-material que são estatisticamente significativos para a corrosão do material. Dessa forma, é possível definir a função dose-resposta (k_c) e os coeficientes da função dose-resposta conforme explicado na subseção 11.2.8 (veja nas Equações 11.32 e 11.33).

A Equação 12.8 mostra um exemplo genérico de função dose-resposta [19]. Uma vez definida a função dose-resposta e determinados os coeficientes a_o , a_j e a_{jq} , pode-se estimar o valor da profundidade máxima da corrosão (P_c) em função do tempo sempre que entrar com os valores dos parâmetros da função dose-resposta na Equação 12.9.

$$\text{Log}(k_c) = a_o + \sum_{j=1}^m a_j x_j + \sum_{j=1}^m \sum_{q=1}^m a_{jq} x_j x_q \quad (12.8)$$

$$\text{Log}(P_c) = \text{Log}(k_c) + \alpha \times \text{Log}(t)$$

$$\text{Log}(P_c) = a_o + \sum_{j=1}^m a_j x_j + \sum_{j=1}^m \sum_{q=1}^m a_{jq} x_j x_q + \alpha \times \text{Log}(t) \quad (12.9)$$

onde x_j e x_q são parâmetros do sistema solo-material, m é o número de parâmetros, e a_o , a_j e a_{jq} são constantes determinadas por regressão linear múltipla.

A Equação 12.10 mostra uma função dose-resposta contendo parâmetros que foram identificados como sendo estatisticamente significativos para a corrosão de um aço-carbono em solos de uma determinada região [19]:

$$\log(k_c) = a_o + a_1 \log(\text{BRS}) + a_2 E_{\text{cor}} + a_3 \log(\text{Cl}^-) + a_4 E_H A + a_5 \text{pH} \times \log(\rho) \quad (12.10)$$

na qual BRS é o número médio mais provável de bactérias redutoras de sulfato por grama de solo, E_{cor} é o potencial de corrosão médio do aço nos solos (V), Cl^- é a concentração média de cloreto (ppm), E_H é o potencial redox médio (V), A é a fração média de argila (%), pH é o pH

médio dos solos e ρ é a resistividade elétrica média dos solos ($\Omega \cdot \text{cm}$).

Um modelo matemático baseado na equação de Pourbaix modificada foi proposto por Velazquez *et al.* [22] para estimar a profundidade máxima de cavidades (P_c) provocadas pela corrosão em gasodutos e oleodutos:

$$P = k(t - t_o)^\alpha \rightarrow P_c = k_c(t - t_o)^{\alpha_c} \quad (12.11)$$

onde P é a profundidade máxima das cavidades, k e α são constantes, t_o é o tempo para o início da corrosão, determinado por análise de regressão multivariada com os dados experimentais de P em função do tempo de exposição do aço no solo (t), e k_c e α_c são funções dose-resposta.

Os autores realizaram medidas da profundidade máxima das cavidades em mais de 250 pontos de corrosão de tubulações de aço API por um período de três anos. Nos mesmos locais também foram coletados dados do solo e da tubulação. Parte das tubulações estava com proteção catódica e a maioria estava protegida com revestimento polimérico. Com os dados coletados de P versus t , os autores do trabalho determinaram as constantes t_o , k e α por análise de regressão multivariada e as funções dose-resposta de k_c e de α_c para o modelo matemático da Equação 12.11. As funções dose-resposta foram determinadas considerando a profundidade máxima das cavidades como variável dependente, e a idade da tubulação (t) e os parâmetros do solo e da tubulação como as variáveis independentes.

O valor de t_o obtido por regressão foi de 3,05 anos, 3,06 anos e 2,57 anos para os solos de textura argilosa, franco-argilosa e franco-argilo-arenosa, respectivamente. A melhor correlação de k_c ou de α_c com os parâmetros médios do solo e da tubulação foi a seguinte [22]:

$$k_c = k_o + k_1 E_H + k_2 \text{pH} + k_3 \rho + k_4 \text{cc} + k_5 \text{cb} + k_6 \text{cs} \quad (12.12)$$

$$\alpha_c = \alpha_o + \alpha_1 E_{\text{ms}} + \alpha_2 \text{us} + \alpha_3 \text{ds} + \alpha_4 f_r \quad (12.13)$$

onde k_o a k_6 são as constantes de k_c (Equação 12.12), α_o a α_4 são as constantes de α_c (Equação 12.13), E_H = potencial redox médio (mV), pH = pH médio do solo, ρ = resistividade elétrica média do solo ($\Omega \cdot \text{m}$), cc = concentração média de cloreto (ppm), cb = concentração média de bicarbonato (ppm), cs = concentração média de sulfato (ppm), E_{ms} = potencial elétrico médio do tubo no solo (mV), us = umidade média do solo (%), ds = densidade média do solo ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) e f_r = fator relacionado com a suscetibilidade de falha de cada tipo de revestimento da tubulação. Para tubulação sem revestimento $f_r = 1$, com esmalte asfáltico $f_r = 0,9$, com fita de poliolefina (simples ou dupla) $f_r = 0,8$, com alcatrão $f_r = 0,7$ e com epóxi unida por fusão $f_r = 0,3$ [22].

Os valores de k_c e de α_c das Equações 12.12 e 12.13 encontrados para os solos de textura argilosa, franco-argilosa e franco-argilo-arenosa foram de 0,178, 0,163 e 0,144 para k_c ($\text{mm} \cdot \text{ano}^{-1/\alpha_c}$), e de 0,829, 0,793 e 0,734 para α_c , respectivamente [22].

De acordo com os valores de k_c e de α_c a corrosividade dos solos para as tubulações de

aço API diminui em função das texturas dos solos na seguinte ordem: argilosa > franco-argilosa > franco-argilo-arenosa.

Alamilla *et al.* [23] desenvolveram uma equação completamente diferente daquela de Pourbaix e suas derivações para estimar os danos causados pela corrosão em solos. Os autores propuseram um modelo matemático de corrosão baseado na série de Taylor de segunda ordem considerando taxa média de corrosão estacionária a longo prazo [23]:

$$P = v_p t + \frac{(v_o - v_p)}{q_o} [1 - \exp(-q_o t)] \quad (12.14)$$

na qual P é a profundidade máxima das cavidades formadas pela corrosão em função do tempo (t), q_o é uma constante, v_o é a taxa média de corrosão inicial (constante) e v_p é a taxa média de corrosão a longo prazo, que corresponde ao valor estacionário da taxa média de corrosão com o tempo.

De acordo com os autores do modelo, a taxa média de corrosão a longo prazo (v_p) está correlacionada com os parâmetros do sistema solo-material estatisticamente significativos para a corrosão do material no solo. Dessa forma, a profundidade máxima de cavidades em função do tempo pode ser estimada com a Equação 12.14 por meio dos parâmetros do sistema solo-material da função dose-resposta.

Plotando os valores experimentais de P em função de t determina-se as constantes da Equação 12.14 (q_o , v_o e v_p). Com o valor de v_p obtido determina-se a função dose-resposta em função dos parâmetros do sistema solo-material. A Equação 12.15 mostra a função dose-resposta (v_p^*) proposta por Alamilla *et al.* [23] para o modelo da Equação 12.14 e um exemplo de parâmetros do sistema solo-material que podem fazer parte da função dose-resposta:

$$v_p^* = C_o \exp[-(q_1 \text{pH} + q_2 \rho + q_3 E_H + q_4 E_{cor})] \quad (12.15)$$

na qual C_o é um fator de escala (constante) e q_1 a q_4 são constantes da função dose-resposta.

Para o exemplo de parâmetros do sistema solo-material da Equação 12.15, entrando com os valores experimentais de pH, ρ , E_H e E_{cor} determina-se o valor estimado da taxa média de corrosão a longo prazo (valor estacionário). Substituindo esse valor calculado no lugar de v_p da Equação 12.14 pode-se estimar a profundidade máxima das cavidades provocadas pela corrosão em função do tempo.

Embora o modelo proposto por Alamilla *et al.* [23] possa fornecer bons resultados, ele é indicado para estimar a corrosão quando a interdependência (correlação) entre os parâmetros do sistema solo-material pode ser desprezada, pois a utilização de variáveis interdependentes dificulta a determinação da função dose-resposta exponencial (Equação 12.15), limitando sua aplicação prática. É importante enfatizar que a Equação 12.14 é válida para materiais que apresentam taxa média decrescente no gráfico de taxa média em função do tempo, atingindo valor estacionário da taxa média com o tempo.

12.1.4. Ensaios de corrosão

12.1.4.1. Ensaios não acelerados (naturais)

Os ensaios de campo consistem basicamente em enterrar os corpos de prova por um determinado tempo e depois medir a perda de massa e/ou a profundidade de penetração máxima da corrosão. Os corpos de prova são preparados, marcados/etiquetados e enterrados por tempos programados. Normalmente são utilizados corpos de prova, em triplicata, de pedaços de tubos ou chapas. Para medidas de perda de massa, corpos de prova com massa inicial ≤ 1 kg devem ser pesados em balança com resolução de, pelo menos, 0,5 mg [24]. Quanto menor é a resolução da balança, menor é a perda de massa que pode ser detectada. O tamanho dos corpos de prova fica, então, limitado pela capacidade máxima da balança de precisão para os ensaios gravimétricos. Para as medidas de profundidade de penetração, quanto maior possível a área exposta da amostra, maior a confiabilidade dos resultados experimentais. Corpos de prova na forma de tubos devem ser protegidos com uma tampa de vedação nas extremidades para não haver corrosão na parte interna pelo eletrólito do solo.

A metodologia usada para preparação e limpeza das amostras, remoção dos produtos de corrosão e determinação da perda de massa é a mesma daquela utilizada nos ensaios de corrosão atmosférica (veja na subseção 11.4.1). As técnicas para determinação da profundidade de cavidades são as mesmas daquelas usadas na corrosão por pites (veja na subseção 9.3.3.1).

12.1.4.2. Ensaios acelerados

12.1.4.2.1. Ensaios em amostras de solo

Os ensaios de corrosão em laboratório com amostras de solo permitem modificar as condições originais do solo para acelerar a corrosão, para estudar a influência de contaminantes ou de algum parâmetro de interesse na corrosão de materiais. Por exemplo, pode-se alterar a umidade ou adicionar determinadas substâncias na amostra de solo para acelerar a corrosão ou para estudar a influência dessas alterações na corrosão dos materiais de interesse.

As metodologias e técnicas usadas para quantificar a corrosão nos ensaios de laboratório são as mesmas daquelas usadas nos ensaios realizados em campo (meios naturais). Contudo, o tamanho das amostras usadas em laboratório normalmente é menor, permitindo medir a perda de massa dos corpos de prova em balança com resolução de 0,1 mg.

12.1.4.2.2. Ensaios em soluções

A solução usada nos ensaios em laboratório pode ser uma solução simuladora de eletrólito do solo ou uma solução mais simples. Pode-se também alterar parâmetros da solução de base, como por exemplo, resistividade elétrica da solução, pH, temperatura e/ou aeração para estudar a influência de determinados parâmetros físico-químicos do solo no comportamento à

corrosão do material ou dos materiais de interesse.

A solução simuladora de eletrólito do solo pode ser preparada com produtos químicos com base na composição química do extrato aquoso do solo, ou pode-se utilizar as soluções simuladoras da literatura tais como as soluções designadas por NS1, NS2, NS3, NS4, C1, C2, NOVA [25-31]. A Tabela 12.1 mostra a composição química da solução NS4 [28] e da solução C2 [30]. A solução NS4 é uma das soluções mais usadas para o estudo em laboratório da corrosão em solos. Soluções simplificadas também podem ser preparadas com um ou dois produtos químicos dependendo do objetivo do estudo, como por exemplo, solução de carbonato-bicarbonato para estudo da corrosão sob tensão de aços baixa liga usados em solos [32].

Tabela 12.1. Composição química da solução NS4 [28] e da solução C2 [30] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Solução	NaHCO_3	$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	KCl	CaCl_2	CaCO_3
NS4	0,483	0,181	0,131	0,122	-	-
C2	0,0195	-	0,0274	0,0035	0,0255	0,0606

O pH inicial das soluções pode ser controlado por meio da adição de produtos químicos ácidos ou alcalinos. Os ensaios podem ser realizados em solução aerada ou deaerada, ou com fluxo contínuo ou não de um gás ou mistura de gases ácidos tais como CO_2 e/ou H_2S .

A caracterização da corrosão pode ser realizada por meio de ensaios de imersão, de ensaios eletroquímicos e/ou de ensaios de corrosão sob tensão, conforme descrito na subseção 10.1.6. Os ensaios eletroquímicos podem ser realizados com corrente contínua, com corrente alternada, ou com a sobreposição das duas, corrente contínua mais corrente alternada.

12.2. Corrosão em águas naturais

As águas naturais são classificadas basicamente em águas doces, salobras e salinas. De acordo com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), número 357, de 17 de março de 2005, os corpos de água do território nacional brasileiro são classificados em:

1. Águas doces – águas com salinidade igual ou inferior a 0,05% em massa.
2. Águas salobras – águas com salinidade superior a 0,05% e inferior a 3,0% em massa.
3. Águas salinas – águas com salinidade igual ou superior a 3,0% em massa.

A classificação das águas naturais nesses três grupos básicos tem sido adotada desde as primeiras classificações de água. Porém, os limites de salinidade entre um grupo e outro, principalmente entre água doce e salobra, podem variar muito dependendo da posição geográfica, pois dependem dos recursos hídricos e das características das águas de cada país ou região. Pessoas que vivem na parte equatorial úmida e que estão acostumadas a tomar água com salinidade muito baixa podem achar salobra a água utilizada para consumo por pessoas que vivem no deserto. Por definição, água salobra é a água com salinidade entre a água doce e a água salina. Esta definição não especifica limites numéricos e, portanto, o limite de salinidade para água doce depende de cada país ou região e de sua finalidade de uso. Em países com escassez de água doce é aceitável índices maiores de salinidade, enquanto que em países com abundância de água doce, principalmente com baixa salinidade, os limites são menores. De modo geral, águas com salinidade inferior a 0,1% em massa são classificadas como águas doces [33].

A água doce é a mais importante para as atividades do ser humano. Ela é utilizada principalmente para consumo e higiene, atividades domésticas em geral, na agricultura e pecuária e em muitos processos industriais. Porém, nem toda água doce é boa para consumo, pois ela pode estar contaminada com substâncias tóxicas, excesso de particulados suspensos e/ou microrganismos patogênicos. A grande maioria da água doce da superfície da terra utilizada para consumo humano necessita de tratamento.

As tubulações metálicas usadas para distribuição de água potável são de ferro fundido, aço-carbono, aço baixa liga ou aço galvanizado [34,35]. A corrosão interna da tubulação é a responsável pela perda de qualidade da água potável, perfuração da tubulação e diminuição da vazão (queda de pressão da água) por causa do acúmulo de depósitos na superfície interna da tubulação. Consequentemente, os custos de distribuição de água aumentam por causa da necessidade de maior pressão de bombeamento, perda de água por vazamentos e substituição de material danificado pela corrosão.

A Figura 12.5 mostra imagens da parte interna de tubulações de ferro fundido de 100 mm de diâmetro que foram usadas por aproximadamente 20 anos a 25 anos para transporte de água potável [35]. Os principais produtos de corrosão em tubulações de ferro fundido ou de aço-carbono em água potável contendo oxigênio dissolvido são a magnetita (Fe_3O_4), a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), a siderita (FeCO_3), e a ferrugem verde [34,35]. A ferrugem verde é formada por compostos básicos de ferro com graus de oxidação 2+ (ferroso) e 3+ (férico) contendo normalmente ânions Cl^- , SO_4^{2-} ou CO_3^{2-} como parte de sua composição,

representada pela Equação 11.53. A ferrugem verde do tipo I normalmente contém íons cloreto ou carbonato e a ferrugem verde do tipo II contém íons sulfato. Com frequência também são encontrados o Fe_2O_3 (hematita) e o $\beta\text{-FeOOH}$ (akaganeita) em pequenas proporções entre outros produtos de corrosão menos comuns [34,35].



Figura 12.5. Imagens de tubulações de ferro fundido de 100 mm de diâmetro mostrando os depósitos na superfície interna [35]: tubo com camada espessa de depósitos (a), tubo com alguns tubérculos (b) e tubo com tubérculos ocos (c).

Uma das características da superfície interna das tubulações de ferro fundido, aço-carbono ou aço baixa liga usadas por muito tempo para transporte de água potável é a presença de tubérculos. A coloração dos tubérculos está relacionada com os tipos de compostos inorgânicos presentes nos tubérculos. Os mais comuns são os tubérculos de coloração entre a avermelhada/amarronzada e a amarelada, mostrados nas Figuras 12.5a e 12.5b, por causa de depósitos de óxido/oxi-hidróxidos de ferro 3+ tais como hematita (Fe_2O_3), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$). A presença de bactérias oxidantes de ferro favorece a deposição desses compostos, pois essas bactérias oxidam o Fe^{2+} em Fe^{3+} . O tubo mostrado na Figura 12.5a apresenta alta densidade de tubérculos, formando uma camada espessa de depósitos, e o tubo mostrado na Figura 12.5b apresenta uma camada mais fina e homogênea de compostos inorgânicos depositados, contendo alguns tubérculos.

A Figura 12.6 mostra a morfologia de um pequeno tubérculo formado na superfície interna de uma tubulação de ferro fundido usada para transporte de água potável [34]. O tubérculo foi seccionado na direção longitudinal do tubo para mostrar a morfologia dos compostos insolúveis formados na parte interna do tubérculo. Os principais compostos inorgânicos identificados na parede externa do tubérculo foram a magnetita, goetita e lepidocrocita [34,35]. Os compostos inorgânicos formados dentro do tubérculo eram constituídos basicamente por goetita, magnetita, lepidocrocita, akaganeita, siderita e ferrugem verde do tipo I (cloreto/carbonato) e do tipo II (sulfato) [34,35].

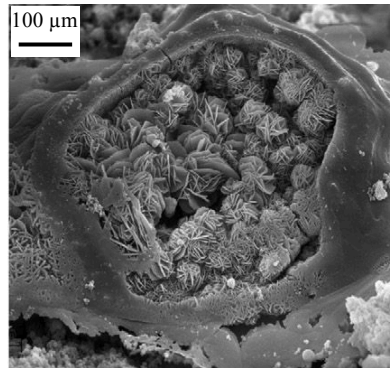


Figura 12.6. Imagem realizada por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um tubérculo formado na superfície interna de uma tubulação de ferro fundido [34].

Os tubérculos mais comuns são formados por uma parede externa mais compacta, na forma de uma casca, contendo compostos inorgânicos muito porosos em seu interior, mas também existem tubérculos mais homogêneos sem distinção de morfologia entre a parte externa e a parte interna. Tubérculos ocos, mostrados na Figura 12.5c são menos comuns, mas também podem ser encontrados aderidos na superfície interna de tubulações. O processo de formação de tubérculos ocos é atribuído à atividade de microrganismos [35,36].

Os compostos inorgânicos depositados na superfície interna de tubulações de ferro fundido ou de aço-carbono usadas para transporte de água potável dependem do grau de aeração da água, da presença de microrganismos e da composição química da água. Águas deficientes de oxigênio dissolvido favorecem a formação de compostos de ferro com grau de oxidação 2+ tais como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeO e FeCO_3 . Na ausência de oxigênio o FeO pode reagir com a água e formar FeOOH e Fe_3O_4 . A presença de oxigênio e/ou de bactérias oxidantes de ferro favorecem a formação de compostos de ferro com grau de oxidação 3+. A goetita é mais estável do que a lepidocrocita e a akaganeita e a maior proporção de FeOOH é da fase goetita. Em água potável contendo oxigênio dissolvido também é comum a formação de Fe_3O_4 , de compostos básicos de ferro, de FeCO_3 e de Fe_2O_3 . Dependendo da composição química da água pode haver também a deposição de minerais que não contêm ferro tais como carbonato de cálcio, gipsita, sílica, albita e microclina, entre outros [35].

Em águas não aeradas ou em condições de anaerobiose embaixo dos tubérculos há também a formação de FeS em presença de bactérias sulfetogênicas (veja na subseção 13.4.2). Normalmente as bactérias sulfetogênicas se desenvolvem em consórcio com outras bactérias anaeróbias de modo que pode haver a formação de outros produtos inorgânicos induzidos pela atividade das bactérias.

Com a era da industrialização a água salobra e a água salina passaram a ser utilizadas em muitas aplicações de engenharia tais como geração de energia nuclear, recuperação secundária de petróleo, extração mineral, produção de sal, etc. A utilização de água salobra/salina em processos industriais ou em operações de engenharia trouxe novos desafios técnicos associados à eficiência e vida útil dos sistemas de engenharia por causa das incrustações inorgânicas e da corrosividade da água. Atualmente, com a indústria de dessalinização é possível reduzir a

salinidade de qualquer água salobra ou salina. Dependendo da finalidade e da aplicação pode-se obter água com diferentes graus de salinidade.

Devido à utilização industrial e doméstica de água com diferentes graus de salinidade, principalmente em países com escassez de água doce, El-Manharawy e Hafez [37] propuseram uma classificação mais detalhada de águas em função da concentração molal de cloreto (Tabela 12.2). A classificação contém quatro grandes classes para os diferentes tipos de águas (doce, salobra, salgada e muito salgada/saturada), subdivididos em vários graus de salinidade.

Tabela 12.2. Classificação de águas baseada na concentração molal de cloreto [37].

Classe: (Concentração de Cl^-)	Tipo/Concentração de Cl^-	Cl^- ($\text{mMol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Classe A: (baixa)	Doce	01 – muito baixa
		02 – baixa
		03 – média
		04 – alta
Classe B: (média)	Salobra	05 – baixa
		06 – média
		07 – alta
Classe C: (alta)	Salgada	08 – baixa
		09 – média
		10 – alta
Classe D: (muito alta)	11 – água do mar	
	12 – água do mar muito salgada	
	13 – sub-salmoura	
	14 – salmoura	

12.2.1. Substâncias presentes na água

A composição química das águas subterrâneas depende da composição química da água que infiltra no solo e de sua evolução química no solo e no subsolo no caso de águas do subsolo. As águas subterrâneas potáveis mais profundas são mais depuradas e menos suscetíveis a contaminações do que as águas menos profundas. De modo geral, os íons mais comumente encontrados nas águas subterrâneas potáveis são Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- e NO_3^- [38-41]. Dependendo da origem da água frequentemente é encontrado também um ou mais ânions de sais minerais de F^- , CO_3^{2-} , SiO_2^- , Br^- e/ou PO_4^{3-} [38-41]. As águas também podem conter uma grande variedade de íons metálicos dissolvidos [41,42]. Normalmente a concentração de íons metálicos de águas subterrâneas fica abaixo do limite máximo estabelecido pela organização mundial da saúde (OMS) para água potável [43].

De acordo com a norma NBR 10664:1989, os sólidos dissolvidos totais são as substâncias sólidas secas obtidas após evaporação da amostra de água que passa por um filtro de abertura (porosidade) de $1,2 \mu\text{m}$, normalmente quantificados em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A massa total seca retida no filtro é a massa de sólidos suspensos totais. A soma dos dois, sólidos dissolvidos mais sólidos suspensos, é igual à massa de sólidos totais por unidade de volume de água.

As águas subterrâneas, mas principalmente as águas da superfície da terra, podem ser contaminadas por poluentes de origem natural e antropogênica. As emissões de poluentes atmosféricos, produtos químicos usados na agricultura e os efluentes industriais, urbanos, domésticos e da atividade pecuária são as principais fontes de poluição antropogênica das águas da superfície da terra. A água das chuvas, além de descarregar os poluentes da atmosfera em solos e águas da superfície da terra, também carrega resíduos e dejetos descartados no solo para a água de rios, lagos, mares, etc. De modo geral, as águas naturais da superfície da terra contêm sólidos dissolvidos, sólidos em suspensão, gases dissolvidos e organismos vivos.

A água do mar aerada é um dos meios aquosos naturais mais corrosivos por causa da grande concentração de sais de haletos. A Tabela 12.3 apresenta a composição química média dos sais inorgânicos presentes na água do mar de acordo com a norma ASTM D 1141 - 08. A concentração total média de sais dissolvidos é de aproximadamente $36 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo que aproximadamente $32 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ são sais de cloreto. A salinidade do interior da água marinha varia entre 3,3% e 3,8% em massa [44]. A concentração salina da água do mar depende do tipo de mar, do clima, dos poluentes, da profundidade e principalmente dos locais onde há diluição provocada pela água doce que desemboca no mar e pelo derretimento de gelo/geleiras.

Tabela 12.3. Composição química média de compostos inorgânicos de água do mar sintética de acordo com a norma ASTM D 1141. Traços com concentração inferior a $4,9 \times 10^{-7} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ não foram incluídos.

Composto	Concentração ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,20
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003
Ba(NO ₃) ₂	0,0000994
Mn(NO ₂) ₂	0,0000340
Cu(NO ₃) ₂	0,0000308
Zn(NO ₃) ₂	0,0000096
Pb(NO ₃) ₂	0,0000066
AgNO ₃	0,00000049

Fonte: ASTM D 1141 - 08. Reproduzida com a permissão da ASTM, "Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water, copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428. A copy of the complete standard may be obtained from ASTM International, www.astm.org."

12.2.2. Dureza da água

A dureza total da água está relacionada essencialmente com a concentração total de íons de cálcio (Ca^{2+}) e de magnésio (Mg^{2+}), expressa em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3 . A água é dita mole ou dura para baixas ou altas concentrações de CaCO_3 , respectivamente. A dureza da água é um parâmetro importante para avaliar a possibilidade de deposição de compostos de cálcio/magnésio na superfície de materiais, normalmente na forma de carbonato de cálcio podendo conter magnésio em solução sólida, pois o carbonato de cálcio é termodinamicamente mais estável do que o carbonato de magnésio [2]. A precipitação de carbonato de cálcio também depende do pH, da alcalinidade, da temperatura e da atividade de outros íons dissolvidos além de cálcio e magnésio. A deposição de compostos inorgânicos interfere na vida útil e na eficiência de sistemas de engenharia. Quando a deposição é homogênea e aderente ela aumenta a resistência à corrosão. Por outro lado, a deposição provoca perda de pressão da água de tubulações e perda de eficiência de trocadores de calor.

Langelier foi um dos pioneiros a estudar a formação de incrustações de carbonato de cálcio e propôs, em 1936, uma equação empírica para prever a precipitação de carbonato de cálcio na superfície de materiais metálicos em contato com a água, conhecida como índice de saturação de Langelier (ISL) [45]. Esse índice utiliza o pH da água e o pH calculado de saturação da água em CaCO_3 como indicadores da tendência de formação de carbonato de cálcio na superfície de substratos metálicos. O ISL é definido como:

$$\text{ISL} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (12.16)$$

onde pH é o valor experimental do pH da água e pH_s é o valor previsto do pH de saturação da água em CaCO_3 , calculado por meio da expressão:

$$\text{pH}_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (12.17)$$

$$A = \frac{[\log_{10}(\text{SDT}) - 1]}{10} \quad (12.18)$$

$$B = -13,12 \times \log_{10}(T) + 34,55 \quad (12.19)$$

$$C = \log_{10}(\text{Ca}^{2+}) - 0,4 \quad (12.20)$$

$$D = \log_{10}(\text{alcalinidade total}) \quad (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ de } \text{CaCO}_3) \quad (12.21)$$

na qual SDT é a massa de sólidos dissolvidos totais por unidade de volume de água, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, T é a temperatura, em K ($^{\circ}\text{C} + 273,15$), e Ca^{2+} é a dureza da água em cálcio, expressa em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3 .

Um valor negativo de ISL indica que a precipitação de carbonato de cálcio é improvável, e um valor positivo indica provável precipitação de carbonato de cálcio. Quanto maior (mais positivo) o ISL, maior a tendência de precipitação de carbonato de cálcio.

Mais tarde, outros pesquisadores sugeriram modificações da equação de Langelier na

tentativa de melhorar a precisão da equação empírica, baseados em seus próprios estudos. Os mais tradicionais são os índices de Ryznar e de Puckorius, além do ISL. Assim como no ISL, o índice de estabilidade de Ryznar (IER) está baseado na relação entre o valor do pH da água e o valor previsto do pH de saturação da água em CaCO_3 (pH_s). Os parâmetros são os mesmos da equação de Langelier, mas o índice de estabilidade de Ryznar é calculado de acordo com a seguinte equação [46]:

$$\text{IER} = 2(\text{pH}_s) - \text{pH} \quad (12.22)$$

Para valores de IER inferiores a 6 significa que as condições físico-químicas da água são favoráveis para precipitação de carbonato de cálcio e para valores de IER superiores a 7 significa que as condições físico-químicas da água são desfavoráveis para precipitação de carbonato de cálcio. Quanto menor o IER, maior a tendência de precipitação, ou quanto maior o IER, menor a tendência de precipitação de carbonato de cálcio para valores de IER abaixo de 6 ou acima de 7, respectivamente.

Para a avaliação de incrustações em sistemas de resfriamento de água o índice de Puckorius (IP) demonstrou ser mais apropriado do que o ISL e o IER. O IP é calculado e interpretado de maneira similar ao IER. O pH_s é o mesmo dos índices de Langelier e de Ryznar (Equação 12.17), mas utiliza um pH de equilíbrio calculado (pH_{eq}) ao invés do pH da água usado no ISL e no IER [47]:

$$\text{IP} = 2(\text{pH}_s) - \text{pH}_{\text{eq}} \quad (12.23)$$

$$\text{pH}_{\text{eq}} = 1,465 \times \log_{10}(\text{alcalinidade}) + 4,54 \quad (12.24)$$

na qual: alcalinidade = [alcalinidade total] ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de CaCO_3)

Embora esses índices possam ser de utilidade prática, eles avaliam basicamente a possibilidade de incrustações de carbonato de cálcio. Com o desenvolvimento de programas de computador, é possível fazer um estudo teórico mais detalhado para prever a formação de incrustações baseados nos parâmetros físico-químicos da água. Com esses programas de computador é possível fazer um prognóstico da formação de complexos e da precipitação de qualquer composto isento de ferro além do carbonato de cálcio, tais como fluoreto de cálcio, fosfato de cálcio, gipsita, sílica, silicato de cálcio e silicato de magnésio [48].

12.2.3. Corrosividade de águas naturais

A corrosividade da água pode ser definida como sendo a capacidade que a água tem de causar corrosão em um determinado material. Portanto, a corrosividade da água depende do material e da água. A corrosividade das águas naturais depende principalmente da dissolução de oxigênio, da temperatura, do pH, da dissolução de substâncias ácidas, dos sais dissolvidos, da dureza da água (ou substâncias incrustantes), dos particulados em suspensão, da presença de microrganismos e do fluxo ou movimento natural da água.

12.2.3.1. Influência do oxigênio dissolvido, pH e temperatura

A Figura 12.7 ilustra em forma esquemática o comportamento à corrosão do aço-carbono em água potável aerada em função do pH. Na faixa de pH entre 4 e 10 a taxa de corrosão do aço-carbono é constante e depende da reação de redução do oxigênio dissolvido (Reação 2.10/2.11). Para valores de pH abaixo de 4 a taxa de corrosão aumenta por causa da despolarização catódica por hidrogênio (desprendimento de hidrogênio), e acima de 10 a taxa de corrosão diminui por causa da formação de produtos de corrosão na superfície do aço-carbono [2,49]. Portanto, a Figura 12.7 permite concluir que em águas naturais aeradas com pH acima de aproximadamente 4 a reação de redução é do oxigênio dissolvido.

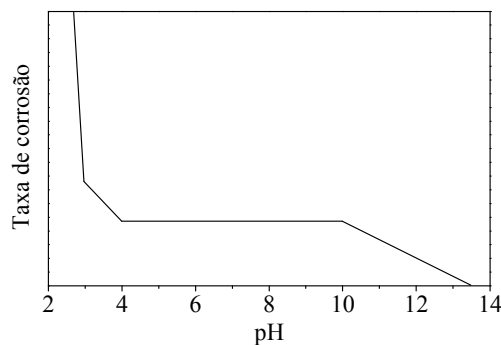


Figura 12.7. Comportamento à corrosão do aço-carbono em água potável aerada em função do pH. Gráfico modificado da referência [2].

De modo geral, o pH das águas naturais fica dentro do intervalo de 4/4,5 a 8,5/9. Muito raramente a água é encontrada fora desse intervalo de pH. Nessa faixa de pH a taxa de corrosão dos materiais metálicos de construção em águas naturais aeradas depende do transporte de massa do oxigênio dissolvido ou das propriedades dielétricas dos filmes de produtos de corrosão.

Quando a cinética de corrosão é controlada pelo transporte de massa do oxigênio dissolvido, a taxa de corrosão independe do pH para temperatura constante e concentração de oxigênio dissolvido constante. Tendo em vista que a difusão e a cinética da reação de redução do oxigênio dissolvido dependem da temperatura e da concentração de oxigênio dissolvido, a taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração de oxigênio dissolvido e/ou com o aumento da temperatura até uma determinada temperatura à pressão constante. As Figuras 12.8 e 12.9 mostram que, dependendo da temperatura e/ou da concentração de oxigênio dissolvido, a corrente catódica de redução do oxigênio pode aumentar ou diminuir.

A Figura 12.8 mostra a influência da temperatura e da concentração de oxigênio dissolvido na taxa de corrosão do aço-carbono em água potável com pH próximo do neutro. Nesse pH a cinética de corrosão do aço-carbono em água aerada é controlada pelo transporte de massa do oxigênio dissolvido. Portanto, a taxa de corrosão do aço-carbono aumenta com o aumento da concentração de oxigênio dissolvido à temperatura constante, ou com o aumento da temperatura para concentração de oxigênio dissolvido constante, por causa da despolarização catódica.

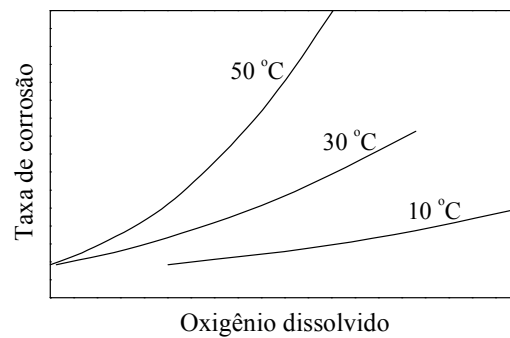


Figura 12.8. Influência da concentração de oxigênio dissolvido e da temperatura na taxa de corrosão do aço-carbono em água potável com pH próximo do neutro. Gráfico modificado da referência [2].

Quando a corrente de corrosão é controlada pela reação de redução do oxigênio dissolvido, a taxa de corrosão diminui a partir de uma determinada temperatura em sistemas abertos por causa da diminuição da solubilidade do oxigênio dissolvido com o aumento da temperatura à pressão constante. A Figura 12.9 mostra a taxa de corrosão do aço-carbono em função da temperatura da água, inicialmente aerada, em um sistema aberto comparado com um sistema fechado. No sistema aberto a taxa de corrosão começa a diminuir perto de 80 °C por causa da diminuição da concentração de oxigênio dissolvido com o aumento da temperatura. Acima de 80 °C a concentração de oxigênio e, conseqüentemente, a taxa de corrosão diminuem bruscamente por causa da deaeração provocada pelo aumento da temperatura [2,50]. No sistema fechado a pressão aumenta com o aumento da temperatura, inibindo a deaeração, e a taxa de corrosão aumenta mesmo acima de 100 °C.

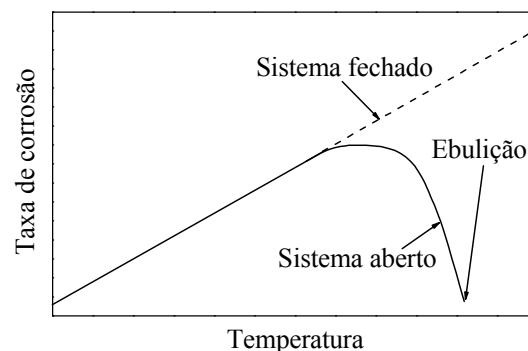


Figura 12.9. Influência da temperatura na taxa de corrosão do aço-carbono imerso em água potável, inicialmente aerada, em um sistema aberto e em um sistema fechado. Gráfico modificado da referência [2].

De modo geral, o aumento da temperatura pode aumentar a taxa de corrosão devido à ação despolarizante (aumento da difusão, da transferência de cargas, da condutividade elétrica do eletrólito), ou pode diminuir a taxa de corrosão por causa da diminuição da solubilidade do oxigênio com o aumento da temperatura (ação polarizante). Além disso, a temperatura tem

influência na solubilidade de espécies iônicas e, conseqüentemente, na precipitação de compostos inorgânicos.

O efeito da aeração na corrosão também pode ser observado na corrosão de materiais parcialmente imersos na água. Em águas estagnadas a corrosão do aço-carbono é maior logo abaixo da linha da água por causa da aeração diferencial. Na linha da água e imediações (área catódica) a cinética da reação catódica é maior por causa da maior concentração de oxigênio dissolvido, o que proporciona uma maior oxidação de metal logo abaixo onde a concentração de oxigênio dissolvido é menor (área anódica). Na água do mar a corrosão de estacas de aço-carbono ou de aço baixa liga parcialmente imersas é maior em torno da linha média do nível da maré baixa ou em torno da linha média do nível da maré alta, ou logo abaixo ou logo acima dessas linhas, respectivamente [51], dependendo do local e das condições do mar. Já para corpos de prova pequenos, de aço-carbono ou de aço baixa liga, sem contato físico e elétrico entre eles, dispostos enfileirados na vertical entre a parte emersa e a parte imersa do mar, a corrosão é maior nos corpos de prova que se encontram em torno do nível médio entre o nível da maré alta e o nível da maré baixa [51,52].

A diferença fundamental entre água doce e água do mar aeradas é que em água doce determinados materiais de construção podem se passivar e permanecer passivados dependendo da concentração de cloreto. Na água do mar os haletos presentes, principalmente cloreto, atacam as camadas passivas e os materiais de construção tais como aços inoxidáveis, aços galvanizados, alumínio, cobre e ligas à base de alumínio ou de cobre, passiváveis em água doce, perdem a passivação na água do mar.

Em 2003 Melchers propôs um modelo de corrosão para os aços-carbono e os aços baixa liga em água do mar [53] e em 2006 estendeu o modelo para água doce e água salobra [54]. O modelo de corrosão é válido para água natural aerada com pH entre aproximadamente 4 e 10 (veja na Figura 12.7). O modelo de perda de massa por unidade de área (ou de perda dimensional) com o tempo de exposição está apresentado na Figura 12.10 [53-55].

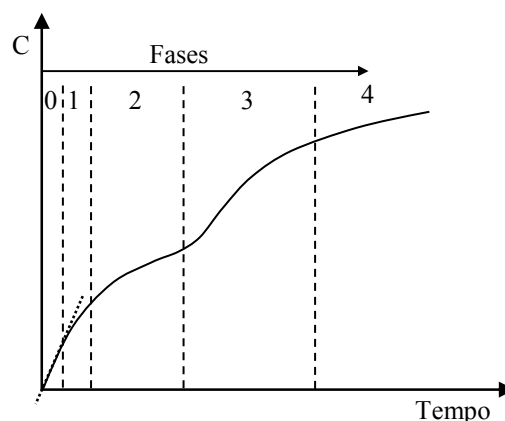


Figura 12.10. Gráfico ilustrativo de perda de massa por unidade de área ou de perda dimensional (C) em função do tempo de exposição de aços-carbono ou de aços baixa liga em águas naturais aeradas de acordo com o modelo proposto por Melchers [53-55].

De acordo com Melchers, o modelo proposto (Figura 12.10) é constituído por quatro ou

cinco fases (estágios) dependendo do aço [53-55]:

Fase 0 – corresponde a um curto período de tempo (dias) durante o qual a cinética de corrosão é controlada pela velocidade de transferência de cargas na interface aço/água. Nesse período a superfície é invadida por organismos sésseis e a perda dimensional ou de massa por unidade de área é considerada linear com o tempo.

Fase 1 – é o período durante o qual a cinética de corrosão é controlada pela difusão do oxigênio na camada de difusão de Nernst (veja na subseção 4.2.2). Os produtos de corrosão que se formam na superfície metálica são insuficientes em espessura e muito permeáveis para limitar a difusão do oxigênio.

Fase 2 – a taxa de corrosão diminui com o tempo devido à deposição de produtos de corrosão, eventualmente associada com a precipitação de um ou mais minerais, tal como carbonato de cálcio, por exemplo, dependendo das condições físico-químicas da água. Nesta fase, a cinética de corrosão é controlada pelo transporte de oxigênio através da camada porosa de compostos inorgânicos depositados e, eventualmente, de biodepósitos. A camada porosa cresce em espessura com o tempo.

Fase 3 – a aceleração da perda de massa por unidade de área (ou da perda dimensional) do aço no início da fase 3 está relacionada com um aumento da corrente catódica devido à formação de pites em inclusões de sulfetos metálicos. Tem sido associada com o desprendimento de hidrogênio em pites formados nas inclusões de sulfetos metálicos presentes no aço, com ou sem a contribuição de bactérias redutoras de sulfato [55]. Nos casos em que não há essa aceleração da corrosão, a curva de perda de massa por unidade de área (ou de perda dimensional) segue a tendência da curva da fase 2, representada pelo final da fase 3. Portanto, para os aços que não apresentam essa aceleração da corrosão, a curva da Figura 12.10 apresenta quatro fases (fases 0, 1, 2 e 4).

Fase 4 – a perda de massa por unidade de área (ou a perda dimensional) em função do tempo é modelizada como sendo linear após um longo tempo de exposição.

12.2.3.2. Presença de CO₂ em águas não aeradas

A presença de dióxido de carbono em águas do subsolo é uma das principais causas de corrosão em aços usados na exploração comercial de águas geotérmicas e extração de petróleo e gás natural do subsolo. A corrosividade das águas geotérmicas e das águas de jazidas de petróleo e gás natural para esses aços está diretamente relacionada com a presença de dióxido de carbono, ácidos orgânicos, sulfeto de hidrogênio e salinidade da água.

Quando o dióxido de carbono se dissolve na água ($\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$), parte dele se transforma em ácido carbônico (Reação 12.25). Em seguida, ocorre a ionização do ácido carbônico de acordo com a seguinte dinâmica de equilíbrio químico [56]:



A Figura 12.11 mostra o diagrama de distribuição de espécies do sistema carbonato (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) em função do pH da água à temperatura de 25 °C, calculado para valores de constantes de equilíbrio (K) de $1,7 \times 10^{-3}$ ($K_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{CO}_3}$), $10^{-6,35}$ ($K_{\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-}$) e $10^{-10,33}$ ($K_{\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}}$) de acordo com as Reações 12.25, 12.26 e 12.27, respectivamente [56]. O diagrama foi calculado para atividade máxima de 10^{-2} M. Para pH inferior a 6,3 o ácido carbônico é a espécie predominante, enquanto que para pH acima de 6,3 e inferior a 10,3 a espécie de maior concentração é o bicarbonato, e para pH acima de 10,3 a espécie majoritária é o carbonato.

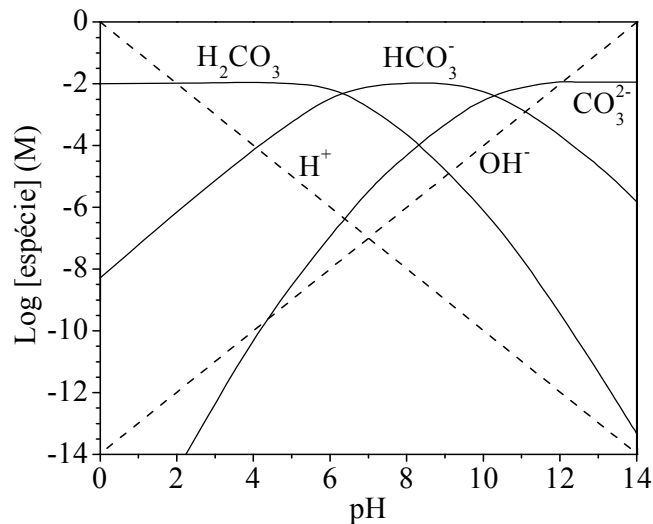
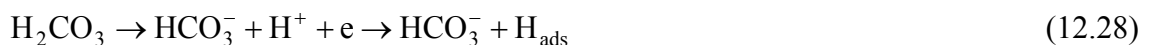


Figura 12.11. Diagrama de distribuição de espécies do sistema carbonato em função do pH da água à temperatura de 25 °C [56].

As Reações 12.26 e 12.27 mostram que, na ausência de outras espécies oxidantes dissolvidas na água, a corrente catódica de corrosão é da reação de redução do hidrogênio proveniente do ácido carbônico e do bicarbonato:



Deve-se perceber que o hidrogênio atômico adsorvido (ads), da reação de redução do hidrogênio catiônico, se combina, em seguida, com outro hidrogênio atômico adsorvido para formar gás de hidrogênio (Reação 12.30), mas também pode se dissolver no material (abs) e

provocar a fragilização por hidrogênio (Equação 12.31). Em presença de tensões pode haver a corrosão sob tensão induzida por hidrogênio (veja na subseção 10.1.5).



O mecanismo de corrosão proposto para os aços-carbono ou aços baixa liga em águas doces geotérmicas isentas de H_2S consiste, inicialmente, na oxidação do ferro e formação de hidróxido de ferro insolúvel [57,58]:



A siderita ($FeCO_3$) se forma em seguida, pela reação do ácido carbônico com o hidróxido de ferro [57-60]:



Além do hidróxido de ferro existe também a possibilidade da formação de outros produtos de corrosão de ferro por meio das seguintes reações [57,58]:



Em águas salobras ou salinas uma fração, ou maior fração da fase $FeOOH$, formada na Reação 12.35, é da fase akaganeita (β - $FeOOH$) por causa da presença de cloreto que favorece a formação desta fase [58].

A proporção e características físicas dos produtos de corrosão formados sobre os aços em águas do subsolo isentas de H_2S , mas contendo espécies do sistema carbonato, dependem de vários fatores, principalmente da concentração de CO_2 dissolvido, da composição química dos aços e das condições físico-químicas da água. Esses fatores são determinantes no tipo e na taxa de corrosão dos aços.

Concentração de CO_2 dissolvido – a proporção de siderita formada sobre aços-carbono ou aços baixa liga aumenta com o aumento da concentração de CO_2 dissolvido. A corrente catódica tende a aumentar com o aumento da concentração de CO_2 dissolvido por causa da maior disponibilidade de hidrogênio catiônico na água (Reações 12.28/12.29). Contudo, tendo em vista que a dissolução de CO_2 também interfere nos produtos de corrosão dos aços-carbono ou dos aços baixa liga, a taxa de corrosão desses aços depende da espessura e das características físicas

do filme de produtos de corrosão depositados sobre cada aço.

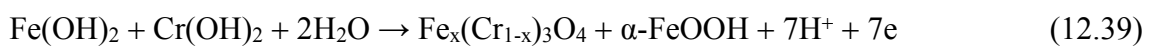
Estudos em laboratório com água sintética de jazida de petróleo (composição em g·L⁻¹: 82,4 NaCl + 1,3 CaCl₂ + 12,6 MgCl₂·6H₂O + 1,1 NaHCO₃ + 2,6 Na₂SO₄ (pH = 5,18)), saturada com CO₂, mostraram que os produtos de corrosão formados sobre o aço API N80 são constituídos essencialmente por siderita 120 horas após a imersão na água sintética a 90 °C [59]. O aço API N80 é um dos mais usados em tubulações de poços de petróleo e é composto por Fe, 0,42% C, 0,24% Si, 1,55% Mn, 0,012% P, 0,004% S, 0,051% Cr, 0,18% Mo, 0,005% Ni, 0,01% Ti e 0,06% Cu (% massa) [59].

Composição química dos aços – a corrosão também depende da microestrutura e da composição química dos materiais. Os processos mecânicos ou termomecânicos afetam a estrutura final dos aços e, conseqüentemente, a corrosão. A seleção dos aços é feita prioritariamente em função da resistência à corrosão, resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade. Aços baixa liga com diferentes concentrações em cromo são usados em tubulações de águas geotérmicas, de petróleo ou gás natural. Esses aços apresentam maior resistência à corrosão do que os aços-carbono. Estudos realizados em uma estação de monitoramento de corrosão em uma central de água doce geotérmica na Polônia revelaram que a taxa de corrosão diminui exponencialmente com o aumento da concentração de cromo em aços contendo entre 0,013% e 17,82% de cromo (% em massa) e baixa concentração total de outros elementos de liga. Os estudos foram realizados em água geotérmica com temperatura de 60 °C, pressão de 23 bar e velocidade de fluxo da água de 3 m·s⁻¹ a 4 m·s⁻¹ [57]. A análise química dos gases presentes na água geotérmica revelou que eles eram compostos por 51,1% de N₂, 25,5% de CO₂, 23,2% de CH₄, 0,1% de He, 0,1% de outros gases de hidrocarbonetos e 0,02% de H₂S (% em volume) [57].

Para aços baixa liga com 1% em massa de cromo ocorre a formação de espinélio do tipo magnetita, contendo cromo, na interface dos produtos de corrosão com o aço. Para aços com 13% em massa de cromo e baixa concentração total de outros elementos de liga, a formação dos principais produtos de corrosão insolúveis em água geotérmica doce a 60 °C pode ser dividida em duas etapas. No início ocorre a formação de hidróxido de ferro e de hidróxido de cromo [58]:



Em seguida, tem-se a formação de espinélio e de goetita (α -FeOOH), pela reação entre o hidróxido de ferro e o hidróxido de cromo (Reação 12.39), e a formação de siderita, pela reação entre o ácido carbônico e o hidróxido de ferro (Reação 12.40) [58].



O silício, o níquel, o molibdênio e o titânio são outros elementos químicos importantes, pois eles aumentam a resistência à corrosão dos aços, principalmente em presença de cloreto. O molibdênio é reputado por aumentar a resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis.

Temperatura da água – a taxa de corrosão de aços-carbono ou de aços baixa liga em águas do subsolo, saturadas com CO₂ e sem H₂S dissolvido, aumenta com o aumento da temperatura até aproximadamente 60 °C [58,59]. Acima de 60 °C-80 °C a taxa de corrosão diminui [58,59]. Portanto, existe uma faixa de temperaturas críticas onde a taxa de corrosão é maior.

pH da água – a taxa de corrosão de aços-carbono ou de aços baixa liga tende a diminuir com o aumento do pH por causa da diminuição da solubilidade dos produtos de corrosão. O aumento do pH também favorece a formação de carbonato de cálcio em águas contendo CO₂ dissolvido. Por outro lado, a diminuição do pH aumenta a solubilidade dos compostos depositados podendo dissolver todos ou parte deles dependendo do pH e da natureza química dos compostos depositados.

Contaminações de oxigênio – as águas subterrâneas isentas de oxigênio podem ser contaminadas com oxigênio do ar da troposfera durante as operações de engenharia. O oxigênio dissolvido na água interfere nos mecanismos e produtos de corrosão de aços-carbono e de aços baixa liga. O oxigênio aumenta a corrente catódica devido à reação de redução do oxigênio e favorece a formação de hidróxidos de ferro e de oxi-hidróxido de ferro de acordo com as Reações 11.42, 11.43 e 11.46. A estabilidade da siderita diminui com a dissolução de oxigênio na água para um mesmo valor de pH, aumentando a proporção de hidróxidos de ferro [61].

Ácidos orgânicos – a presença de ácidos orgânicos em poços de petróleo e de gás natural aumenta a corrosividade do meio aquoso para o aço. Vários ácidos orgânicos podem ser encontrados em jazidas de petróleo e de gás natural, os quais afetam os aços usados nos sistemas de extração, transporte e armazenamento da matéria prima assim como os equipamentos das unidades de processamento de gás natural e das refinarias de petróleo. Esses ácidos orgânicos são representados pela fórmula geral RCOOH, onde R corresponde a um hidrocarboneto da cadeia orgânica [59]. De modo geral, a corrosividade dos ácidos carboxílicos aumenta com a diminuição do número de átomos de carbono da cadeia: C₄H₉COOH < C₃H₇COOH < C₂H₅COOH < CH₃COOH < HCOOH [62]. O ácido acético (CH₃COOH, abreviado para HAc) é o mais abundante dentre os ácidos carboxílicos encontrados em poços de petróleo [63].

O ácido acético dissolvido aumenta a corrente catódica devido à reação de redução adicional dos cátions de hidrogênio gerados pela sua ionização na água [59].



A siderita formada sobre aços-carbono ou aços baixa liga é influenciada pela dissolução de ácido acético. A dissolução de ácido acético aumenta a solubilidade da siderita sem alterar significativamente o pH do meio por causa da formação de bicarbonato conforme mostram as

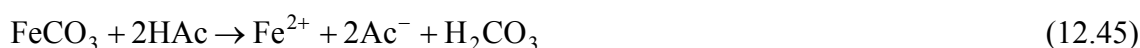
Reações 12.42 e 12.43. Assim, o ácido acético degrada o filme de siderita, favorecendo a corrosão do aço.



Em presença de ácido acético o bicarbonato da Reação 12.43 é transformado em ácido carbônico:



O mecanismo de dissolução da siderita com formação de ácido carbônico, apresentado nas Reações 12.42 a 12.44, pode ser representado pela Reação geral 12.45, que é igual à soma das Reações 12.42 a 12.44 [59]:



A dissolução de ácido acético no meio aquoso afeta a estabilidade de qualquer produto de corrosão formado sobre os aços-carbono ou aços baixa liga, independentemente da presença ou não de siderita. Para o caso do hidróxido ferroso, por exemplo, sua dissolução ocorre por meio da seguinte reação:



Também foi demonstrado que o ácido acético favorece a corrosão localizada na forma de pites nos aços [59,64]. De modo geral, os ácidos orgânicos favorecem a corrosão generalizada ou localizada de materiais em águas aeradas ou não aeradas, independentemente de sua origem.

12.2.3.3. Presença de H₂S em águas não aeradas

Na natureza o sulfeto de hidrogênio (H₂S) é proveniente principalmente da atividade bacteriana (veja na subseção 13.2.1), da decomposição de minerais sulfurados ou da rocha contendo hidrocarbonetos com enxofre em sua composição, e/ou do craqueamento de matéria orgânica contendo enxofre. A indústria de gás natural e de petróleo é uma das mais afetadas pela presença de H₂S na matéria prima e pela sua geração durante o processamento do petróleo contendo enxofre.

O sulfeto de hidrogênio é solúvel em água e sua ionização ocorre para pH acima de aproximadamente 4,5 (Reação 13.5), conforme mostra a Figura 13.1. Os cátions de hidrogênio provenientes da ionização do H₂S aumentam a solubilidade dos produtos de corrosão depositados e aumentam ou viabilizam a reação catódica de corrosão em águas não aeradas.

Em águas isentas de oxigênio o sulfeto de hidrogênio dissolvido no meio aquoso (aq) ataca a ferrugem formada sobre aços-carbono e aços baixa liga e forma sulfetos de ferro. O ataque pode ser representado simplificadaamente pela Reação 12.47, onde o hidróxido de ferro representa os compostos da ferrugem (veja na subseção 11.5.1).



Esse tipo de ataque ocorre nos aços usados em oleodutos e terminais de petróleo onde o sulfeto de hidrogênio dissolvido na água emulsionada ataca os aços. Na ausência de oxigênio dissolvido forma-se uma camada de FeS/FeS_{1-x} e em presença de contaminações de oxigênio também ocorre a formação de outros compostos de sulfeto de ferro.

O sulfeto de hidrogênio presente na atmosfera gasosa em jazidas de petróleo e de gás natural ou em fontes de águas geotérmicas também ataca os aços usados nessas operações de engenharia. Em presença de umidade o sulfeto de hidrogênio adsorvido na superfície do aço diminui o pH da água depositada e ataca os aços.

De modo geral, a corrosão de aços pelo sulfeto de hidrogênio pode ser representada simplificadaamente pela seguinte reação global:



A corrosão do aço pelo sulfeto de hidrogênio gera a formação de hidrogênio atômico na superfície metálica. O hidrogênio atômico pode penetrar no aço ou se combinar com outro hidrogênio atômico e formar gás de hidrogênio. Portanto, o H₂S também pode provocar a fragilização e a corrosão sob tensão induzida por hidrogênio de materiais, em particular dos aços usados na indústria de petróleo e gás natural e na indústria de águas geotérmicas.

12.2.3.4. Presença de CO₂ e de H₂S em águas não aeradas

Os produtos de corrosão de aços baixa liga em águas subterrâneas contendo CO₂ e H₂S dissolvidos são constituídos basicamente por hidróxidos, carbonatos e sulfetos metálicos para baixas concentrações de H₂S dissolvido. O mecanismo de corrosão é basicamente o mesmo daquele em água com CO₂ dissolvido, incluindo também a formação de pequenas proporções de sulfeto de ferro. Incrustações de carbonato e/ou de outros compostos inorgânicos também podem fazer parte do filme depositado, dependendo das condições físico-químicas da água.

Assim como ocorre com o aumento da concentração de CO₂ dissolvido, maiores concentrações de H₂S dissolvido na água também tendem a reduzir a proporção dos hidróxidos metálicos. A partir de uma determinada concentração de CO₂ e de H₂S dissolvidos os produtos de corrosão são constituídos essencialmente por carbonato de ferro e sulfeto de ferro. Concentrações significativas e mais elevadas de H₂S do que CO₂ na água tem como resultado a formação majoritária de sulfeto de ferro e minoritária de carbonato de ferro.

As análises físico-químicas da água permitem calcular o diagrama de Pourbaix de um

sistema de interesse material metálico-água. Com esse diagrama e com as medidas experimentais de potencial de corrosão é possível prever os produtos de corrosão que podem se formar no material de interesse. A Figura 12.12a mostra um exemplo de diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-água termal a 80 °C, calculado para água com Cl^- 0,013 M, HCO_3^- 0,007 M e HS^- 0,0002 M, considerando atividade de 10^{-6} M para outras espécies dissolvidas [57]. De acordo com o diagrama, a região de estabilidade dos óxidos de ferro é muito pequena nessas condições. Os produtos de corrosão insolúveis que podem se formar são basicamente os sulfetos de ferro e o carbonato de ferro.

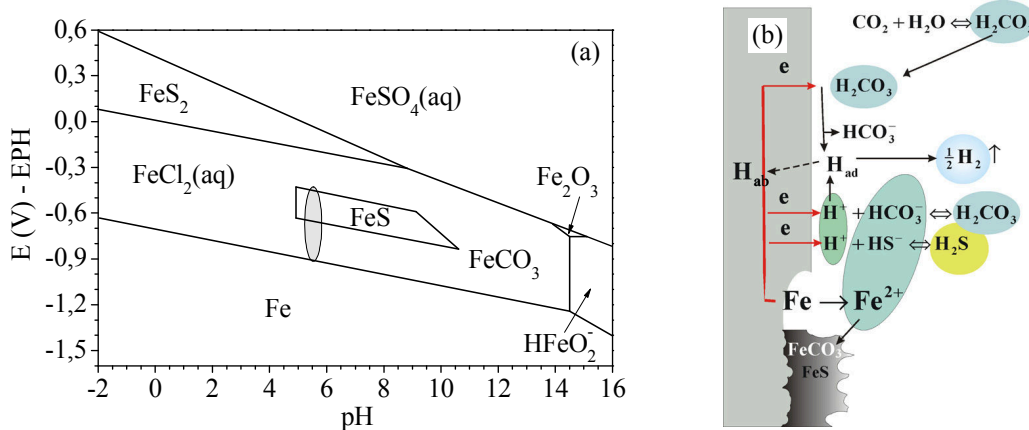
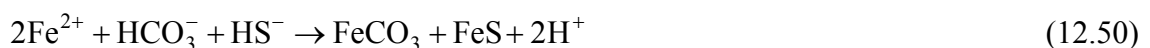


Figura 12.12. Diagrama potencial (E) versus pH para o sistema Fe-água termal, calculado para 80 °C, Cl^- 0,013 M, HCO_3^- 0,007 M, HS^- 0,0002 M e atividade de 10^{-6} M para outras espécies dissolvidas (a). Mecanismo de corrosão do ferro (ou aço-carbono) com formação de produtos de corrosão insolúveis de carbonato de ferro e de monossulfeto de ferro (b) [57]. EPH = eletrodo padrão de hidrogênio.

Para potenciais inferiores a $-0,3$ V e pH entre 5 e 10,5 os produtos de corrosão insolúveis são constituídos por carbonato de ferro ou carbonato de ferro e monossulfeto de ferro (FeS), dependendo do potencial elétrico do material. A elipse sombreada no diagrama potencial (E) versus pH da Figura 12.12a (pH entre 5 e 6 aproximadamente) permite mostrar as duas situações: formação de FeCO_3 ou de $\text{FeCO}_3 + \text{FeS}$. Para potenciais entre aproximadamente $-0,90$ V e $-0,65$ V ocorre somente a precipitação de carbonato de ferro (siderita):



Para potenciais entre aproximadamente $-0,65$ V e $-0,45$ V há a precipitação de carbonato de ferro e de monossulfeto de ferro [57]:



A Figura 12.12b mostra o mecanismo de corrosão do ferro (ou aço-carbono) para as condições de potencial e pH onde há precipitação de carbonato de ferro e de monossulfeto de ferro (Reação 12.50). De acordo com o diagrama de Pourbaix da Figura 12.12a, a formação desses dois compostos insolúveis ocorre quando o potencial e o pH se situam dentro da região de estabilidade do FeS.

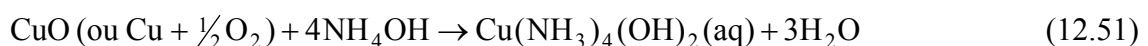
O diagrama de Pourbaix da Figura 12.12a mostra que o CO₂ e o H₂S dissolvidos em água não aerada causam mudanças significativas nos mecanismos de corrosão do ferro (ou do aço-carbono). Eles inibem a formação de óxidos/hidróxidos de ferro e levam à formação de carbonato de ferro e/ou de sulfeto de ferro em aços-carbono ou aços baixa liga, dependendo de suas concentrações em águas não aeradas tais como aquelas de fontes geotérmicas ou de poços de extração de petróleo e gás natural [57].

Medidas experimentais do potencial de corrosão de aços baixa liga em água geotérmica saturada com CO₂ (pH entre 5 e 5,5), em condições similares à água do sistema do diagrama *E versus* pH da Figura 12.12a, revelaram valores em torno de -0,55 V com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) [57]. Para esses valores de potencial e pH da água geotérmica (pH entre 5 e 5,5) os produtos de corrosão previstos para os aços-carbono correspondem àqueles da Figura 12.12b. Águas do subsolo contendo CO₂ e H₂S dissolvidos com concentrações significativas de cálcio favorecem a precipitação de carbonato de cálcio em detrimento de carbonato de ferro nos aços-carbono ou aços baixa liga [65].

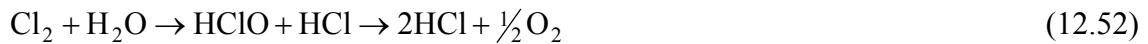
A suscetibilidade à fragilização por hidrogênio de aços em águas isentas de oxigênio, mas contendo substâncias ácidas dissolvidas tais como CO₂, H₂S e ácidos orgânicos, pode ser verificada por meio de metalografia e/ou ensaios mecânicos tais como dureza, ensaio de tração e/ou de tenacidade à fratura antes e após ensaios de imersão em solução saturada com CO₂ e/ou H₂S, podendo conter também ácido orgânico. A norma NACE TM0284 prescreve metodologias para ensaios de imersão e avaliação da fragilização por hidrogênio em soluções aquosas, com ou sem ácido acético, saturadas com H₂S. A solução aquosa A normalizada é composta por NaCl 5% e CH₃COOH 0,5% (% em massa), e a solução B é água do mar sintética.

12.2.3.5. Influência de outros gases

A amônia (NH₃) é um gás que pode se dissolver em águas naturais por causa da decomposição biológica de matéria contendo nitrogênio. A amônia também pode se formar pela degradação térmica de compostos contendo nitrogênio adicionados em sistemas de aquecimento de água para reduzir a oxidação do ferro [66]. Embora o efeito corrosivo da amônia nas ligas à base de ferro é mínimo, para o cobre e ligas de cobre ela é corrosiva em meios aquosos ou úmidos aerados. A amônia forma hidróxido de amônio em meio aquoso, que ataca o cobre e suas ligas (Reação 12.51) [66]. Esses materiais são muito suscetíveis à corrosão, principalmente à corrosão sob tensão, em presença de amônia.



O cloro gasoso (Cl_2) tem sido usado para controle biológico de microrganismos na água. Quando dissolvido na água se transforma em ácido hipocloroso (HClO) e em ácido clorídrico (HCl), diminuindo o pH do meio. O ácido hipocloroso é instável e se transforma rapidamente em HCl e O_2 [66]:



Além de diminuir o pH, os íons cloreto provenientes da Reação 12.52 podem interferir na resistência à corrosão dos materiais de construção, particularmente de materiais passivados que podem sofrer corrosão localizada.

Poluentes gasosos lançados na atmosfera tais como NO_x , CO_2 e SO_2 têm por efeito diminuir o pH da água. Contudo, diferentemente da corrosão atmosférica, o impacto das substâncias ácidas atmosféricas nas águas naturais da superfície e abaixo da superfície da terra é reduzido por causa do efeito de diluição e/ou efeito tamponante da água/solo.

12.2.3.6. Influência dos sais dissolvidos

De modo geral, a dissolução de sais na água melhora as condições eletroquímicas do meio aquoso e da interface material/meio por causa da influência dos sais na condutividade elétrica da água. Os sais que não reagem com as espécies do meio e nem com o material metálico atuam como sais de eletrólito suporte (ou de suporte), mas não interferem necessariamente na taxa de corrosão, dependendo do fenômeno limitante da cinética de corrosão. Quando os cátions ou ânions do sal reagem com espécies do meio ou interagem com o material metálico, eles podem influenciar significativamente na corrosão ou proteção do material, dependendo do material, do tipo de sal e de sua concentração no meio aquoso.

Quando os ânions do sal são agressivos eles podem favorecer ou provocar corrosão generalizada ou localizada, e quando os ânions do sal são inibidores eles podem retardar ou reduzir o ataque corrosivo, ou proteger o material contra a corrosão. Os sais oxidantes tais como Na_2CrO_4 e NaNO_2 são exemplos de sais que podem agir como inibidores de corrosão [66].

Os sais que diminuem o pH da água ou que aumentam o pH da água têm influência na solubilidade dos produtos de corrosão e de outras espécies presentes no meio aquoso. Por exemplo, os sais ácidos tais como AlCl_3 , FeCl_3 , CuCl_2 ou NH_4Cl [66] criam condições favoráveis para a corrosão por causa da diminuição do pH e da presença de cloreto, e os sais alcalinos tais como Na_3PO_4 , Na_2SO_3 , Na_2SiO_3 e Na_2CO_3 [66] podem formar depósitos adicionais e favorecer a passivação de ferros fundidos, aços-carbono ou aços baixa liga por causa do aumento do pH. Portanto, o tipo de sal dissolvido e sua concentração têm influência na corrosividade da água para um determinado material. Isso significa que águas com a mesma condutividade elétrica podem apresentar corrosividades diferentes para um mesmo material.

A água do mar é uma das mais corrosivas para os materiais metálicos de construção à condição que ela seja bem aerada. É por isso que na zona de arrebentação e entre as linhas das marés e na região de respingos a taxa de corrosão é maior do que nas partes completamente

imersas onde a concentração de oxigênio dissolvido diminui com a profundidade. Além da corrosividade, o movimento da água da superfície do mar também pode contribuir na taxa de corrosão devido a uma eventual remoção parcial dos produtos insolúveis.

A Figura 12.13 mostra a taxa de corrosão do aço-carbono em função da concentração de NaCl em água inicialmente saturada com ar. A taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração salina até aproximadamente 3% em massa de NaCl por causa do efeito do sal dissolvido no processo de corrosão do aço e depois diminui por causa da diminuição da solubilidade do oxigênio com o aumento da concentração salina [50].

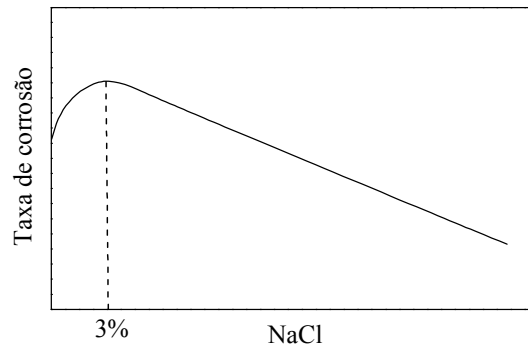


Figura 12.13. Corrosão do ferro/aço-carbono em função da concentração de NaCl em água inicialmente saturada com ar à temperatura ambiente. Gráfico modificado da referência [50].

A corrosividade da água do mar para os materiais metálicos de construção não está somente relacionada com a concentração salina e com a concentração de oxigênio dissolvido, mas particularmente por conter sais de haletos, basicamente de cloreto. A concentração de haletos na água do mar é suficiente para provocar a despassivação dos materiais metálicos de construção comumente usados em engenharia.

12.2.3.7. Influência das incrustações em materiais à base de ferro

Águas formadoras de depósitos, ou incrustações, são águas que contêm substâncias dissolvidas em concentração suficiente para formar compostos insolúveis em determinadas condições físico-químicas e de fluxo da água. Quanto maior a tendência de incrustações, menor a tendência de corrosão de ferros fundidos, aços-carbono e aços baixa liga.

A capacidade da água estagnada ou de baixo fluxo de formar depósito de carbonato de cálcio depende basicamente da dureza da água, da alcalinidade total, do pH e da temperatura da água. A dureza da água é uma das principais causas de incrustações de carbonato de cálcio em águas naturais.

A dureza da água é um parâmetro que necessita de controle, e quando necessário de tratamento, para que não haja excesso de depósito. Por outro lado, a deposição de carbonato de cálcio (CaCO_3) pode ser induzida artificialmente por meio do controle de parâmetros químicos da água.

Tendo em vista que as incrustações de carbonato de cálcio tendem a aumentar a resistência à corrosão de ferros fundidos, aços-carbono e aços baixa liga, muitas vezes a corrosividade da água para esses materiais é avaliada pelos índices de Langelier, de Ryznar e/ou de Puckorius (Equações 12.16 a 12.24). Além desses índices, também tem o índice de Larson-Skold (ILS), que tem sido usado para avaliar a corrosividade da água para ferros fundidos, aços-carbono ou aços baixa liga. O ILS é igual ao equivalente-grama por milhão (*epm*) de cloreto e de sulfato divididos pelo *epm* de bicarbonato e de carbonato [67]:

$$ILS = \frac{(epm \text{Cl}^- + epm \text{SO}_4^{2-})}{(epm \text{HCO}_3^- + epm \text{CO}_3^{2-})} \quad (12.53)$$

Valores de ILS acima de 0,5 para ferros fundidos e aços-carbono, ou 0,8 para aços baixa liga, indicam que a água é corrosiva [35,67]. Quanto maior o ILS, maior a tendência à corrosão.

Na água do mar os depósitos de carbonato de cálcio são encontrados com duas estruturas cristalinas diferentes: calcita e aragonita. A aragonita tende a se formar para valores de pH mais elevados [2]. A precipitação de hidróxido de magnésio também pode contribuir com o efeito protetor das incrustações de carbonato de cálcio. Porém, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é menos estável do que o carbonato de cálcio e sua precipitação somente é possível quando o pH da água ultrapassa o valor de 9,5 [2]. A calcita e o carbonato de magnésio têm a mesma estrutura cristalina e tendem a precipitar na forma de solução sólida. Contudo, tendo em vista as condições físico-químicas das águas naturais normalmente o filme depositado é de calcita com magnésio em solução sólida. A fração de MgCO_3 na calcita depende da razão molar $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ na água [2].

Águas ricas em fosfato como aquelas provenientes de solos com fertilizantes químicos também podem formar depósitos de fosfatos de cálcio. O fosfato tricálcico tem baixa solubilidade e pode se depositar facilmente em água com $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de PO_4^{3-} e $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Ca^{2+} para pH entre 7 e 7,5 [68]. Para maiores valores de pH a solubilidade diminui e o fosfato tricálcico precipita mais facilmente [68]. Durante a corrosão do ferro ou aço-carbono pode haver a precipitação de fosfato de ferro em águas com baixa concentração de cálcio. Os íons fosfato também podem agir como inibidores de corrosão para o aço-carbono na ausência de precipitação de fosfato de ferro [68].

Outros depósitos tais como os de silicato de cálcio e silicato de magnésio formam películas protetoras sobre os aços. Os depósitos de silicato de cálcio (CaSiO_3) e de silicato de magnésio (MgSiO_3) normalmente se formam para valores de pH em torno de 8 ou maiores. Esses depósitos são aderentes, densos e difíceis de serem removidos das superfícies de trocadores de calor. O método mais efetivo de controle dessas incrustações em sistemas de transferência de calor é manter a concentração de SiO_2 inferior a $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [68]. Em tubulações de aço ou de ferro fundido usadas no transporte de água potável os depósitos mais comuns são de carbonato de cálcio, gipsita, sílica, albita e microclina (ou microclínio) [35].

12.2.3.8. Presença de particulados e de microrganismos

As características físico-químicas e biológicas das águas naturais da superfície da terra podem variar muito em função do clima e das estações do ano. O monitoramento das características da água com as mudanças climáticas e sazonais é necessário para controlar a qualidade da água em função de sua aplicação.

Microrganismos e materiais particulados em suspensão normalmente estão presentes em sistemas abertos de transporte de água. Os particulados podem se depositar em áreas de baixo fluxo formando uma barreira física para a difusão do oxigênio. A limitação de oxigênio nessas áreas tende a diminuir a perda de massa do material metálico, mas mais comumente provoca a formação de pilhas de aeração diferencial com ataque localizado sob o depósito de materiais particulados (anodo).

Os sistemas abertos que trabalham com águas naturais tais como os sistemas de transporte de água e os sistemas de resfriamento de água apresentam condições favoráveis para o desenvolvimento de microrganismos por causa da disponibilidade de nutrientes e pH da água em torno do neutro.

As substâncias poliméricas extracelulares (SPE) produzidas por microrganismos permitem o desenvolvimento de colônias de microrganismos sésseis, que ficam fixados na superfície de materiais por meio das SPE, formando o que se chama de biofilme (veja na Figura 13.2). Particulados em suspensão e produtos de corrosão também ficam aderidos na massa biológica porosa. Macrorganismos também podem se fixar aumentando o volume de depósitos de material inorgânico e biológico.

A Figura 12.14 mostra uma área com tubérculos, formados pela atividade de bactérias aeróbias na superfície interna de um tubo de aço inoxidável 304 usado em um sistema de resfriamento de água. A temperatura da água que passava pela tubulação, proveniente da torre de resfriamento, era de 45 °C. A corrosão do aço embaixo dos tubérculos provocou a perfuração do tubo somente com 36 meses de serviço [69].

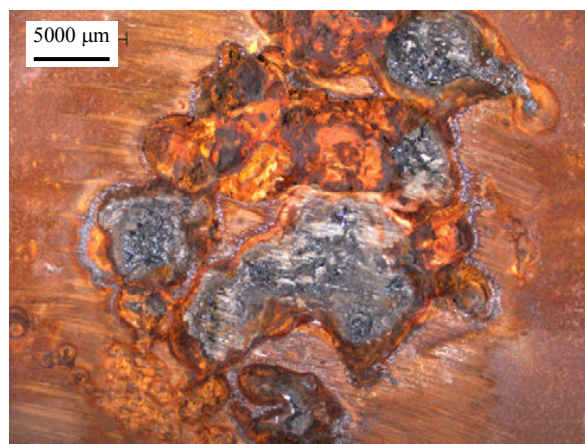


Figura 12.14. Imagem realizada em estereoscópio mostrando tubérculos formados pela colonização de microrganismos aeróbios na superfície interna de um tubo de aço inoxidável AISI 304 usado em um sistema de resfriamento de água [69].

A formação de biofilme por microrganismos aeróbios limita o transporte de oxigênio para a interface material/biofilme (sob o biofilme), induzindo a formação de uma pilha de aeração diferencial. A dissolução de metal de materiais à base de ferro, mesmo sendo passiva (em presença de filme passivo), diminui o pH embaixo do biofilme por causa de reações de hidrólise. A hidrólise da água pelo Fe^{2+} forma $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$) e a hidrólise da água pelo Cr^{3+} forma $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$) [69]. Quando o pH embaixo do biofilme diminui a ponto de dissolver a camada passiva tem-se o início do ataque corrosivo. Portanto, mesmo eliminando os microrganismos o processo de corrosão continua por causa do biofilme que separa a região anódica (embaixo do biofilme) da região catódica (adjacente ao biofilme). Na região catódica o pH aumenta por causa da reação de redução do oxigênio. O mecanismo é o mesmo da corrosão em frestas apresentada na seção 9.5.

Uma vez iniciado o ataque, o fundo do pite se mantém ativo por causa do baixo pH. Em locais onde o pH é maior, produtos de corrosão insolúveis podem se formar. Tendo em vista que a solubilidade dos hidróxidos/óxidos de ferro é maior do que aquela dos hidróxidos/óxidos de cromo e de molibdênio, o Fe^{2+} tende a precipitar em regiões mais próximas da área catódica. Em presença de bactérias oxidantes de ferro o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} , formando depósitos inorgânicos de ferro com grau de oxidação 3+.

A utilização de materiais à base de ferro de baixa resistência à corrosão em águas naturais aeradas favorece o crescimento de bactérias oxidantes de ferro aeróbias por causa da dissolução de Fe^{2+} . Outros microrganismos também podem colonizar a superfície do material e aumentar o volume de depósitos. A atividade dos microrganismos pode comprometer a eficiência/funcionamento dos sistemas de engenharia por causa dos depósitos de compostos inorgânicos e de material biológico.

Os tubérculos presentes em materiais à base de ferro em águas contendo oxigênio dissolvido provocam a formação de pilhas de aeração diferencial e a formação de nichos anóxicos embaixo dos tubérculos, propícios para o desenvolvimento de microrganismos anaeróbios, particularmente de bactérias redutoras de sulfato por causa do sulfato comumente presente em águas naturais. A atividade de microrganismos anaeróbios aumenta a corrosividade do meio aquoso e, conseqüentemente, o ataque localizado sob os tubérculos. Mesmo em água tratada com biocidas os microrganismos podem se desenvolver por causa da presença de depósitos abióticos e/ou bióticos que limitam a ação dos biocidas.

De modo geral, a atividade dos microrganismos tem influência na suscetibilidade à corrosão por causa das mudanças físicas e químicas localizadas na região da interface material/meio. Mais detalhes sobre os principais microrganismos e os mecanismos de corrosão induzida por microrganismos são apresentados no Capítulo 13.

12.2.3.9. Influência do fluxo da água

O fluxo da água em tubulações de ferro fundido, aços-carbono ou aços baixa liga tem influência na taxa de corrosão e nos mecanismos de corrosão. Baixos fluxos podem limitar o transporte de oxigênio e a reação catódica, diminuindo a corrosão generalizada, mas podem

favorecer a deposição de particulados e o desenvolvimento de microrganismos, provocando a corrosão localizada. Fluxos maiores tendem a evacuar os particulados, mas aumentam o transporte de massa do oxigênio, despolarizando as áreas catódicas e aumentando a corrosão generalizada. Fluxos maiores podem interferir na deposição de produtos de corrosão ou incrustações.

O transporte de massa das espécies química presentes na água aumenta com o fluxo inibindo a precipitação de produtos de corrosão. Altas velocidades podem remover produtos de corrosão e induzir a dissolução de metal pelo mecanismo de corrosão-erosão. Quanto menor é a aderência dos produtos de corrosão depositados, menor é a velocidade crítica de remoção dos produtos insolúveis. A corrosão-erosão é menor em superfícies lisas do que em superfícies rugosas por causa da menor turbulência da água.

Para o ferro em contato com água aerada, a taxa de corrosão aumenta com o aumento do fluxo da água em regime laminar [70]. O aumento da taxa de corrosão é atribuído ao maior transporte de massa de oxigênio, particularmente devido à diminuição da espessura da camada de difusão adjacente ao metal (camada de difusão de Nernst) com o aumento do fluxo de água [70].

Referências

- [1] CHRISTINE CLAESSEN, M.E.; de OLIVEIRA BARRETO, W.; LOPES de PAULA, J.; NASCIMENTO DUARTE, M. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. Rio de Janeiro: EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2ª edição, 1997.
- [2] ROBERGE, P.R. *Corrosion Engineering - Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill, 2008, p. 387, 257, 394.
- [3] LEE, S. *Geoderma*, 135, p. 26, 2006.
- [4] MARTINS FERREIRA, C.A. *Estudo da Corrosão Pelo Solo - Avaliação da Corrosividade de Amostras de Solo do Continente Antártico e da Região Sudeste do Brasil*. Dissertação em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
- [5] CASSIBBA, R.O.; FERNÁNDEZ, S. *Journal of Nuclear Materials*, 161, p. 93, 1989.
- [6] SADEGHI MERESHT, E.; SHAHRABI FARAHANI, T.; NESHTATI, J. *Engineering Failure Analysis*, 18, p. 963, 2011.
- [7] ISMAIL, A.I.M.; EL-SHAMY, A.M. *Applied Clay Science*, 42, p. 356, 2009.
- [8] SCHWEITZER, P.A. *Fundamentals of Metallic Corrosion - Atmospheric and Media Corrosion of Metals*. New York: CRC Press, 2007, p. 20.
- [9] MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N.; FUKUE, M. *Applied Clay Science*, 42, p. 331, 2009.
- [10] JAVAHERDASHTI, R. *Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight*. Londres: Springer-Verlag, 2008, p. 29.
- [11] STRECK, C.A.; REINERT, D.J.; REICHERT, J.M.; HORN, R. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32, p. 2603, 2008.
- [12] WENNER, F. *Bulletin of the Bureau of Standards*, 12, p. 469, 1915.

- [13] de ARRIBA-RODRIGUEZ, L.; VILLANUEVA-BALSERA, J.; ORTEGA-FERNANDEZ, F.; RODRIGUEZ-PEREZ, F. *Metals*, 8, p. 334, 2018.
- [14] BONDS, R.W.; BARNARD, L.M.; HORTON, A.M.; OLIVER, G.L. *Journal AWWA*, 97, p. 88, 2005.
- [15] LOUREIRO, A.; BRASIL, S.; YOKOYAMA, L.; *Corrosão e Proteção de Materiais*, 26, p. 113, 2007.
- [16] TRABANELLI, G.; ZUCCHI, F.; ARPAIA, M. *Chimica Pura e Applicata*, 3, p. 43, 1972.
- [17] HEIM, G.; SCHWEN, K.W. *Corrosion in Aqueous Solutions and Soil*, em Handbook of Cathodic Protection, Von BAECKMANN, W.; SCHWENK, W.; PRINZ, W. (editores). Houston (Texas): Gulf Professional Publishing, 3ª edição, 1997, p. 139.
- [18] AMIRAT, A.; MOHAMED-CHATEAUNEUF, A.; CHAOUI, K. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 83, p. 107, 2006.
- [19] http://www.corrosionsurvey.co.kr/viewer/pdf/n_02.pdf, acessado em maio de 2015 e em junho de 2020.
- [20] CALEYO, F.; VELÁZQUEZ, J.C.; VALOR, A.; HALLEN, J.M. *Corrosion Science*, 51, p. 1925, 2009.
- [21] ZAPP, P.E. *Pitting Growth Rate in Carbon Steel Exposed to Simulated Radioactive Waste*, em Annual Corrosion Conference and Exposition (CORROSION'96), NACE International, Denver (Colorado), 1996, artigo número 129.
- [22] VELAZQUEZ, J.C.; CALEYO, F.; VALOR, A.; HALLEN, J.M. *Corrosion*, 65, p. 332, 2009.
- [23] ALAMILLA, J.L.; ESPINOSA-MEDINA, M.A.; SOSA, E. *Corrosion Science*, 51, p. 2628, 2009.
- [24] FLITTON, M.K.A.; ESCALANTE, E. *Simulated Service Testing in Soil*, em Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook, ASM International, v. 13A, 2003, p. 497.
- [25] LI, X.C.; EADIE, R.L.; LUO, J.L. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 43, p. 297, 2008.
- [26] BENMOUSSAT, A.; HADJEL, M. *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 7, p. 1, 2005.
- [27] QIAO, L.J.; LUO, J.L. *Journal of Materials Science Letters*, 16, p. 516, 1997.
- [28] CONTRERAS, A.; HERNÁNDEZ, S.L.; OROZCO-CRUZ, R.; GALVAN-MARTÍNEZ, R. *Materials and Design*, 35, p. 281, 2012.
- [29] LIU, Z.Y.; LI, X.G.; CHENG, Y.F. *Corrosion Science*, 55, p. 54, 2012.
- [30] ESLAMI, A.; KANIA, R.; WORTHINGHAM, B.; BOVEN, G.V.; EADIE, R.; CHEN, W. *Corrosion Science*, 53, p. 2318, 2011.
- [31] CHEN, W.; EADIE, R.L.; SUTHERBY, R.L. *Environmental Effects on Near-neutral pH Stress Corrosion Cracking in Pipelines*, em Proceedings of the Second International Conference on Environment-induced Cracking of Metals, Banff (Alberta), Canadá, 2004, p. 211.
- [32] SONG, F.M. *Corrosion Science*, 51, p. 2657, 2009.

- [33] DAVIES, M.; SCOTT, P.J.B. *Guide to the Use of Materials in Waters*, NACE International, Houston (Texas), 2003, p. 243.
- [34] ŚWIETLIK, J.; RACZYK-STANISŁAWIAK, U.; PISZORA, P.; NAWROCKI, J. *Water research*, 46, p. 1, 2012.
- [35] YANG, F.; SHI, B.; GU, J.; WANG, D.; YANG, M. *Water Research*, 46, p. 5423, 2012.
- [36] WANG, H.; HU, C.; HU, X.; YANG, M.; QU, J. *Water Research*, 46, p. 1070, 2012.
- [37] EL-MANHARAWY, S.; HAFEZ, A. *Desalination*, 156, p. 163, 2003.
- [38] GUO, R.Q.; ZHANG, C.; YANG, Y.; PENG, Y.; LIU, L. *Intermetallics*, 30, p. 94, 2012.
- [39] LIU, H.; SCHONBERGER, K.D.; PENG, C.-Y.; FERGUSON, J.F.; DESORMEAUX, E.; MEYERHOFER, P.; LUCKENBACH, H.; KORSHIN, G.V. *Water research*, 47, p. 3817, 2013.
- [40] YOHAI, L.; VÁZQUEZ, M.; VALCARCE, M.B. *Corrosion Science*, 53, p. 1130, 2011.
- [41] NAWROCKI, J.; RACZYK-STANISŁAWIAK, U.; ŚWIETLIK, J.; OLEJNIK, A.; SROKA, M.J. *Water Research*, 44, p. 1863, 2010.
- [42] PENG, C.-Y.; KORSHIN, G.V.; VALENTINE, R.L.; HILL, A.S.; FRIEDMAN, M.J.; REIBER, S.H. *Water Research*, 44, p. 4570, 2010.
- [43] https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/gdwq2v1/en/: World Health Organization, *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 2^a edição, v. 1 - Recommendations, Genebra, 1993.
- [44] YEBRA, D.M.; KILL, S.; DAM-JOHANSON, K. *Progress in Organic Coatings*, 50, p. 75, 2004.
- [45] LANGELIER, W.F. *Journal AWWA*, 28, p. 1500, 1936.
- [46] RYZNAR, J.W. *Journal AWWA*, 36, p. 472, 1944.
- [47] PUCKORIUS, P.; STRAUSS, S.D. *Power*, 127, p. 79, 1983.
- [48] FERGUSON, R.J. *Computerized Ion Association Model Profiles Complete Range of Cooling System Parameters*, em International Water Conference, 52nd Annual meeting, Pittsburgh (Pensilvânia), 1991, artigo número IWC-91-47.
- [49] UHLIG, H.H. *Corrosion and Corrosion Control*. New York: John Wiley & Sons, 1963, p. 115.
- [50] BERRY, W.E. *Water corrosion*, em Corrosion Basics, Van DELINDER, L.S.; BRASUNAS, A. (editores), Houston (Texas), NACE International, 1984, p. 149.
- [51] MELCHERS, R.E.; JEFFREY, R. *Corrosion Science*, 65, p. 26, 2012.
- [52] NÚÑEZ, L.; REGUERA, E.; CORVO, F.; GONZÁLEZ, E.; VAZQUEZ, C. *Corrosion Science*, 47, p. 461, 2005.
- [53] MELCHERS, R.E. *Corrosion*, 59, p. 319, 2003.
- [54] MELCHERS, R.E. *Corrosion Science*, 48, p. 4174, 2006.
- [55] MELCHERS, R.E. *Bioelectrochemistry*, 97, p. 89, 2014.
- [56] BIRNHACK, L.; VOUTCHKOV, N.; LAHAV, O. *Desalination*, 273, p. 6, 2011.
- [57] BANÁS, J.; LELEK-BORKOWSKA, U.; MAZURKIEWICZ, B.; SOLARSKI, W. *Electrochimica Acta*, 52, p. 5704, 2007.
- [58] PFENNIG, A.; KRANZMANN, A. *Energy Procedia*, 1, p. 3023, 2009.

- [59] ZHU, S.D.; FU, A.Q.; MIAO, J.; YIN, Z.F.; ZHOU, G.S.; WEI, J.F. *Corrosion Science*, 53, p. 3156, 2011.
- [60] LINTER, B.P.; BURSTEIN, G.T. *Corrosion Science*, 41, p. 117, 1999.
- [61] LÓPEZ, D.A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S.N. *Materials and Design*, 24, p. 561, 2003.
- [62] INVERNIZZI, A.J.; SIVIERI, E.; TRASATTI, S.P. *Materials Science and Engineering A*, 485, p. 234, 2008.
- [63] GUNALTUN, Y.M.; LARREY, D. *Correlation of Cases of Top of Line Corrosion with Calculated Water Condensation Rates*, Corrosion/2000, NACE International, Houston (Texas), 2000, artigo número 71.
- [64] SUNABA, T.; HONDA, H.; WATANABE, T.; TOMOE, Y. *Corrosion Experience of 13%Cr Steel Tubing and Laboratory Evaluation of Super 13Cr Steel in Sweet Environments Containing Acetic Acid and Trace Amounts of H₂S*, Corrosion/2009, NACE International, Houston (Texas), 2009, artigo número 09568.
- [65] YUCHENG, L.; YINLONG, Z.; JIANMEI, Y.; MENGJING, Y.; JUNZHONG, X. *Engineering Failure Analysis*, 34, p. 35, 2013.
- [66] GENTIL, V. *Corrosão*. 3^a Edição, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996, p. 57, 155, 212.
- [67] LARSON, T.E.; SKOLD, R.V. *Journal AWWA*, 14, p. 285, 1958.
- [68] BOFFARDI, B.P. *Corrosion Inhibitors in the Water Treatment Industry*, em *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM Handbook, ASM International, v. 13A, 2003, p. 891.
- [69] HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E.; HONKANEN, M.; LEPISTÖ, T.; KUOKKALA, V.-T.; KOIVISTO, L.; BERG, C.-G. *Applied Surface Science*, 258, p. 6512, 2012.
- [70] LIANG, J.; DENG, A.; XIE, R.; GOMEZ, M.; HU, J.; ZHANG, J.; ONG, C.N.; ADIN, A. *Desalination*, 322, p. 76, 2013.