

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

**ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO PARA DUTOS
API 5L X56 EM SOLOS DO RS**

Luciana Machado Rodrigues

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
- 2006 -

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

**ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO PARA DUTOS
API 5L X56 EM SOLOS DO RS**

Luciana Machado Rodrigues
Engenheira Química,

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
- 2006 -

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gerhard Hans Knornschild

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

Dedico aos meus pais, Ivan e Teresinha,
à minha irmã, Lisiane e ao meu namorado, Erich.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pelos ensinamentos e oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Aos queridos colegas do Eletrocorr pela pronta ajuda, sugestões, descontração e palavras de incentivo sempre que necessário.

À bolsista de iniciação científica Érica Castilhos pelo auxílio indispensável.

À Empresa TRANSPETRO pelas amostras cedidas e informações sobre a operação da Empresa.

Ao pessoal técnico do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS pelo auxílio na utilização de equipamentos.

À Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

RELAÇÃO DE FIGURAS	VIII
RELAÇÃO DE TABELAS	XI
SIMBOLOGIA	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Corrosão em Solos.....	3
2.2 Substâncias Húmicas.....	7
2.3 Eletroquímica de Compostos Orgânicos.....	12
2.4 Material das Tubulações.....	18
2.5 Proteção de Tubulações Enterradas.....	19
2.6 O Ferro em Soluções de Sulfato.....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Materiais.....	23
3.1.1 Amostras Metálicas.....	23
3.1.2 Substâncias Húmicas Solúveis.....	24
3.1.3 Solos.....	25
3.1.4 Testes Eletroquímicos.....	25
3.2 Métodos.....	26
3.2.1 Preparação das Amostras Metálicas.....	26
3.2.2 Caracterização das Substâncias Húmicas Solúveis.....	27
3.2.3 Corrosividade das Substâncias Húmicas Solúveis.....	31
3.2.4 Coleta e Preparação de Solos.....	31
3.2.5 Corrosividade de Solos sob Atmosfera Controlada.....	33
3.2.6 Corrosividade em Extratos Aquosos dos Solos.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 Microestrutura do Aço API 5L X56.....	36

4.2	Substâncias Húmicas Solúveis.....	41
4.2.1	Caracterização por Espectroscopia Raman.....	41
4.2.2	Ensaio de Corrosão.....	44
4.2.3	Caracterização da Morfologia da Corrosão.....	51
4.3	Caracterização de Solos.....	57
4.4	Corrosividade de Solos sob Atmosfera Controlada.....	58
4.4.1	Condutividade Elétrica vs. UR.....	58
4.4.2	Influência da Composição do Solo.....	59
4.4.3	Cinética da Corrosão no Solo.....	61
4.5	Corrosividade em Extratos Aquosos dos Solos.....	68
5.	CONCLUSÕES	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

RELAÇÃO DE FIGURAS

FIG.1 Estrutura de um ácido húmico proposta por Stevenson.....	8
FIG.2 Estrutura de um ácido fúlvico proposta por Buffle.....	8
FIG.3 Esquema de extração e separação das substâncias húmicas.....	28
FIG.4 Esquema de purificação do AH.....	29
FIG.5 Esquema de purificação do AF.....	30
FIG.6 Mapa de pontos de coleta de amostras de solos.....	32
FIG.7 Micrografia do aço API 5L X56 cortado nas diferentes seções com relação à direção de laminação.....	36
FIG.8 Histogramas do aço API 5L X56 realizados em amostras cortadas nas seções: a) transversal, b) longitudinal e c) superficial, quanto à direção de laminação.....	38
FIG.9 Típicas inclusões de aço API 5L X56 observadas por MEV, (a,c) imagem por elétrons secundários e (b,d) imagem por elétrons retroespalhados.....	39
FIG.10 Distribuição de inclusões no (a) aço API 5L X56 e no (b) Fe Armco observada por MEV, imagem por elétrons secundários.....	40
FIG.11 Espectros de Raman para AH (a) e AF (b) extraídos de turfa.....	44
FIG.12 Voltamogramas em aço API 5L X56 nas soluções de Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de AH 3g.L^{-1} ou AF 7g.L^{-1} , pH 7 a (a) 10mV.s^{-1} , (b) 1mV.s^{-1} e (c) $0,1\text{mV.s}^{-1}$, deaerado.....	47
FIG.13 Ciclagem do aço API 5L X56 nas soluções de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de (b) AH 3g.L^{-1} ou (c) AF 7g.L^{-1} , pH 7 a 10mV.s^{-1} , deaerado.....	48
FIG.14 Voltamogramas em aço API 5L X56 e Fe em solução de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro (b) e com adição de AF 7g.L^{-1} , pH 7 a 10mV.s^{-1} , deaerado e regiões ampliadas (a.1, b.1 e c.1).....	49
FIG.15 Transientes de potencial de corrosão do aço API 5L X56 em Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de AH 3g.L^{-1} ou AF 7g.L^{-1} , pH 7, deaerado, medido durante 3h.....	50
FIG.16 Pite associado a inclusões do aço API 5L X56 em soluções de Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ com adições de (a) AH 3g.L^{-1} ou (b) AF 7g.L^{-1} , a 10mV.s^{-1} até 0mV , imagem por elétrons secundários.....	51
FIG.17 Produtos de corrosão em soluções de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adição de (b) AH 3g.L^{-1} , região próxima à inclusão do aço API 5L X56, 10mV.s^{-1} até 0mV , imagem por elétrons secundários.....	52

FIG.18 Produtos de corrosão em soluções de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de (b) AH 3g.L^{-1} e (c) AF, deaerado, medido a $0,1\text{mV.s}^{-1}$, imagem por elétrons secundários.....	53
FIG.19 Pite associado às inclusões do aço API 5L X56 em soluções de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de (b) AH 3g.L^{-1} ou (c) AF 7g.L^{-1} , a 10mV.s^{-1} até 1V, imagem por elétrons secundários.....	54
FIG.20 Ataque ao Fe em solução de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de (b) AH 3g.L^{-1} e (c) AF 7g.L^{-1} , a 10mV.s^{-1} até 1V, imagem por elétrons secundários.....	55
FIG. 21 Espectros de Raman dos produtos de corrosão do aço API 5L X56 em soluções de Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ com adições de (a) AH 3g.L^{-1} e (b) AF 7g.L^{-1} , 10mV.s^{-1} até 0mV, deaerado, nos detalhes (c) e (d) espectros de Raman de AH e AF puros, respectivamente.....	56
FIG.22 Gráfico condutividade elétrica vs. UR a 25°C das amostras de solo.....	59
FIG.23 Condutividade elétrica vs. $[\text{Cl}^-]$ a diferentes UR (a) 65%, (b) 75%, (c) 80% e (d) 95%.....	60
FIG.24 Condutividade elétrica vs. $[\text{SO}_4^{2-}]$ a diferentes UR (a) 65%, (b) 75%, (c) 80% e (d) 95%.....	61
FIG.25 Gráfico taxa de corrosão vs. UR das amostras de solo a 55, 60, 70, 80 e 90% durante 15 dias.....	62
FIG.26 Relações de Δ massa das amostras de aço API 5L X56 vs. tempo das amostras enterradas sob três condições (60, 80 e 90% UR).....	64
FIG.27 MEV de diferentes regiões (a,b) do aço API 5L X56 submetido à ambiente controlado durante 15 dias a 55% UR na amostra de solo 4 (imagem por elétrons secundários).....	65
FIG.28 MEV de diferentes regiões (a,b) do aço API 5L X56 submetido à ambiente controlado durante 15 dias a 70% UR na amostra de solo 4 (imagem por elétrons secundários).....	66
FIG.29 MEV de diferentes regiões (a,b) do aço API 5L X56 submetido à ambiente controlado durante 15 dias a 90% UR na amostra de solo 4 (imagem por elétrons secundários). Ataque localizado sobre inclusão e ataque homogêneo com espessa camada de óxi-hidróxidos.....	67
FIG.30 Voltamogramas do aço API 5L X56 nos extratos aquosos dos solos (1, 4, 6 e 7), pH 7 a 1mV.s^{-1}	69
FIG.31 Determinação de icorr do aço API 5L X56 nos extratos aquosos, pH 7 a	

1mV.s ⁻¹	70
FIG.32 Potencial de corrosão do aço API 5L X65 submetido aos extratos aquosos de solos, pH 7, deaerados, próximo à 3h de duração.....	71
FIG.33 Pite associado a inclusões e produtos de corrosão em extratos aquosos de solos (a) 1, (b) 4, (c,d) 6 e (e,f) 7 (1 mV.s ⁻¹ , imagem por elétrons secundários).....	72
FIG.34 MEV do pite associado a inclusões do aço API 5L X56 em diferentes aumentos (a) x50, (b) x250 e (c) x1900. Amostra submetida ao extrato aquoso do solo 4 exposto a aproximadamente 3h no potencial de corrosão (imagem por elétrons secundários).....	73

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 1. Composição Nominal e Química (% peso) do aço API 5L X56.....	23
Tabela 2. Composição química (% peso) do Fe ARMCO.....	23
Tabela 3. Quadro de locais de amostragem de solos.....	32
Tabela 4. Composição de típica inclusão do aço API 5L X56 em (%peso) por análise química elementar por espectrometria de raios-x por energia dispersiva	39
Tabela 5. Picos de AH e AF de solo e turfa por Raman normal, Raman intensificado pela superfície ou Raman por transformada de Fourier, segundo referências.....	42
Tabela 6. Atribuição dos principais picos de AH e AF por Raman normal e espectroscopia Raman intensificada pela superfície.....	43
Tabela 7. Quadro de características físico-químicas das amostras de solos.....	57
Tabela 8. Quadro de características dos extratos aquosos de solos.....	68

SIMBOLOGIA

A - área

AF - Ácido Fúlvico

AH - Ácido Húmico

b – constante da equação de uma reta

D – densidade do aço carbono

Ec - potencial de corrosão

ENH - eletrodo normal de Hidrogênio

Ep_{ite} – potencial de pite

FT-Raman - (“*Fourier Transformed Raman*”) Raman por transformada de Fourier

i_{corr} – corrente de corrosão

k - constante da equação de uma reta

K – constante para ajuste de unidades

L - longitudinal

MEV – microscopia eletrônica de varredura

S - superficial

SERS – (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) Raman intensificado pela superfície

t - tempo

T - transversal

UR – umidade relativa

W – perda de massa

σ - condutividade elétrica

RESUMO

Objetivando simular a corrosão no solo de aços para tubulações estudou-se a corrosão do aço API 5L X56 em soluções contendo sulfato com adições de substâncias húmicas extraídas de um solo turfoso, assim como a corrosão em condições laboratoriais deste aço em 7 tipos distintos de solos coletados no Estado do RS e regiões onde atualmente passam dutos, bem como seus extratos aquosos.

A corrosão do aço API em todas as três situações acima descritas ocorre por pites associados a inclusões complexas contendo sulfetos. Verifica-se que o ácido húmico promove a corrosão localizada do aço em meio de solo simulado (10^{-2}mol.L^{-1} Na_2SO_4) enquanto o ácido fúlvico inibe a corrosão localizada e diminui a corrente de passivação.

No solo, verifica-se uma influência marcante da umidade relativa (UR) atmosférica sobre o solo em sua condutividade (σ). Um primeiro incremento de σ é observado entre 60 e 70% levando a um patamar de σ vs. UR no intervalo aproximado de 70 e 80%. Um segundo patamar é observado entre 90 e 95% UR. A extensão desses patamares e o seu valor de σ tem correlação direta com $[\text{Cl}^-]$ e $[\text{SO}_4^{2-}]$ sendo, portanto, a condutividade elétrica na ausência de precipitação pluviométrica determinada pela higroscopicidade do solo e umidade relativa.

A condutividade elétrica do solo, e portanto, sua higroscopicidade determinam a corrosividade em UR < 100% de solos “aparentemente secos”. Nestas condições a corrosão obedece a uma lei parabólica até 9 dias a qual decai para uma lei cúbica em tempos maiores que este. As constantes parabólicas e taxas iniciais de corrosão no solo aumentam com o aumento de $[\text{Cl}^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ e umidade relativa atmosférica. Taxas de corrosão de aproximadamente três ordens de grandeza superiores foram determinadas para o aço nos extratos aquosos comparando às taxas de corrosão nos mesmos solos “aparentemente secos”.

ABSTRACT

Aiming to simulate the corrosion of pipeline steels, the corrosion of the API 5L X65 steel was studied in dilute sulphate solutions with additions of humic substances extracted from a turf soil, as well as the corrosion of this steel in 7 different soils from the RS State in regions containing presently pipelines, and also in its aqueous extracts.

The corrosion of API steel under all three situations described above occurs by pitting associated to complex inclusions containing sulfates. Humic acid promotes the localized corrosion of the steel in simulated soil media ($10^{-2}\text{mol.L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$), while fulvic acid inhibits pitting at the decreases the passive current.

A markedly influence of the atmospheric humidity (RH) over the soil was observed on its electrical conductivity (σ). A first σ rise occurs between 60 and 70% RH, leading to a σ vs. RH plateau in the range between 90 and 95% RH. The extension and σ value of these plateaus correlates well with $[\text{Cl}^-]$ and $[\text{SO}_4^{2-}]$, being thus the electrical conductivity determinate in the absence of the rainfall by the higrscopicity and the RH.

The soil conductivity and so, its hygroscopicity, determine at $\text{RH} < 100\%$ the corrosivity of “apparently dry” soils. Under these conditions the corrosion follows a parabolic law up to 9 days exposure, and then decaying to a cubic law for longer times. The parabolic constants and the initial corrosion rates in the soil increased for the increase of $[\text{Cl}^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ and relative humidity. Approximately, three orders of the magnitude higher corrosion rates were determined for aqueous soil extract comparing to the corrosion rates of “apparently dry” soils.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão de tubulações enterradas, empregadas para o transporte de óleo ou gás, pode resultar na sua ruptura, causando severos danos ambientais e perdas econômicas. A corrosão de estruturas enterradas é um sistema difícil de simular, pois as propriedades químicas e físicas dos solos mudam constantemente com o tempo e a profundidade.

A resistividade do solo foi anteriormente considerada como um importante parâmetro da corrosão de estruturas metálicas enterradas.^{1,2} O processo de corrosão ocorre pela migração de íons pelo eletrólito constituído por espesso ou fino filme de solução ao redor de partículas sólidas inertes. O alto conteúdo de água e íons do solo aumenta a sua condutividade iônica.

A composição de sais dos solos é um fator crítico. Cloretos, por exemplo, são conhecidos promotores da quebra da passividade³, enquanto que sulfatos promovem tanto a corrosão por pites como a corrosão microbiana pode ocorrer na presença de sulfatos.⁴ Outros sais, como carbonatos, podem afetar o pH do solo. Para solos da Região Sul do Brasil, o sulfato é citado como o ânion agressivo mais comum, normalmente presente em concentrações cerca de 10^{-2} mol.L⁻¹ em extratos aquosos de solo.⁴

Na fração orgânica do solo são encontrados resíduos formados por tecidos de plantas e animais em vários estágios de decomposição, tecidos microbianos vivos, substâncias não húmicas, como aminoácidos, gorduras, carboidratos, e substâncias húmicas.⁵

As características químicas das substâncias húmicas aquosolúveis são influenciadas pela sua origem e pelo ambiente de formação. Tais características condicionam o comportamento destas macromoléculas no ambiente, suas reações e interações. A sua habilidade de formar complexos estáveis com íons metálicos é devida ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como COOH e OH fenólico.⁵

A corrosão como um processo destrutivo, causa danos em quase todos os setores da atividade humana. A consequência destes danos pode ser apenas de ordem econômica, acarretando prejuízos financeiros devido à manutenção ou substituição de materiais corroídos. Em outros casos, a corrosão poderá ocasionar graves acidentes com consequências sérias,

tanto para a preservação da natureza quanto do homem, como, por exemplo, perfuração de tubulação de condução de gases combustíveis podendo causar incêndio ou contaminação, queda de pontes e viadutos. Pode-se verificar, portanto, que a corrosão é importante tanto do ponto de vista tecnológico e econômico, como também, do ponto de vista social e este estudo do comportamento de solos sob condições controladas e especificamente, o estudo da influência das substâncias húmicas solúveis na corrosão de metais, possibilitam o conhecimento da corrosividade de solos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão em Solos

É de extrema importância o estudo do solo como meio corrosivo tendo em vista a diversidade de estruturas metálicas enterradas, como gasodutos, oleodutos, minerodutos, tubulações para água e tanques de armazenamento. A questão ambiental é determinante na prevenção de casos de corrosão nestas estruturas para se evitar vazamentos, com conseqüente contaminação do solo ou de lençóis freáticos e possibilidade de incêndios.¹

Os solos possuem heterogeneidades que em conjunto com as do aço, agravam problemas de corrosão, uma vez que tais variações originam também pilhas de corrosão na superfície dos materiais nele enterrados.² Devem ser destacados os parâmetros participantes da ação corrosiva do solo como a aeração, o teor de umidade, o valor de pH, o potencial redox, a resistividade elétrica, as condições climáticas, a heterogeneidade do solo e as presenças de sais solúveis, gases e microorganismos.³

Os potenciais dos sistemas tubulação/solo são convencionalmente medidos utilizando-se como referência um eletrodo saturado de Cu/CuSO₄. Valores da ordem de -0,50V a -0,60V significam potenciais naturais de corrosão do aço enterrado, enquanto valores de potenciais menos negativos do que -0,20V denotam a ocorrência de correntes de fuga. E valores iguais ou mais negativos do que -0,70V podem significar que as estruturas enterradas estão recebendo corrente de uma fonte externa de corrente contínua, geralmente um sistema de proteção catódica.⁶

A resistividade elétrica do solo é um dos fatores mais importantes no processo corrosivo dos metais enterrados. Quanto mais baixo seu valor, mais facilmente funcionam as pilhas de corrosão² e maior fluxo de correntes parasitas é permitido.⁷ Estabeleceram-se níveis de agressividade do solo em função da sua resistividade elétrica. Um alto nível de

agressividade corresponde a um valor de até $10.000\Omega\cdot\text{cm}$, um nível médio está na faixa entre 10.000 e $50.000\Omega\cdot\text{cm}$ e um baixo nível refere-se a valores acima de $50.000\Omega\cdot\text{cm}$. Acredita-se, entretanto, que só podem ser considerados não agressivos os solos com resistividade superior a $200.000\Omega\cdot\text{cm}$.² A resistividade dos solos está também relacionada ao tipo de formação geológica do ambiente, o que lhe confere níveis determinados de atividade magnética sendo alvo de recentes estudos.⁷

A presença de gases (oxigênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico), óxidos de enxofre e nitrogênio, pode acelerar a corrosão. O oxigênio sofrendo redução na área catódica teria uma ação aceleradora da corrosão.³

Pode ser estabelecida uma relação aproximada entre os valores de pH de solos e valores de potenciais de sistemas tubulação/solo para verificar em que condição as estruturas enterradas estão operando, ou seja, na faixa de corrosão, de passividade ou de imunidade. Esta relação é conseguida através do Diagrama de Pourbaix simplificado para o ferro em soluções aquosas,² expressando os valores de potenciais com referência ao eletrodo saturado de Cu/CuSO_4 . Assim, para valores de pH igual ou menor do que 8 e potencial menos negativo do que $-0,85\text{V}$, as estruturas enterradas estão sujeitas à corrosão. Para valores de pH maiores do que 8 e potencial menos negativo que $-0,85\text{V}$, o metal está passivado por um filme de óxido estável, podendo ocorrer a corrosão localizada nas imperfeições deste filme. E para qualquer valor de pH e potencial igual ou mais negativo que $-0,85\text{V}$, o metal está protegido catodicamente, não devendo haver corrosão.²

É comum a ocorrência de corrosão por aeração diferencial em tubulações enterradas, visto que podem atravessar solos de diferentes composições, apresentando vários níveis de aeração e permeabilidade. Estudos identificaram que solos argilosos são mais corrosivos do que solos arenosos.⁸ Geralmente, as tubulações estão colocadas a 1,5m de profundidade, tendo em vista que próximas à superfície ou ao ar, são mais atacadas, necessitando reforço no revestimento protetor. É aconselhável em tubulações com trechos aéreos e enterrados, que haja um reforço na interface solo-atmosfera, na área em que a tubulação penetrar no solo.¹

Este tipo de corrosão em tubulações enterradas tem sido estudada em laboratório e “in situ”.⁹ Para testes desenvolvidos durante longos períodos obtêm-se que para solos aerados

uma alta taxa de corrosão é atingida inicialmente, com a migração de íons ferro e formação de produtos de corrosão. Com o tempo esta taxa é diminuída, pois os produtos de corrosão precipitados inibem a difusão de novos íons na superfície metálica. Para solos pouco aerados a taxa de corrosão é constante, sem a formação de precipitados. Foi constatado que a magnetita é termodinamicamente estável em meios pouco aerados e está precipitada em camadas de oxi-hidróxidos de ferro pela baixa concentração de oxigênio e baixa difusão através desta camada.

Em tubulações enterradas em solos contendo sulfato observa-se a ocorrência de corrosão por microorganismos, destacando-se as bactérias redutoras de sulfato, as oxidantes de enxofre, as oxidantes de ferro, as formadoras de limo e alguns tipos de algas e fungos. Estes microorganismos podem influir diretamente na velocidade de reações anódicas e catódicas, formar pilhas de aeração diferencial pelo aparecimento de tubérculos e originar meios corrosivos através do seu metabolismo.³

Mesmo as tubulações enterradas profundamente (meio deaerado) também podem sofrer corrosão acentuada, desde que o solo seja úmido. Assim, é promovido o aparecimento de bactérias que utilizam em seu metabolismo o hidrogênio, seja livre ou combinado a compostos orgânicos, como as bactérias redutoras de nitrato, de dióxido de carbono e de sulfato.³

As tubulações enterradas estão sujeitas a correntes elétricas contínuas de interferência que deixam seu percurso normal, fluem através do solo, atingem a tubulação e a abandonam (neste ponto ocasionando a corrosão eletrolítica). As correntes de fuga que produzem maiores danos são as de corrente contínua ou as de corrente alternada de baixa frequência. As principais fontes são sistemas de tração elétrica (como trens, bondes e metrô), instalações de solda elétrica, de eletrodeposição e sistemas de proteção catódica. Quando uma estrutura enterrada composta de ferro sofre corrosão por correntes parasitas pode perder cerca de 9kg de sua área por ano.⁶ Um estudo realizado para o caso de tubulações de transporte de água sob pressão submetidas a correntes de fuga constata que a corrosão ocorre independentemente das propriedades do solo.¹⁰

As correntes de fuga dividem-se em estáticas, na qual a amplitude e o percurso são constantes, como sistemas de proteção catódica, e dinâmicas, na qual a amplitude e/ou percurso variam, como em sistemas de tração. Um exemplo comum de correntes de fuga de sistema de tração é ocorrido nas linhas de trens movidos à eletricidade. Os trilhos do trem não são totalmente isolados, ocorrendo perda de parte da corrente elétrica para o solo, que passa a funcionar como uma resistência em paralelo aos trilhos, e as ligações entre os trilhos (resistências em série) dificultam o retorno da corrente que deixa o sistema. Assim, a parte da corrente perdida pelo sistema flui pelo solo e pode atingir alguma estrutura enterrada nas proximidades, fluindo através desta até próximo à fonte geradora. No local em que a corrente atinge o duto, desenvolve-se uma região catódica, protegida, mas onde a corrente abandona o duto, região anódica, ocorre o processo corrosivo.^{2,3} Para evitar a corrosão por correntes de fuga podem ser utilizados revestimentos, equipamentos de drenagem e barreiras elétricas nas áreas de captação de corrente.^{2,6}

Cada vez mais modelos matemáticos são desenvolvidos para estabelecer-se a corrosividade de cada tipo de solo, para a prevenção de acidentes.¹¹ Alguns métodos são baseados em regressão linear, análise fatorial, análise linear de Bayes ou Fisher, buscando obter uma correlação entre o nível de corrosividade e alguns parâmetros característicos dos solos como, pH, condutividade elétrica, potencial redox, umidade e teores de íons cloreto e sulfato. Também são empregadas técnicas experimentais para a determinação da corrosividade dos solos através de experimentos de longa duração para avaliar a perda de massa de amostras metálicas enterradas.¹¹

Na fração inorgânica do solo os principais minerais encontrados são compostos dos ânions sulfato, cloreto, haleto, carbonato, sulfito, óxido, hidróxido, oxi-hidróxido, fosfato, silicato e aluminossilicato. Na fração orgânica do solo são encontrados resíduos orgânicos formados por tecidos de plantas e animais em vários estágios de decomposição, tecidos microbianos vivos, substâncias não húmicas, como aminoácidos, gorduras, carboidratos, e substâncias húmicas.⁵

Muitos compostos orgânicos não são corrosivos ativos. Solventes hidrocarbonetos, álcoois, parafinas, cetonas e éteres são típicos grupos orgânicos, os quais usualmente não têm efeitos em metais, sob muitas condições.¹² Compostos orgânicos são tipicamente não corrosivos, desde que eles não ionizem em soluções aquosas, produzindo ácidos ou alcalis,

não são oxidantes e são eletrólitos fracos. No entanto, é possível imaginar que pinturas protetoras possam ser atacadas por substâncias orgânicas do solo, com ou sem associação à atividade microbiana.

Existe, entretanto, uma pequena classe de compostos orgânicos que podem ser corrosivos: ácidos orgânicos, anidridos, aldeídos, compostos halogenados e compostos contendo enxofre.¹² A corrosão pode ser também produzida por microorganismos presentes no solo, tais como os fotossintéticos, bactérias redutoras de enxofre, fungos, etc.

As substâncias húmicas promovem corrosão de materiais contendo cobre ou chumbo, utilizados nas antigas construções de tubulações para água potável.¹³ A matéria orgânica natural aumenta a taxa de cobre e chumbo livres. Os efeitos das substâncias húmicas na corrosão destas tubulações, dependem da qualidade da água, da concentração de carbono orgânico dissolvido, da complexação das substâncias húmicas e do tipo do metal.

2.2 Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas estão entre as espécies orgânicas mais distribuídas na terra. São encontradas não somente no solo mas em águas naturais, sedimentos de mares e lagos, turfas, argilas e carvões.⁵ São consideradas como uma mistura orgânica heterogênea, de ocorrência natural com alto peso molecular, em uma faixa de poucas centenas a 10^5 Daltons sem fórmula molecular definida.⁵ As Figuras 1 e 2 apresentam as estruturas propostas por Stevenson e Buffle para o ácido húmico e ácido fúlvico, respectivamente, compostas por estruturas aromáticas e alifáticas.⁵

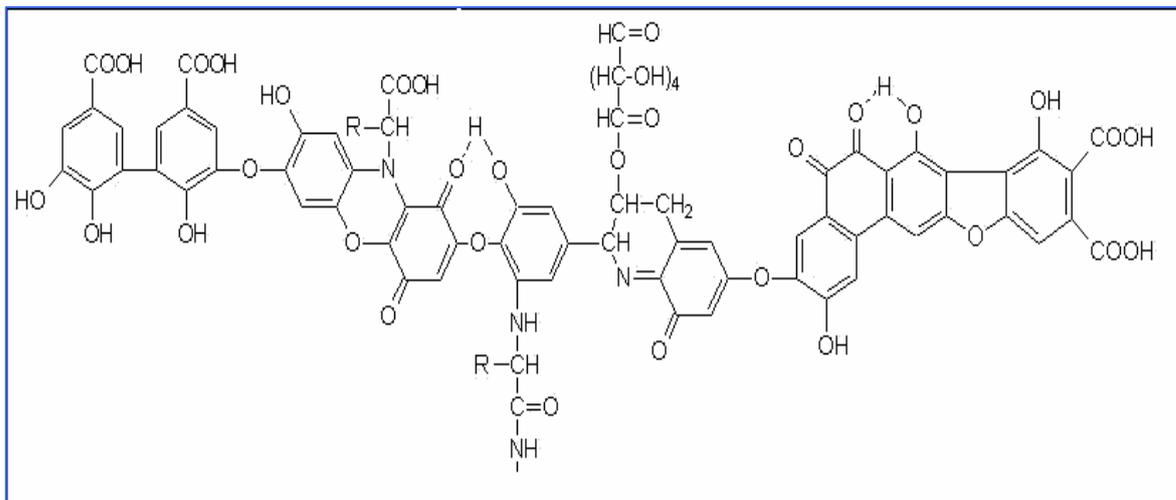


Figura 1. Estrutura de um ácido húmico proposta por Stevenson.⁵

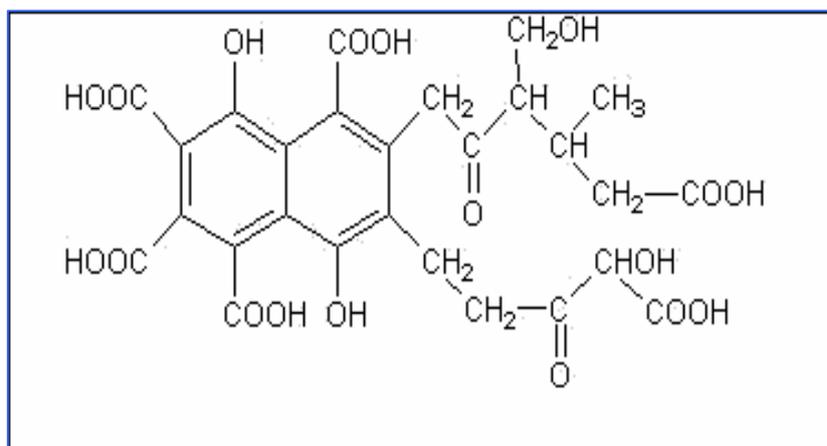


Figura 2. Estrutura de um ácido fúlvico proposta por Buffle.⁵

O método de extração de substâncias húmicas mais empregado e citado como o mais eficiente consiste no tratamento com solução de NaOH 0,1 a 0,5mol.L⁻¹. Extrações consecutivas e de longa duração podem modificar a estrutura das substâncias húmicas extraídas, no entanto, estudos mostraram que as substâncias húmicas extraídas com solução de NaOH, durante 24h, em presença de ar, não sofreram oxidação.¹⁴

A extração de substâncias húmicas por solução de NaOH ocorre por dois mecanismos:⁵ a) rompimento de pontes de hidrogênio entre as moléculas orgânicas entre si e com a superfície do mineral; b) reação de troca de ligantes entre as hidroxilas do meio e os grupos carboxílicos e fenólicos da substância húmica, pelos quais está coordenada na superfície hidroxilada do mineral.

O tratamento prévio do sedimento com HCl diluído, o qual remove íons cálcio e outros cátions polivalentes, aumenta a eficiência da extração com reagentes alcalinos.⁵

Vários extratores suaves e mais seletivos, porém menos eficientes, têm sido recomendados, em anos recentes, como alternativa à extração clássica com álcali forte. São incluídos sais de agentes complexantes ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e EDTA), agentes complexantes orgânicos em meio aquoso (acetilcetona) e solventes orgânicos de vários tipos.⁵

Freqüentemente, procede-se a um tratamento do solo com HCl ou uma mistura de HCl/HF, seguido de lavagem com água até completar a descalcificação, o que promove um aumento na solubilidade do material húmico em meio básico e, por isso, um rendimento maior na extração.¹⁵ A utilização de H_2SO_4 em substituição ao HCl é um procedimento desejável, porque evita possíveis interferências dos íons cloreto na dosagem do carbono.

Cada vez mais, novas metodologias para a extração e purificação de vários componentes orgânicos são estudados. Um método para a extração de lipídios, substâncias húmicas, ligninas e metais, de uma mesma amostra bruta de sedimento, foi testado.¹⁶ Durante a realização de pré-tratamento, com HCl, da amostra bruta, ocorre a extração de parte dos ácidos fúlvicos, são os chamados ácidos fúlvicos “leves” brutos. E os chamados ácidos fúlvicos “pesados” brutos são extraídos com a acidificação das substâncias húmicas solúveis, na forma de sobrenadante. As denominações “pesados” e “leves” correspondem aos diferentes comportamentos do ácido fúlvico, durante o processo de centrifugação, não estando relacionados com os seus pesos moleculares.

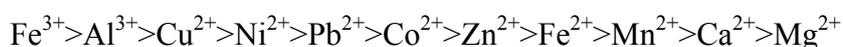
A purificação dos ácidos fúlvicos constitui-se de passagens por coluna com resina Amberlite XAD-8, eluição com solução de NaOH e acidificação com solução de HCl. Os ácidos húmicos, extraídos através de acidificação das substâncias húmicas solúveis, na forma

de precipitado, tiveram seu teor de metais e argilas reduzidos mediante tratamento com solução HF/HCl, sendo após, realizadas filtrações e diálise dos ácidos húmicos puros.¹⁶

Para a redução do teor de metais e cinzas, a matéria orgânica do solo, extraída com solução NaOH pode também ser agitada com resina catiônica Amberlite IR-120.¹⁷ Esta, é adicionada até que o valor do pH da solução mantenha-se constante. Após agitação e filtração a vácuo, a resina é lavada várias vezes com água e a solução, reconcentrada em rotaevaporador, tem o valor de pH ajustado a 12,0 com solução de NaOH. Através deste tratamento, além de não se remover considerável porcentagem de metais, ocorre a alteração das propriedades de solubilidade da matéria orgânica do solo, comprovando-se também que os metais podem ligar-se à matéria orgânica de duas maneiras. Na primeira, os metais são trocáveis com a resina e desse modo afetam as propriedades de solubilidade da matéria orgânica e na segunda, sendo os metais não-trocáveis, não há apreciável influência nas propriedades de solubilidade da matéria orgânica.

Estas macromoléculas apresentam grande complexidade estrutural e reatividade, estando envolvidas na maioria das reações químicas no solo. As substâncias húmicas são classificadas de acordo com a sua solubilidade em meio aquoso em humina (HU), fração insolúvel em meio alcalino, em ácido húmico (AH), fração insolúvel em meio ácido, e em ácido fúlvico (AF), fração solúvel para qualquer valor de pH. Um fato de importância no estudo da corrosão em solos é que as substâncias húmicas têm a capacidade de complexar cátions metálicos através de seus grupos oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos, álcoois fenólicos e alcoólicos e quinonas.^{5,18} Ácidos húmicos, em virtude de seu estado coloidal e sua estrutura macromolecular, retêm íons metálicos de diferentes modos, adsorção, atração eletrostática ou complexação.¹⁸

A ordem de afinidade dos cátions pelos sítios negativos na matéria orgânica estabelece-se em função dos parâmetros grau de polarização, número de coordenação e eletronegatividade.¹⁸ Geralmente, a afinidade da complexação de cátions segue a seguinte ordem:



Como vários fatores interferem no estabelecimento das constantes de estabilidade das reações entre os cátions e a matéria orgânica, essa seqüência nem sempre é observada.

Estudos a cerca desta complexação foram realizados com os seguintes cátions: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Pb , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{6+} .¹⁹⁻²⁹ Estas macromoléculas orgânicas também formam complexos de superfície com argilo-minerais (ilita, esmectita, montmorilonita, pirita- FeS_2) originando organo-minerais.^{30,31}

Os íons metálicos Fe^{3+} são um dos mais estudados com relação à complexação com estruturas orgânicas, porém, sua redução não tem sido muito estudada. O Fe^{3+} pode ser reduzido a Fe^{2+} por matéria orgânica terrestre ou aquática.³² A redução por ácido húmico extraído de um solo aumenta com o aumento da concentração inicial de Fe^{3+} e com o aumento do valor de pH da solução de 7 a 10, sendo este último um valor limite, a partir do qual não se verifica significativa redução.³³

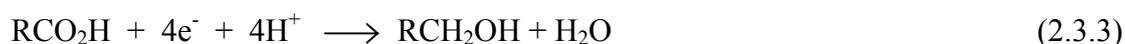
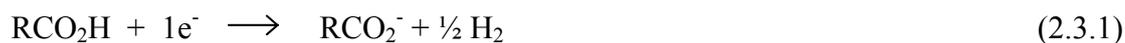
Em suma, a importância das reações de complexação da matéria orgânica com íons metálicos é expressa pelo aumento na solubilidade e no transporte de cátions com a formação de complexos solúveis.¹⁸

Pouco é conhecido sobre a influência de substâncias húmicas na corrosão de aços enterrados. As substâncias húmicas são geralmente referidas como inibidoras de corrosão.³⁴ Os ácidos húmicos são conhecidos formadores de complexos estáveis com cátions de metais de transição, especialmente Cu e Fe.³⁵⁻³⁶ Por outro lado, substâncias húmicas são conhecidas por adsorverem-se fortemente em magnetita e hematita.³⁷ Assim, as substâncias húmicas poderiam inibir a corrosão do ferro.

Ácidos húmicos e fúlvicos têm diferentes grupos funcionais, os quais dependem de sua origem. Geralmente, o ácido fúlvico tem um maior teor de radicais carboxílicos e um menor conteúdo de grupos aromáticos e OH-fenólicos, comparando com o ácido húmico.³⁸ A concentração de cátions metálicos das substâncias húmicas e o resultante conteúdo de cinzas é um conhecido modificador da capacidade oxidante das substâncias húmicas.³⁹ Todos estes fatores podem possivelmente influenciar a habilidade das substâncias húmicas inibirem ou promoverem a corrosão de diferentes materiais metálicos.

2.3 Eletroquímica de Compostos Orgânicos

A redução eletroquímica de um grupo carboxílico pode produzir um ânion carboxilato, um aldeído, um álcool ou um hidrocarboneto com possíveis reduções de 1, 2, 4 ou 6 elétrons, como indicado pelas reações:³⁹



A redução de grupos carboxílicos a aldeídos é propiciada pela possibilidade de ativação do grupo carboxílico, pelo fato deste ser o grupo de mais fácil redução na molécula e pela proteção do aldeído formado contra a redução pela formação de um derivado não redutível.

Os aldeídos não são produtos diretos da redução, mas sim, a forma hidratada.³⁹ Subseqüentemente, a desidratação a um aldeído ocorre vagarosamente permitindo que a forma hidratada escape da superfície do eletrodo. A desidratação na solução permite outros esquemas para proteção do aldeído.

A redução de quatro elétrons de ácidos carboxílicos ocorre quando as reações estão em solução fortemente ácida, sobre eletrodos de Pb ou Hg, produzindo correspondentes álcoois benzílicos, em grande escala. Por outro lado, a redução de seis elétrons de ácidos carboxílicos produz grupos metílicos.

Ácidos carboxílicos alifáticos são redutíveis a álcoois, em baixa escala, em eletrólitos fortemente acidificados.

A redução eletroquímica de hidrocarbonetos sem grupos funcionais é quase exclusivamente restrita a compostos insaturados, visto que os hidrocarbonetos alifáticos têm

baixa afinidade eletrônica, impossibilitando sua redução, apesar de ocorrer um ganho de energia de solvatação.³⁹

Para o estudo da redução eletroquímica de hidrocarbonetos, estes podem ser classificados nas categorias de benzóicos, não benzóicos e olefínicos, cada uma com suas propriedades redutoras. Os hidrocarbonetos benzóicos podem ser reduzidos aos seus respectivos ânions, em solventes apróticos, sem dificuldade, sendo exceções o benzeno e o naftaleno. As duas outras categorias são menos usuais, sendo regidas por alguns exemplos isolados.

Os hidrocarbonetos podem também ser oxidados, produzindo um ou mais produtos orgânicos.³⁹ Por muitos anos, o estudo da eletroquímica de hidrocarbonetos sobre eletrodos restringiu-se a hidrocarbonetos aromáticos em eletrólitos contendo água, sob condições galvanostáticas. Hoje, estudos em solventes não aquosos apresentam significativas vantagens na investigação a cerca do comportamento destes compostos.

Para muitos hidrocarbonetos aromáticos a oxidação irreversível é observada, mas análises voltamétricas indicaram que em altas velocidades de varreduras a oxidação reversível para alguns casos é possível.

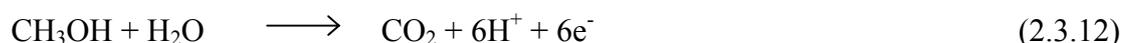
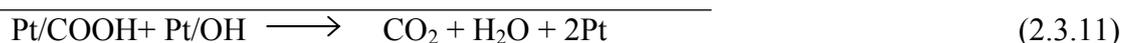
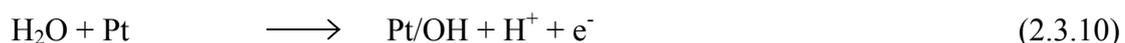
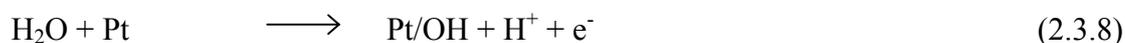
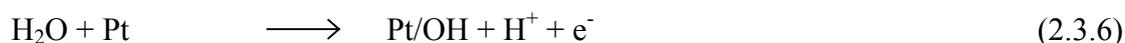
Compostos fenólicos sofrem reação de oxidação, sendo esta, muito sensível às condições experimentais. Dependendo das propriedades ácido-base do sistema eletrólito-solvente, a oxidação de fenóis apresenta determinado mecanismo.³⁹

O comportamento usual de compostos fenólicos, analisados por voltametria cíclica, é observado para soluções contendo somente íons fenolatos com substituintes como o terc-butil ou aril nas posições 2, 4 e 6. Nesses casos, a oxidação ocorre como um processo reversível a um elétron promovendo a formação dos correspondentes radicais fenóxi.

A oxidação reversível de fenóis aos correspondentes radicais catiônicos ocorre somente sob condições suficientemente ácidas impedindo a desprotonação dos cátions.³⁹ Sob condições menos ácidas ou apróticas, estes radicais desprotonam rapidamente a radicais neutros, os quais devido ao seu baixo potencial de oxidação podem sofrer a oxidação aos correspondentes íons.

A oxidação de compostos saturados é bem menos conhecida do que o mecanismo para oxidação de compostos aromáticos ou compostos com substituintes com ligação π . Os álcoois alifáticos não são exceção.³⁹ Primeiro, o intermediário primário, formado na oxidação, possui tempo de vida muito pequeno, sendo mesmo assim detectável na escala de tempo dos experimentos voltamétricos. Segundo, a transferência eletrônica heterogênea é muito lenta, o que inviabiliza o estudo cinético destas reações. Terceiro, o processo de oxidação, especialmente em solução aquosa, é acompanhado por adsorção de reagentes e/ou intermediários. Estes últimos, tornam as reações fortemente dependentes do material e do pré-tratamento do eletrodo, em particular, as camadas de óxido superficiais, inevitavelmente presentes ou formadas. Conseqüentemente o mecanismo é muito complexo e pouco definido.

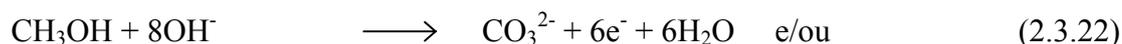
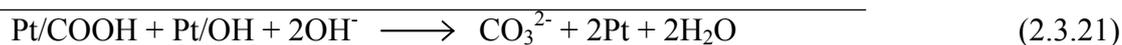
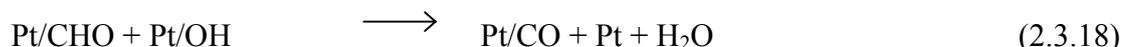
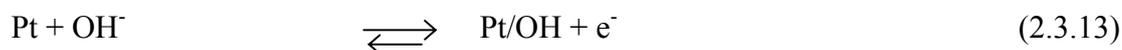
Para a oxidação do metanol, sobre eletrodos de platina, em solução aquosa ácida, obtiveram-se as seguintes reações:³⁹



Através de associação de diferentes técnicas de análise pode-se demonstrar a formação de radicais Pt/CHO e/ou Pt/CO no ânodo de Pt durante a oxidação. O processo de oxidação é inibido pela presença de ânions externos em baixas concentrações, bloqueando sítios ativos da superfície do eletrodo. Este efeito é negligenciável na presença de ânions “duros”, como nitrato e fluoreto, enquanto na presença de ânions “moles”, como iodeto e brometo, é forte a inibição. O efeito oposto, ou seja, a catálise do processo de oxidação, é induzido por adátomos de metais, tais como Au e Ru, ou íons metálicos presentes na superfície do eletrodo. Os átomos metálicos interagem com os intermediários formados durante a oxidação.

Em solução ácida, álcoois alifáticos primários são oxidados aos correspondentes aldeídos e ácidos carboxílicos e os álcoois secundários, às correspondentes cetonas.

Para a oxidação do metanol, sobre eletrodos de platina, em solução alcalina, obtiveram-se as seguintes reações:³⁹



A reação em meio alcalino segue mecanismo um tanto diferente da reação em meio ácido, apresentando sucessivas reações de abstração de hidrogênio pelos radicais adsorvidos. Pequenas quantidades de átomos de Pb ou Bi na superfície do eletrodo aumentam a densidade de corrente, e o efeito contrário ocorre na presença de Cd e Tl.

A oxidação de cetonas resulta na quebra da ligação C-C se a cetona contém um grupo α -alquil ou substituição. Este grupo funcional pode também ser reduzido eletroquimicamente à metileno.³⁹ Um exemplo muito investigado é a redução da acetona à propano. Algumas cetonas aromáticas podem reduzir-se em dois estágios: primeiro a pinacols e a potenciais mais negativos a hidrocarbonetos (com ruptura das ligações C=O e C-C central). A habilidade de alguns álcoois secundários reduzirem-se em soluções apróticas abre a possibilidade de redução direta das cetonas aos correspondentes hidrocarbonetos.

A reação predominante de éteres alifáticos durante a oxidação é a α -substituição, por exemplo, hidroxilação ou metoxilação, exceto quando o éter ligado é parte de um pequeno anel no qual o processo de oxidação é acompanhado pela quebra da ligação. A oxidação de

éteres alifáticos cíclicos, sobre eletrodos de Pt, em solução de H₂SO₄, produz hemiacetais cíclicos como produto principal.³⁹

A hidroquinona comporta-se similarmente a monoéteres sob oxidação, produzindo quinona, em solução aquosa.

Compostos contendo nitrogênio são usualmente de fácil oxidação.³⁹ A oxidação eletroquímica de aminas aromáticas e alifáticas em muitos casos induz a uma variedade de produtos, porém, a oxidação de amidas resulta na formação de somente um produto principal.

Os potenciais de oxidação de aminas alifáticas dependem de sua estrutura.³⁹ Aminas primárias são mais difíceis de se oxidarem do que aminas secundárias e terciárias. A oxidação eletroquímica de aminas alifáticas simples é complexa e pode induzir a uma variedade de produtos.

Em um primeiro passo a amina é oxidada ao radical catiônico, o qual pode decompor-se por quebra da ligação C-N produzindo um íon, relativamente estável. Usualmente, entretanto, o cátion pode desprotonizar e se oxidar, produzindo um íon. Este pode hidrolisar a um aldeído e amina ou amônia, ou ainda, adicionar-se a um nucleófilo, dando produtos substituídos. Sob condições básicas, usando certos eletrodos de óxido metálico pode ser promovida a desprotonação e finalmente a oxidação a um composto nitrila.

Aminas aromáticas são usualmente muito fáceis de oxidarem, induzindo a uma variedade de produtos dependendo de sua estrutura e condições de eletrólise. Os produtos podem variar em função do solvente ser aquoso ou orgânico, ácido ou básico.

O mecanismo para a oxidação de amidas na presença de nucleófilos como água, álcool ou ácido carboxílico inicia por uma oxidação com um elétron formando um radical catiônico no nitrogênio. Isto é seguido pela perda de um segundo elétron e um próton gerando um íon, o qual é adicionado ao nucleófilo. Geralmente ocorre, então, uma dealquilação pela quebra da ligação C-N, originando o produto final.

O grupo amida também é redutível, sobre eletrodos de Pb e Hg, em meio fortemente ácido, usualmente forma compostos metálicos. Em condições apróticas, várias amidas sofrem redução reversível de um elétron a radicais aniônicos estáveis.³⁹

Amidas alifáticas de fórmula geral RCONH₂ não têm sido muito investigadas, já as benzamidas reduzem-se a benzilaminas. Em solução alcalina, o N-substituído benzamida sofre quebra catódica formando álcool benzílico e uma amina.

Amidas contendo no mínimo um hidrogênio ligado ao nitrogênio são suficientemente ácidas, em meio aprótico, envolvendo hidrogênio na redução sobre platina, resultando no correspondente ânion amida.³⁹

Poucos estudos foram conduzidos sobre o comportamento eletroquímico das substâncias húmicas. Alguns estudos indicam propriedades redutoras dos ácidos húmicos e potenciais redox na faixa de +0,38 a +0,32V para ácidos húmicos extraídos de uma turfa.⁵ Um sistema ácido húmico, extraído de uma turfa, e água foi considerado como um par redox reversível e seu potencial redox, E₀, foi determinado +0,7V.⁴⁰

Informações sobre a natureza de qualquer par redox de ácidos húmicos são escassas, porém, sugere-se que sob condições alcalinas, componentes como quinonas e fenóis produzam, em estado estacionário, um potencial redox misto.⁴¹

As relativamente escassas investigações sobre reações redox envolvendo substâncias húmicas indicam que ácidos fúlvicos podem reduzir uma variedade de íons metálicos.²⁶ Reações de redução têm sido observadas na presença de ácidos fúlvicos para os pares redox: Fe³⁺/Fe²⁺, I⁰/I¹⁻, Hg²⁺/Hg⁰, V⁵⁺/V⁴⁺ e Cr⁶⁺/Cr³⁺. Foram registrados os potenciais redox padrão de +0,7V para ácido húmico e +0,5V para ácido fúlvico, sugerindo que o ácido fúlvico é melhor agente redutor do que o ácido húmico.²⁶

As substâncias húmicas, pela sua habilidade de complexação de metais, têm sido usadas como agentes complexantes empregados na produção de eletrodos modificados utilizados em algumas técnicas eletroquímicas para a determinação de íons metálicos. O ácido húmico pode ser misturado a uma pasta de carbono⁴² ou também a outros agentes complexantes⁴³ para a produção dos eletrodos. Estes, apresentam simples e rápida renovação

da sua superfície, evitando efeitos de memória ou contaminação entre experimentos. Outra característica importante está na grande “janela” de trabalho que em geral está entre $-1,2$ a $+1,0V$.⁴⁴

Os eletrodos modificados oferecem propriedades atrativas para a investigação eletroquímica, apresentando baixa corrente de fundo em ampla faixa de potencial, alta capacidade de extração-adsorção⁴⁵ e a possibilidade de modificação química de sua composição, proporcionando o estudo das interações de ácidos húmicos com metais.⁴⁴

2.4 Material das Tubulações

O material geralmente empregado na construção de tubulações para o transporte de derivados do petróleo e tanques de armazenamento de combustíveis é um aço carbono comum, na maioria das vezes contendo inclusões. As inclusões são conhecidamente locais preferenciais para a nucleação de pites em aços inoxidáveis.⁴⁶⁻⁵³ Para estes materiais os estudos de corrosão foram desenvolvidos em meios agressivos como NaCl,⁴⁶⁻⁵¹ HCl^{52,53} e H₂SO₄⁵² contendo soluções de média ou altas concentrações. A distribuição de inclusões tem importante papel e aparentemente maiores inclusões ou regiões com maior densidade de inclusões são preferenciais à nucleação de pites.^{47,50,51}

O início do pite é descrito como uma dissolução química e/ou eletroquímica da inclusão, mas os componentes das inclusões são estáveis sob certas condições, como, por exemplo, o MnS é estável entre pH 4,8 e 13,8 e abaixo de 0,1V com referência ao eletrodo normal de hidrogênio.⁵³

Uma análise detalhada realizada em aço inoxidável 303 mostra que o diâmetro médio das inclusões é de aproximadamente 2-3 μ m e a densidade de inclusões é de aproximadamente 5-6/100 μ m².⁵² Considerando o papel das inclusões em provocar a corrosão por pite em aços inoxidáveis, foi demonstrado que além da composição química, o tamanho e a forma das inclusões podem ser importantes para a estabilização da corrosão por pite. Ensaio de corrosão realizados em uma solução de FeCl₃ 10% fornecem um potencial redox de 900mV

em relação ao eletrodo normal de hidrogênio a um pH ácido (pH 1,5). Após a exposição de 10min nesta solução a inclusão é dissolvida. Basicamente, o pite começa em torno da inclusão em 20% das inclusões da superfície da amostra, para 25% das inclusões o ataque ocorre somente dentro da inclusão, 40% das inclusões não foram atacadas e 10% das inclusões apresentaram ataque misto ou um comportamento não definido.⁵²

Estudos de microscopia de força atômica revelam que o pite se inicia na borda da inclusão em aço inoxidável 316L e que uma limpeza por ultrassom não só remove o precipitado dentro da cavidade formada pela dissolução da inclusão, mas também mostra evidências da formação do pite até a própria matriz metálica.⁵³

Foi também investigado a respeito do comportamento da região rica em óxidos das inclusões de aços inoxidáveis em processos corrosivos. Esta região geralmente é dita inerte, mas meios corrosivos que produzam baixos valores de pH no interior do pite proporcionam a dissolução parcial do óxido da inclusão.⁴⁹

Sendo assim, para o estudo da corrosão em solos é importante não só a análise das características dos solos e seus componentes, mas também, a caracterização e estudo do comportamento dos materiais metálicos utilizados na construção das tubulações enterradas.

2.5 Proteção de Tubulações Enterradas

Para a proteção externa de tubulações enterradas os principais materiais utilizados como revestimentos são polietileno, betume, alcatrão de hulha-epóxi (Coal Tar), FBE (fusion bonded epoxy) e fitas plásticas (Torofitas), sendo muitas vezes empregada uma mistura destes materiais.^{1,3} Estes revestimentos apresentam, na maioria das vezes, poros, falhas, absorção de umidade e envelhecimento com o tempo, expondo a superfície metálica ao ambiente.² Dessa maneira, todas as estruturas metálicas enterradas, mesmo as bem revestidas, estão sujeitas à corrosão pelo solo. Atualmente, são utilizadas técnicas eletroquímicas in-situ para o monitoramento da corrosão de tubulações enterradas com revestimento, principalmente, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.⁵⁴

A proteção catódica induz a formação de um meio alcalino ao seu redor, tanto através de ânodos de sacrifício, quanto por corrente impressa.⁶ Kung, em 1933, foi o primeiro a postular que o potencial necessário para cessar a corrosão está próximo à $-0,77\text{V}$ em relação ao eletrodo saturado de Cu/CuSO_4 . Entretanto, na presença de sulfetos, bactérias, temperaturas elevadas e ambientes ácidos este potencial pode não ser suficiente.⁵⁵ Sugeriu-se então que para altas temperaturas até 95°C o potencial de proteção aumenta negativamente $2\text{mV}/^\circ\text{C}$, sendo que para a proteção de tubulações enterradas isoladas termicamente o potencial de proteção é de $-1,35\text{V}$ em relação ao eletrodo saturado de Cu/CuSO_4 .⁵⁵

O método padrão de proteção catódica é isolar eletricamente a estrutura a ser protegida e aplicar um potencial de corrente direta, na maioria dos casos -1V com relação ao eletrodo saturado de Cu/CuSO_4 . Este potencial negativo previne a corrosão da estrutura. Em certos pontos ao longo da tubulação existem vários tipos de equipamentos elétricos, como motores, válvulas, medidores, compressores, equipamentos para monitoração, etc. Estes equipamentos são partes integrantes da tubulação protegida catodicamente, porém, quando estes equipamentos são aterrados, podem aumentar a demanda do sistema de proteção catódica. Esta perda de potencial pode ser compensada através de instalação de retificadores.⁵⁶

A proteção catódica dá-se através de dois processos principais: a galvânica ou por ânodos de sacrifício e por corrente impressa.^{2,6} Na primeira geralmente é usado Mg puro ($-1,75\text{V}$) ou suas ligas ($-1,60\text{V}$), Zn ($-1,10\text{V}$), Al puro ($-0,8\text{V}$) ou suas ligas ($-1,05\text{V}$), por apresentarem potencial mais negativo na série galvânica, medidos em relação ao eletrodo saturado de Cu/CuSO_4 , em solo neutro. A superproteção catódica das estruturas pode ser prejudicial pois induz à liberação de hidrogênio o que pode ocasionar a fragilização do metal ou empolamento do revestimento. O revestimento adequado deve resistir a ambientes alcalinos.

Como ânodo de sacrifício é comumente empregado Zn , envolvido por um leito composto de mistura de gesso, bentonita e sulfato de sódio, para aumentar a eficiência do ânodo. Assim, é facilitada a passagem de corrente elétrica do ânodo para o solo, evitada a formação de películas isolantes na superfície do ânodo e proporcionado o desgaste uniforme do ânodo.⁶

A proteção por corrente impressa se dá por fluxo de corrente elétrica contínua através do solo, dispersa através de ânodos inertes envolvidos por um material condutor de coque metalúrgico, podendo ser de grafite, ferro, chumbo ou titânio, de acordo com o tipo de solo.⁶ Esta corrente é fornecida por uma fonte geradora que terá a potência e tensão necessárias para a proteção da estrutura metálica, em função da resistividade elétrica do solo.

Modelamentos matemáticos foram desenvolvidos para garantir a performance do sistema de proteção catódica em caso de ocorrência de correntes de fuga e danos no revestimento orgânico.⁵⁷⁻⁶⁰ Estes programas são utilizados como ferramenta para identificar fatores que controlam a eficiência da proteção catódica em diferentes condições operacionais.

2.6 O Ferro em Soluções de Sulfato

O ferro puro em soluções contendo sulfato é submetido à corrosão generalizada e por pite. Muitos autores descrevem a ocorrência de duas transições ativa-passiva independente da concentração do sulfato e valores de pH.⁶¹⁻⁷⁰ O segundo pico ativo foi identificado anteriormente⁶² como o início da corrosão por pite, seguido, a potenciais muito maiores, pela inibição do pite.

O processo de pite foi estudado⁶¹ em soluções de Na_2SO_4 $0,5\text{mol.L}^{-1}$ em valores de pH entre 2,7 e 10 e apresentaram que os potenciais de pite e de inibição do pite estão relacionados à corrosão e à passivação, respectivamente. Conclui-se que a faixa de potencial, na qual a superfície do ferro pode ser mantida ativa na solução acidificada dentro do pite, determina a faixa de potencial da estabilidade do pite.

Para concentrações de sulfato de $0,15$ a $0,5\text{mol.L}^{-1}$ e valores de pH de 8,4 a 10, os potenciais de pite não diferem muito e mantém-se entre -350 e -400mV .^{61,64} Para concentrações de sulfato de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ a $0,1\text{mmol.L}^{-1}$ e um pH de 8,45, encontrou-se que o potencial de pite torna-se mais positivo e as correntes de pite menores, quando a concentração

de sulfato é diminuída.⁶⁶ A polarização prolongada na faixa do potencial de pite resulta em um intenso pite e em um aspecto de corrosão generalizada da superfície do ferro.⁶⁵

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Amostras metálicas

Os metais utilizados como corpos de prova para o estudo da corrosividade de substâncias húmicas solúveis e das amostras de solos foram o aço API 5L X56 fabricado pela CONFAB e fornecido pela COSIPA e o ferro ARMCO (comercialmente puro), utilizado para realizar-se uma comparação com a morfologia do ataque às inclusões do aço. Este aço é empregado para a construção de dutos petroquímicos. As composições nominal e química, sendo esta determinada por Espectrometria de Emissão Óptica, são apresentadas na Tabela 1. A Tabela 2 apresenta a composição química do Fe ARMCO analisado anteriormente, expressa em percentual em peso.

Tabela 1. Composição Nominal e Química (% peso) do aço API 5L X56.

Material	Composição Nominal (máx.)															
	C	Mn	P	S	Si	Al	Ca									
API 5L X56	0,26	1,35	0,03	0,03	0,035	0,03	0,03									
Composição Química																
API 5L X56	Mn	W	Si	C	Cu	Ni	Cr	Nb	Al	Mo	Ca	V	Ti	P	S	Fe
	1,04	0,3	0,2	0,15	0,1	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,001	Bal.

Tabela 2. Composição química (% peso) do Fe ARMCO.

Material	Composição Química					
	C	Mn	P	S	Si	Fe
Fe ARMCO	0,001	0,002	0,05	0,022	0,02	Balanço

As amostras metálicas foram preparadas utilizando-se uma cortadeira marca Buehler modelo Isomet 1000, lixas marca Struers, politriz marca Struers modelo DP-10 e pasta de diamante para polimento metalográfico de 1 e ¼ µ marca Arotec. Para a secagem das

amostras foram empregados água destilada e deionizada, álcool comum 96° das marcas Top Glass e FBC Química Ltda. e ventilação fria, proveniente de secador marca Philips. E para o armazenamento das amostras foram utilizados dessecadores de vidros os quais foram mantidos sob vácuo com a utilização de uma bomba de vácuo marca JB Industries Inc. modelo DV-85N-250.

Estas amostras foram caracterizadas por microscopia utilizando-se um microscópio ótico marca Olympus BX60M e um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL JSM-5800.

3.1.2 Substâncias Húmicas Solúveis

O material utilizado para a extração das substâncias húmicas solúveis foi um solo turfoso proveniente do município de Araranguá no Estado de Santa Catarina e fornecido pelo Laboratório de Horticultura da Faculdade de Agronomia da UFRGS. As amostras de ácidos húmico (AH) e fúlvico (AF) foram extraídas para a realização da fase experimental do Mestrado, sendo na dissertação descritos os materiais empregados para a extração, purificação e caracterização destas substâncias.⁷¹

Os ácidos húmico e fúlvico foram aqui caracterizados por espectroscopia Raman usando-se um espectrofotômetro Dilor-Jobin Yvon acoplado a um microscópio ótico Olympus BX60M. O laser utilizado foi He-Ne de 632.82nm de comprimento de onda a uma potência de 12mW.

3.1.3 Solos

Foram estudadas sete diferentes amostras de solos coletadas em diferentes municípios do Estado do Rio Grande do Sul: Canoas, Nova Santa Rita, Glorinha, Santo Antônio da Patrulha e Osório. Para a amostragem, a preparação, o transporte e a armazenagem destas amostras foram empregados cilindro plástico com uma das extremidades cortada em diagonal, espátulas e pás plásticas, sacos plásticos com fechamento hermético, repartidor de amostras, peneiras de 4,8mm e 19,1mm, gral de ágata, balança analítica da marca Marte, bandejas plásticas e dessecador grande de vidro.

Para a obtenção dos extratos aquosos de solos foram empregados água destilada e deionizada, frascos plásticos de 1L com tampa, agitador magnético marca Fisatom modelo 752A, espátulas, provetas e copos plásticos com graduação, balança analítica da marca Marte e equipamento medidor de pH marca Mettler Toledo modelo 340.

3.1.4 Testes Eletroquímicos

Para a realização dos testes eletroquímicos foram utilizados um bipotenciostato marca Pine Instrument Company modelo AFCBP1. A aquisição dos dados foi realizada por programa computacional desenvolvido no próprio laboratório com o software Testpoint.

Os testes foram procedidos em célula de três eletrodos. Utilizou-se uma amostra de aço ou ferro como eletrodo de trabalho; platina, em forma de rede, como contra-eletrodo; e eletrodo de sulfato de mercúrio, marca Analion, em solução saturada de sulfato de potássio, como eletrodo de referência. Este, apresenta potencial de equilíbrio de +650mV em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). Todos os potenciais citados neste trabalho se referem ao eletrodo normal de hidrogênio. Foram também utilizados os reagentes químicos Na_2SO_4 anidro P.A. marca Merck, K_2SO_4 P.A. marca Merck e gás Nitrogênio da White Martins.

Os experimentos sob atmosfera controlada foram realizados em câmara climática da marca Weiss Technik, modelo WK 180, condutivímetro digital portátil com padrões para calibração da marca Lutron, modelo CD-4303 e balança analítica da marca Marte. Foi ainda

utilizada a solução composta por 1L ácido clorídrico (HCl) acrescido de 20g de óxido de antimônio (Sb_2O_3) e 50g de cloreto de estanho ($SnCl_2$), conhecida como solução de Clarke, para a remoção de produtos de corrosão das amostras metálicas, segundo a norma técnica ASTM G1-90.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das Amostras Metálicas

As amostras de aço foram cortadas a partir de duto. Para uma primeira caracterização do aço API 5L X56 as amostras foram cortadas nos sentidos transversal, longitudinal e superficial em relação ao sentido da sua laminação, de maneira a obterem-se amostras de cerca de $1,5cm^2$ de área total. As amostras de ferro foram cortadas a partir de uma chapa de maneira a obterem semelhante área às amostras de aço. Todas as amostras foram então lixadas na ordem 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000, 2400 e 4000, polidas a $1\mu m$ e em seguida a $\frac{1}{4}\mu m$, lavadas, secadas e armazenadas em dessecador sob vácuo.

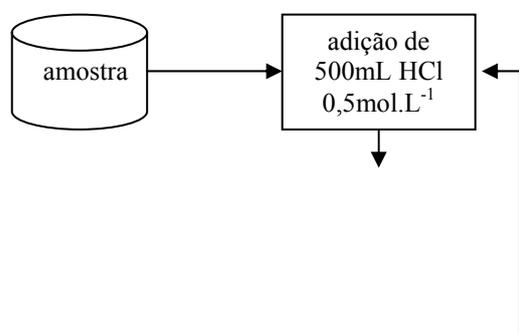
As amostras metálicas preparadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), tanto por imagens obtidas por elétrons secundários, quanto por elétrons retroespalhados. A morfologia do ataque das amostras submetidas a ambientes corrosivos também foi analisada por MEV.

3.2.2 Caracterização das Substâncias Húmicas Solúveis

As substâncias húmicas solúveis foram extraídas pelo método alcalino com solução de NaOH $0,5\text{mol.L}^{-1}$ e a separação das frações húmica e fúlvica foi procedida por acidificação, como descrito detalhadamente na dissertação de Mestrado e mostrado esquematicamente nas Figuras 3, 4 e 5.⁷¹

Foram determinados, anteriormente, os teores de carbono total do solo turfoso e a composição elementar das frações húmicas extraídas da respectiva origem.⁷¹ Estas frações foram, nesta ocasião, caracterizadas por espectroscopias na região do infravermelho, na região do ultravioleta e do visível, por termogravimetria e por microscopia eletrônica de varredura.⁷¹

Agora, estas substâncias húmicas solúveis foram caracterizadas por espectroscopia Raman. Todos os espectros foram efetuados usando uma abertura com um diâmetro de $1200\mu\text{m}$, resultantes de três acumulações de 5s sem utilização de filtro. As amostras foram preparadas em pastilhas contendo somente cada fração húmica.



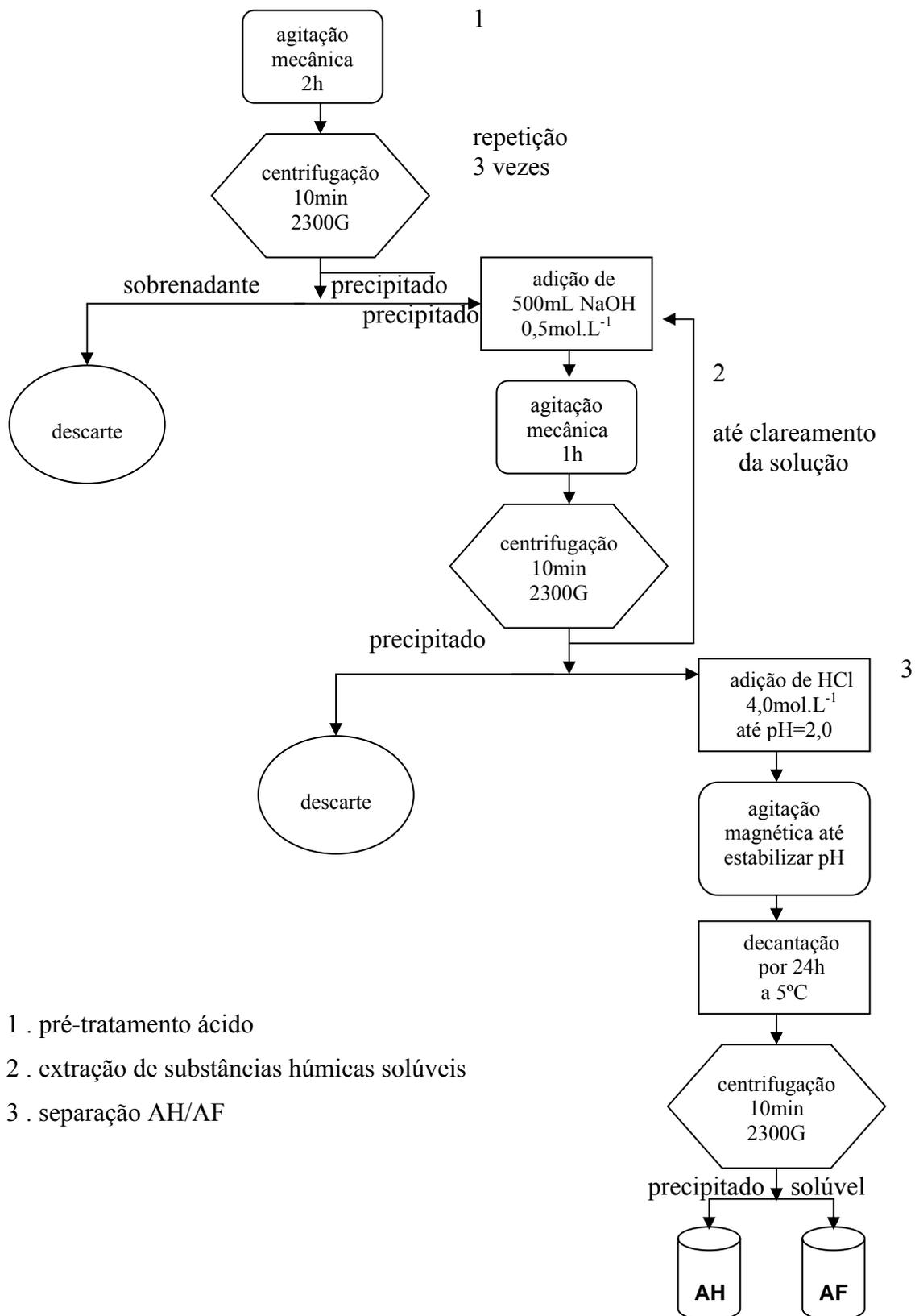
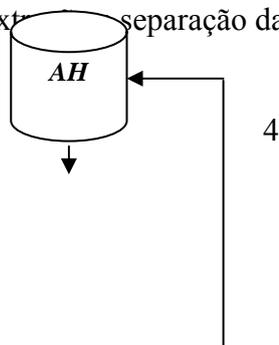


Figura 3. Esquema de extração e separação das substâncias húmicas.



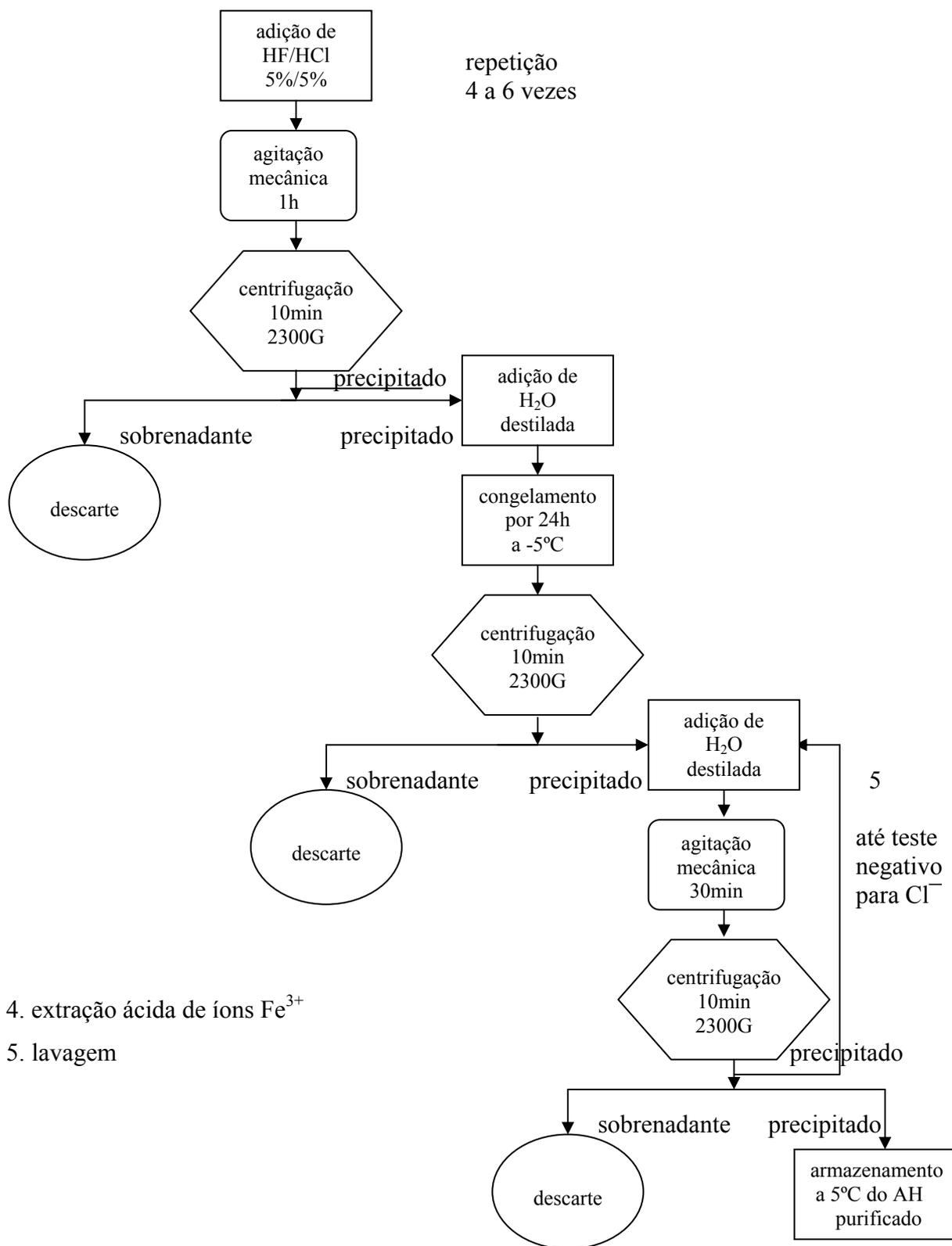
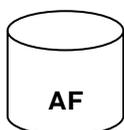


Figura 4. Esquema de purificação do AH.



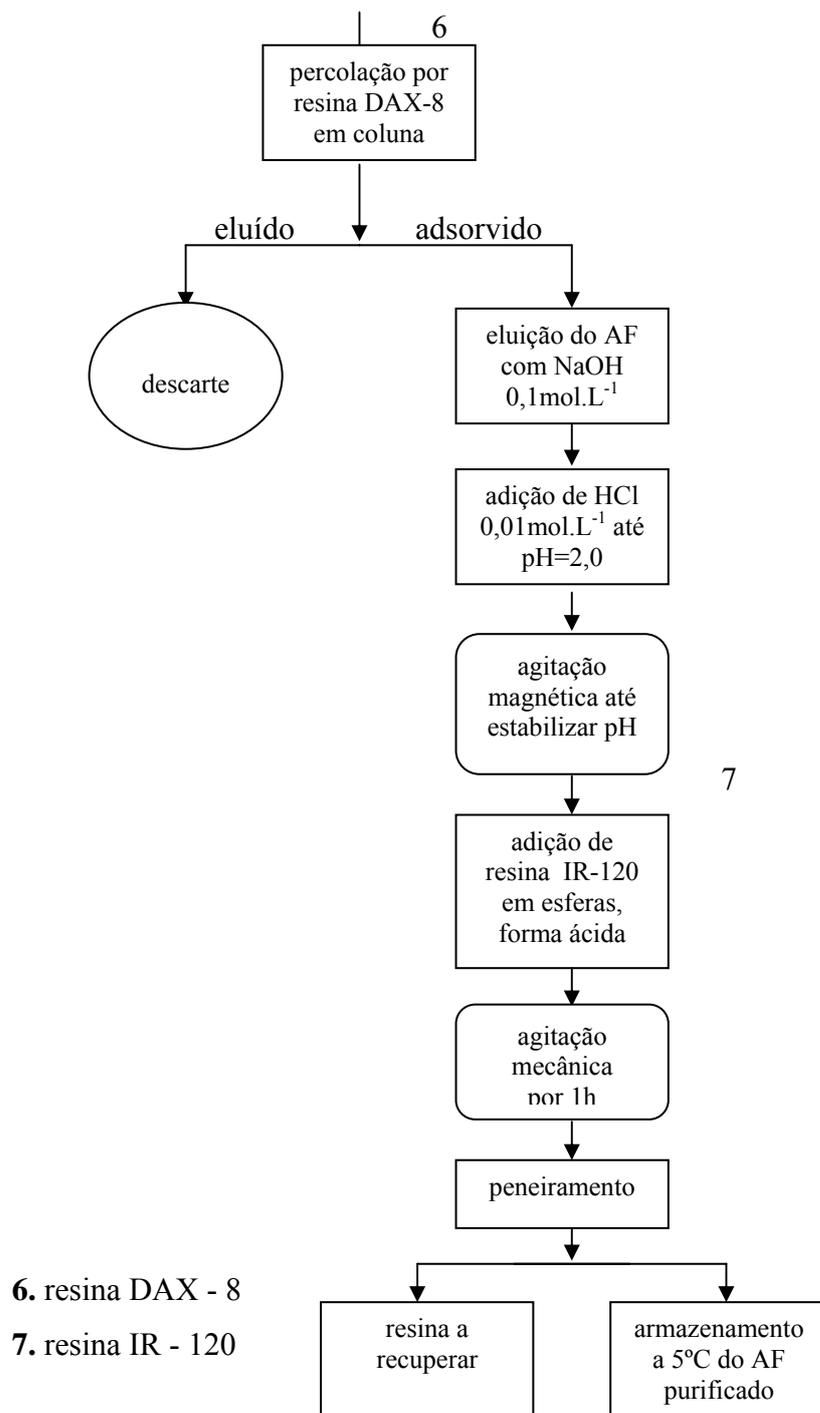


Figura 5. Esquema de purificação do AF.

3.2.3 Corrosividade das Substâncias Húmicas Solúveis

Os testes de corrosão foram procedidos em soluções deaeradas de Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ com adições de AH 3g.L^{-1} e AF 7g.L^{-1} , de acordo com a solubilidade destas frações para o valor de pH 7, respectivamente. O Na_2SO_4 é utilizado como eletrólito suporte, pois estas substâncias orgânicas são de baixa condutividade elétrica, e é empregado em uma concentração compatível com a de ocorrência em solos do sul do Brasil.⁴ Os transientes de potencial de corrosão e os voltamogramas foram obtidos a 25°C . A voltametria cíclica foi realizada a cinco ciclos e em diferentes velocidades de varredura. As medidas dos transientes de potencial de corrosão foram procedidas por um período de 3h.

3.2.4 Coleta e Preparação de Solos

As amostras de solos foram coletadas segundo as instruções técnicas da Faculdade de Agronomia da UFRGS conforme estas etapas:

- a) Determinar o local a ser retirada a amostra de solo;
- b) Desobstruir a superfície da área;
- c) Cravar um tubo de PVC com uma das extremidades cortadas diagonalmente, adquirindo um formato pontiagudo, até a profundidade desejada;
- d) Retirar o tubo e bater a extremidade com o solo em uma bandeja plástica. A fração da amostra que se mantiver aderida à parede interna do tubo deve ser desprezada;
- e) Com o auxílio de uma pá de plástico a amostra da bandeja é recolhida para o interior de um saco plástico com fechamento hermético;
- f) Os sacos plásticos devem ser devidamente etiquetados e mantidos protegidos dos raios solares e refrigerados, até sua análise.

O material utilizado nas amostragens foi devidamente limpo entre as coletas. Na Figura 6 é apresentado um mapa esquemático das tubulações para transporte de petróleo que ligam o litoral (município de Tramandai) à região metropolitana (Canoas). São indicados no

mapa os pontos de coleta de solos ao longo das tubulações. Estes dutos pertencem à empresa, responsável pelo transporte de petróleo e derivados nas diferentes regiões do Brasil. Os locais de amostragem foram escolhidos de acordo com a facilidade de acesso, pois a empresa somente podia nos disponibilizar os locais onde houvesse um ponto de teste. Na Tabela 3 são relacionados o número da amostra de solo e a sua localização. As amostras foram retiradas à cerca de 1m de profundidade, onde se encontra a mediatriz superior da tubulação.

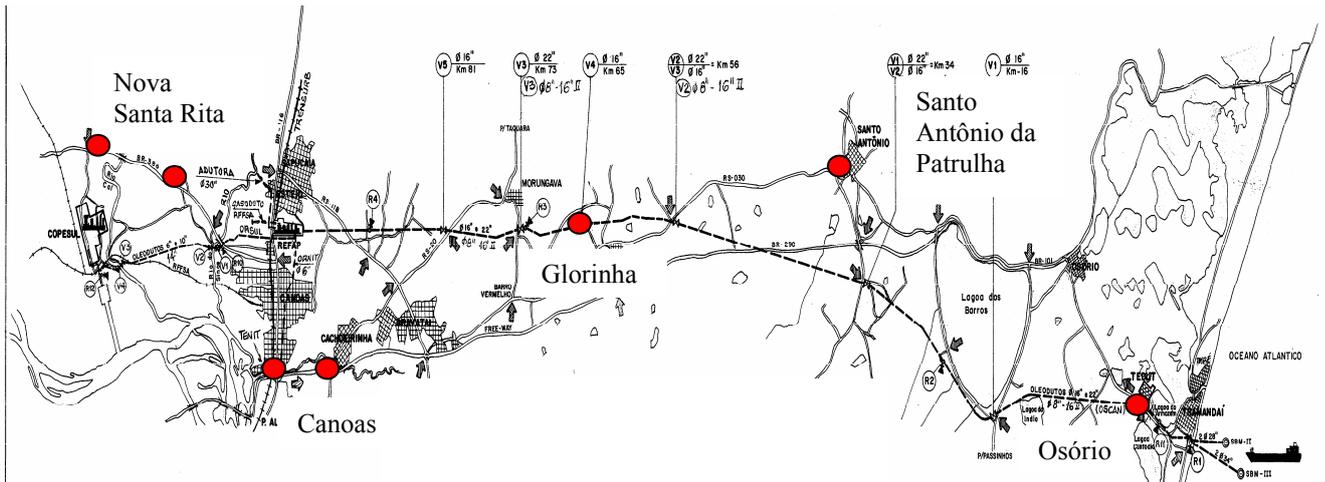
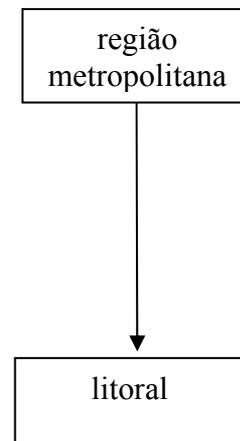


Figura 6. Mapa de pontos de coleta de amostras de solos.

Tabela 3. Quadro de locais de amostragem de solos.

Amostra de Solo	Local de Amostragem (município)
1	Canoas
2	Canoas
3	Nova Santa Rita
4	Nova Santa Rita
5	Glorinha
6	Santo Antônio da Patrulha
7	Osório Terminal da empresa



Parte das amostras foi encaminhada ao Laboratório de Solos do Departamento de Agronomia da UFRGS para a realização imediata de caracterização pelos testes de pH (potenciometria), condutividade elétrica (condutivimetria), teor de umidade (Anexo da Norma

Técnica ABNT NBR 6457/1986), teor de íons sulfato (extração com CaHPO_4 500mg.L⁻¹ de P), teor de íons cloreto (extração H_2O / espectrofotometria de absorção molecular / $\text{Hg}(\text{SCN})$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) e teor de metais (Fe, Na, Ca, K, Mg, Al) por espectrofotometria de absorção atômica.

A outra parte do material foi ainda dividida para a realização de experimentos de corrosividade sob atmosfera controlada e experimentos eletroquímicos em ambiente de solo simulado. As amostras foram secas às condições ambientais, homogeneizadas, quarteadas e passadas em peneiras de 19,1mm e 4,8mm, segundo a Norma Técnica da ABNT NBR 6457/1986 para a Preparação de Amostras de Solos e Ensaio de Caracterização.

As amostras já peneiradas, passantes na peneira de 4,8mm, destinadas ao estudo da corrosividade de solos sob atmosfera controlada foram simplesmente colocadas em recipientes circulares de vidro (ausência de compactação).

3.2.5 Corrosividade de Solos sob Atmosfera Controlada

Os teores de condutividade elétrica de cada amostra de solo com a variação da umidade relativa (UR) do ambiente foram avaliados sob atmosfera controlada em câmara climática. Foram admitidos os valores de 0, 10, 25, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 77, 79, 81, 83, 85, 87, 89, 91, 93, 95, 97, 98% de UR com precisão de $\pm 0,5\%$ e temperatura fixada em 25°C. Para a realização da leitura da condutividade elétrica dos solos cada valor de UR foi mantido durante 24h antes desta determinação para a garantia de que no interior das amostras de solos também estivesse a esta UR. Em teste prévio determinou-se que o tempo para que a totalidade da amostra de solo atingisse a UR do ambiente foi cerca de 6h.

Em um segundo momento, três amostras de aço API 5L X56 previamente preparadas e pesadas em balança analítica, foram enterradas em cada uma das 7 diferentes amostras de solos e então as amostras de solos foram preparadas sem compactação. Estes sistemas solo / metal foram submetidos a valores de UR de 55, 60, 80 e 90%, sendo que cada condição foi

mantida durante 15 dias antes da retirada das amostras metálicas. Cada corpo de prova foi então submetido a uma limpeza com solução de Clarke seguindo a Norma Técnica ASTM G1-90 para a remoção de produtos de corrosão em amostras metálicas. O processo consta da retirada da amostra metálica do solo com pinça de teflon, mergulho em solução de Clarke sem agitação durante 1, 2, 3,...10min, respectivamente, seguida de lavagem com álcool, secagem a frio e pesagem. Os dados então foram trabalhados no Programa Origin para o estabelecimento dos gráficos de taxa de corrosão vs. UR e Δ massa vs. UR.

A taxa de corrosão foi calculada pela seguinte fórmula, seguindo a norma técnica ASTM G1 - 90:

$$\text{Taxa de Corrosão} = (K \times W) / (A \times t \times D)$$

Onde: K = constante para definir unidades = $(8,76 \times 10^4 \text{ mm/ano})$

t = tempo de exposição em horas

A = área em cm^2

W = perda de massa em g

D = densidade em g.cm^{-3} para o aço carbono = $7,86 \text{g.cm}^{-3}$

3.2.6 Corrosividade em Extratos Aquosos dos Solos

Os ensaios eletroquímicos em ambiente de solo simulado foram realizados em soluções contendo os componentes aquo-solúveis dos solos (extratos aquosos). A preparação do extrato aquoso do solo é necessária para a determinação da concentração das espécies solúveis que podem interferir no processo de corrosão pelo solo. Dentre estas, existe particular interesse pela concentração de sulfatos, cloretos, potássio, sódio e cálcio. A preparação do extrato aquoso consiste, basicamente, na manutenção de uma determinada quantidade de solo em contato com água destilada, por um tempo suficiente para que haja a dissolução das espécies desejadas. O procedimento adotado é comumente empregado e descrito pelo Laboratório de Química Analítica do CEPTEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica:⁷²

- a) Separar aproximadamente 500g de solo nas condições como coletado;
- b) Espalhar em uma bandeja plástica e secar ao ambiente durante 48h;
- c) Peneirar utilizando peneira com abertura de 2,5mm, moer com gral de ágata grãos maiores e retirar com pinça eventuais folhas, gravetos e raízes;
- d) Colocar 200g de solo seco em copo graduado;
- e) Acrescentar a quantidade de água destilada necessária para que o copo contenha 200g de solo seco e 1L de água;
- f) Durante um período de 6h homogeneizar manualmente a mistura a cada 30min, utilizando bastão de vidro;
- g) Deixar a mistura repousar durante 24h, mantendo o copo graduado coberto por filme de PVC para evitar a evaporação;
- h) Após o período de repouso o solo terá decantado e as espécies terão passado para a fase líquida, podendo-se apenas verter o líquido sobrenadante.

Os extratos aquosos foram encaminhadas à caracterização no Laboratório de Análises do Centro de Ecologia da UFRGS, pelos testes de teor de íons sulfato e íons cloreto, segundo as respectivas técnicas empregadas por este Laboratório: turbidimetria (“Standard Methods 20TH”) e volumetria de precipitação (NBR 13797/1997). Foram medidos os valores de pH e condutividade elétrica dos extratos por equipamento medidor de pH digital e condutivímetro digital, respectivamente.

Amostras de aço API 5L X56 foram submetidas a cada uma das sete amostras de extratos aquosos de solos pelo emprego de voltametria e transientes de potencial de corrosão. Foram realizadas varreduras de potencial no intervalo de -850 a +100mV, em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH) e a velocidade de varredura de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Todos os experimentos foram realizados sem a presença de oxigênio para a simulação das condições anaeróbias a que as tubulações enterradas estão submetidas. As amostras do aço API 5L X56 atacadas tiveram a morfologia observada por MEV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Microestrutura do Aço API 5L X56

A micrografia apresentada na **Figura 7**, obtida por MEV, por imagem por elétrons secundários, apresenta a amostra de aço API 5L X56 atacada com Nital 2% (Etanol + 2% HNO₃) cortada nas diferentes seções com relação à direção de laminação: Transversal (T), longitudinal (L) e superficial (S). O contorno de grão revelado pelo ataque químico evidencia um leve alongamento do grão, na seção longitudinal, não observado nas demais seções, evidenciando que o aço foi recozido após a laminação. Para a realização dos ensaios de corrosão e caracterização do aço API 5L X56 optou-se por utilizar as amostras cortadas na seção transversal à laminação, por ser esta a seção com o maior número de inclusões, como será evidenciado pelos histogramas apresentados a seguir.

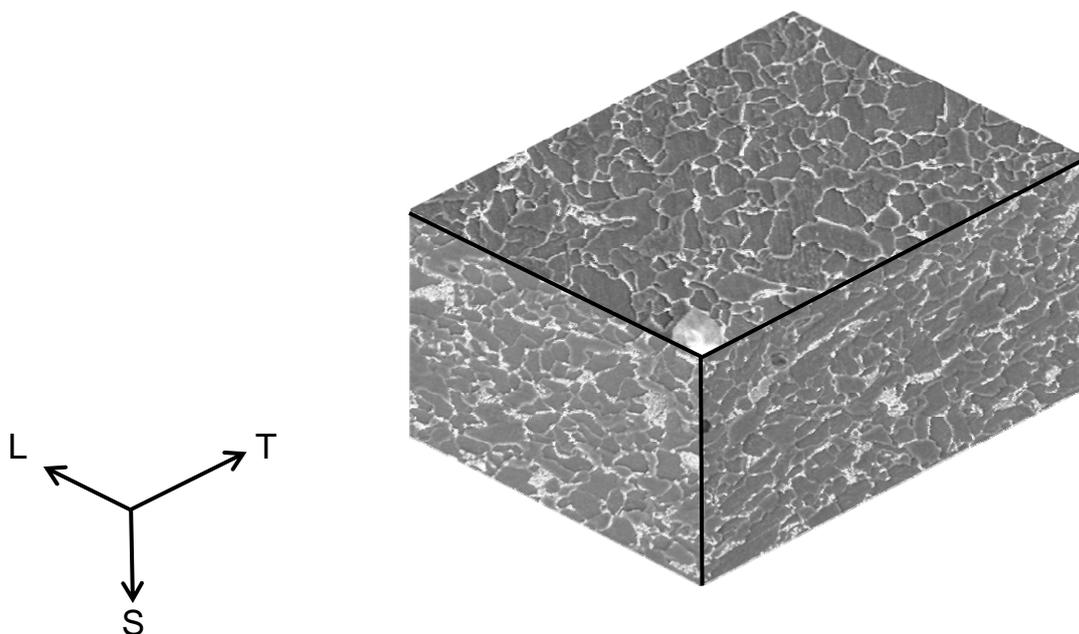


Figura 7. Micrografia do aço API 5L X56 cortado nas diferentes seções com relação à direção de laminação (L = longitudinal, T = transversal e S = superficial).

As amostras de aço foram mapeadas por MEV em uma faixa ao longo de toda a largura de uma de suas faces. Pela utilização do programa de análise de imagens “*Image*” foram determinadas a densidade de inclusões (pela diferença de contraste entre a matriz e as inclusões nas imagens digitalizadas obtidas por MEV) e a área das inclusões. Com estes dados foram obtidos histogramas relacionando densidade e diâmetro das inclusões em cada seção de corte com relação à direção de laminação do aço API 5L X56 (Figura 8). Observa-se a presença das maiores inclusões na seção longitudinal e a maior quantidade de inclusões na seção transversal, assim como a segregação das inclusões.

O aço API 5L X56 apresenta a maior parte das inclusões na forma arredondada (Figura 9.a e 9.c) e de composição heterogênea (Figuras 9.b e 9.d), típica de aços com inclusões modificadas pela adição de Al, Si e Ca para o aumento de sua resistência mecânica. A análise química elementar por espectrometria de raios-x por energia dispersiva revela que as inclusões são compostas de duas regiões de composições distintas, os óxidos e os sulfetos (Tabela 4), evidenciadas pela imagem obtida por elétrons retroespalhados (Figura 9.b e 9.d). A região escura e menos densa é formada por óxidos (interior da inclusão) e a região clara e densa é formada por sulfetos (borda da inclusão). Pode-se propor que os óxidos apresentem na sua composição Al_2O_3 , CaO, MgO e SiO_2 , enquanto a região de sulfetos seja rica em CaS e MnS, estando também presentes Al, Fe e pequeno conteúdo de Mg. No entanto, devido à pequena dimensão desta última região, a detecção de seus componentes pode ter sofrido interferência da matriz (aço), da região de óxidos e da limitação inerente a esta micro-análise devido à sua resolução lateral (1 μm).

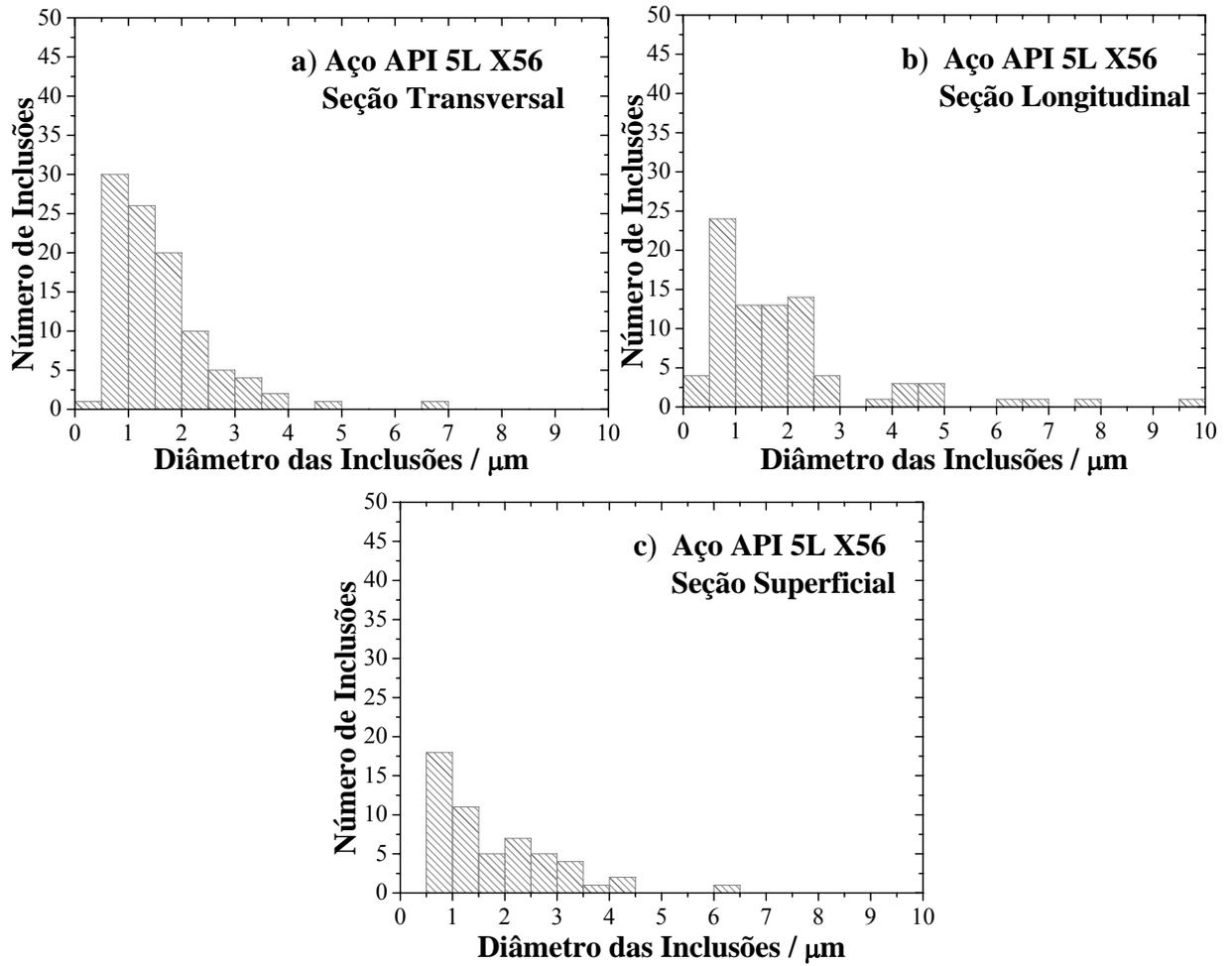


Figura 8. Histogramas do aço API 5L X56 realizados em amostras cortadas nas seções: a) transversal, b) longitudinal e c) superficial, quanto à direção de laminação.

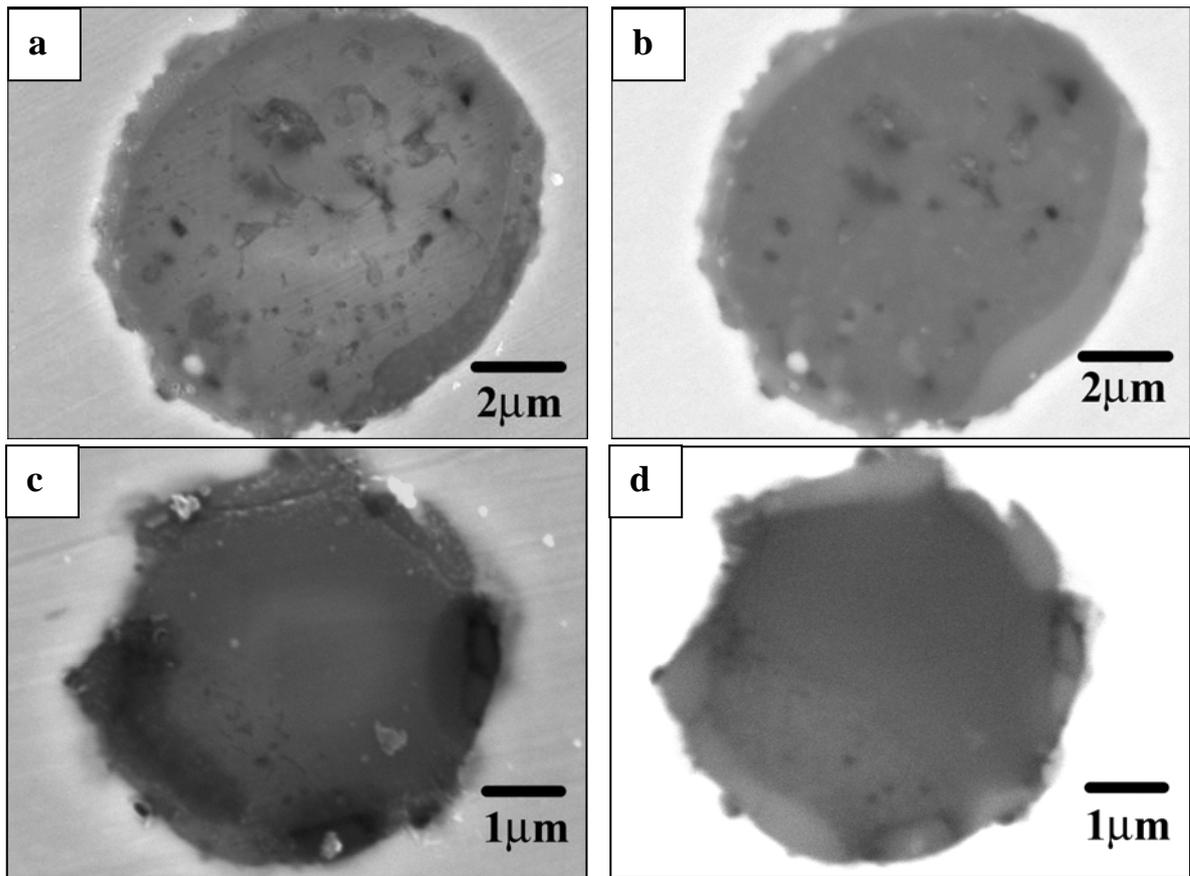


Figura 9. Típicas inclusões de aço API 5L X56 observadas por MEV, (a, c) imagem por elétrons secundários e (b, d) imagem por elétrons retroespalhados.

Tabela 4. Composição de típica inclusão do aço API 5L X56 em (%peso) por análise química elementar por espectrometria de raios-x por energia dispersiva.

Inclusão	Al	S	Ca	Mn	O	Si	Fe	Mg
Sulfetos	22,5	32	36	1,3	-	-	7,8	0,4
Óxidos	30	-	10	-	58	1	-	1

Comparativamente, a densidade de inclusões no aço API 5L X56 é maior do que a encontrada no Fe ARMCO, como foi observado por MEV (Figura 10). O Fe ARMCO não é um material de alta pureza mas foi utilizado neste trabalho para uma comparação com o comportamento do aço no ataque corrosivo.

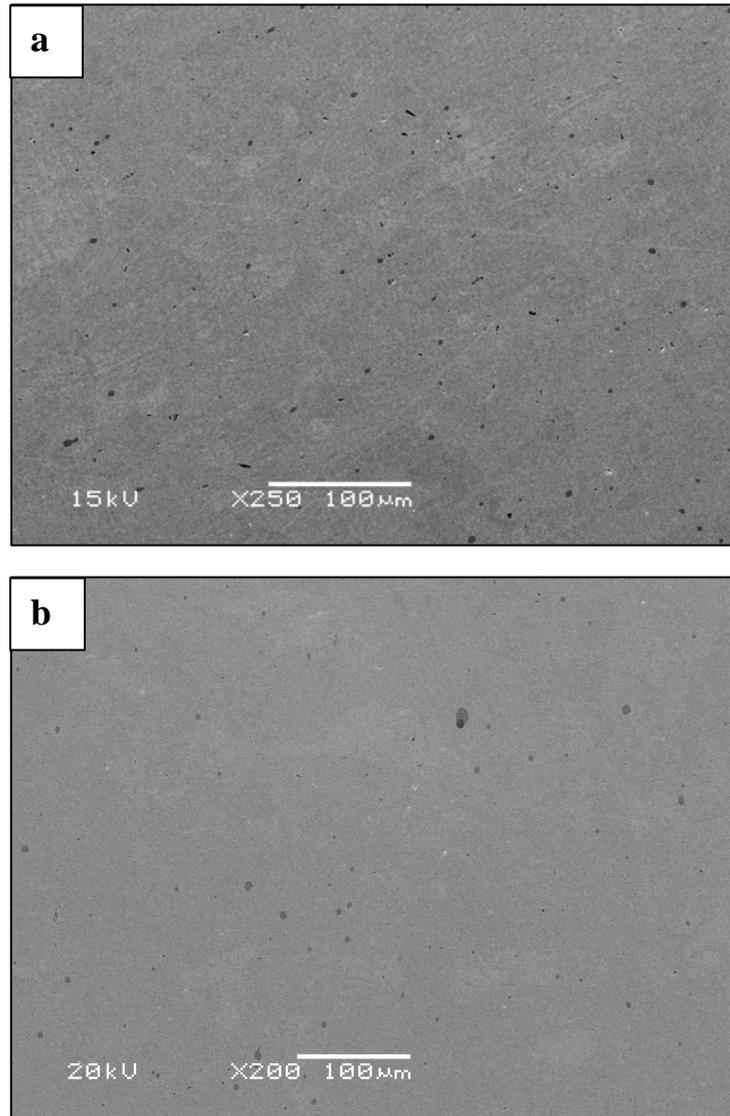


Figura 10. Distribuição de inclusões no (a) aço API 5L X56 e no (b) Fe ARMCO observada por MEV, imagem por elétrons secundários.

4.2 Substâncias Húmicas Solúveis

4.2.1 Caracterização por Espectroscopia Raman

A literatura apresenta espectros de Raman para as substâncias húmicas solúveis de acordo com a sua origem, para ácidos húmicos provenientes de turfa⁷³⁻⁷⁶, carvão⁷³, água do mar⁷³, sedimentos marinhos⁷³, leonardita⁷⁵ e linhito⁷⁵ e ácidos fúlvicos provenientes de água do mar⁷³, sedimentos marinhos⁷³ e turfa.⁷⁶ Alguns exemplos de amostras extraídas de diferentes fontes e seus principais picos detectados por espectroscopia Raman normal, Raman intensificado pela superfície (SERS - “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”) ou Raman por transformada de Fourier (FT-Raman - “Fourier Transformed Raman”), de acordo com seu valor de pH, são apresentados na Tabela 5. As principais atribuições a grupos funcionais por Raman normal⁷³ e espectroscopia Raman intensificada pela superfície⁷⁴⁻⁷⁶ são apresentados na Tabela 6. A presença de poucos picos nos espectros de substâncias húmicas solúveis é atribuída à fluorescência e intensidade das cores das frações húmicas.

Tabela 5. Picos de AH e AF de solos e turfas por Raman normal, Raman intensificado pela superfície ou Raman por transformada de Fourier, segundo referências.^{73,65-78}

Origem da Amostra	Número de Onda dos Principais Picos (cm⁻¹)	pH	Tipo de Raman	Ref.
AH solo Grã Bretanha	1440,1740	neutro	Raman normal	75
AH turfa Irlanda	1167, 1267, 1312, 1617	neutro	SERS	73,76
AH solo “Shitara”	1284,1600	ácido	FT-Raman	77
AH solo “Ishimakisan”	1284,1600	ácido	FT-Raman	77
AH solo “Yamamona”	1284,1600	ácido	FT-Raman	77
AF carvão “Gongxian”	1300, 1620, 1850	ácido	FT-Raman	77
AH turfa Irlanda	1171, 1267, 1312, 1380,	neutro	SERS	78
fração molar 100-300	1580, 1617			
AH turfa Irlanda	1380, 1580	ácido	SERS	78
fração molar 100-300				
AH turfa Irlanda	1170, 1380, 1580	neutro	SERS	78
fração molar 10-20				
AH turfa Irlanda	1380, 1580	ácido	SERS	78
fração molar 10-20				
AF turfa Irlanda	Picos não significativos	neutro	SERS	78
fração molar 10-20				
AF turfa Irlanda	1380, 1580	ácido	SERS	78
fração molar 10-20				
AF turfa Irlanda	1060, 1170, 1330, 1400,	neutro	SERS	78
fração molar 0,5-1	1580			
AF turfa Irlanda	1380, 1580	ácido	SERS	78
fração molar 0,5-1				

Tabela 6. Atribuição dos principais picos de AH e AF por Raman normal e espectroscopia Raman intensificada pela superfície.⁷³⁻⁷⁸

Número de Onda (cm ⁻¹)		Atribuição
1050	AF	C-H aromático
1170	AF	C-H aromático
	AH	
1257	AH	fenol de carboxilato
1312-1340	AH	C-H alifático
1350-1375	AH	anel aromático
1440-1450	AF	C-H alifático
	AH	
1570	AF	anel aromático
	AH	

A Figura 11 apresenta os espectros de Raman obtidos para AH e AF provenientes de turfa. Dois picos próximos de 1337 e 1570cm⁻¹ e um pequeno pico a 1057cm⁻¹ são encontrados para o AH, concordando com espectros de Raman citados na literatura. Comparando-se com espectros de Raman intensificado pela superfície^{74,76-78} as bandas próximas a 1337 e 1570cm⁻¹ e o pico a 1057cm⁻¹ podem ser atribuídos a ligações C-H de grupos alifáticos, anel aromático e C-H de grupos aromáticos, respectivamente. Para o AF somente um pico está presente sendo atribuído à ligação C-H de grupos aromáticos a cerca de 1069cm⁻¹, porém com muito menor intensidade do que para o AH. As razões para a ausência de picos C-H de grupos alifáticos no AF não estão claras, mas podem estar associadas ao alto conteúdo de cátions deste AF. Conclui-se que estes cátions podem estar na forma Ca²⁺, Na⁺ e Al³⁺ complexados a grupos funcionais, os quais provavelmente são grupos carboxílicos.⁵

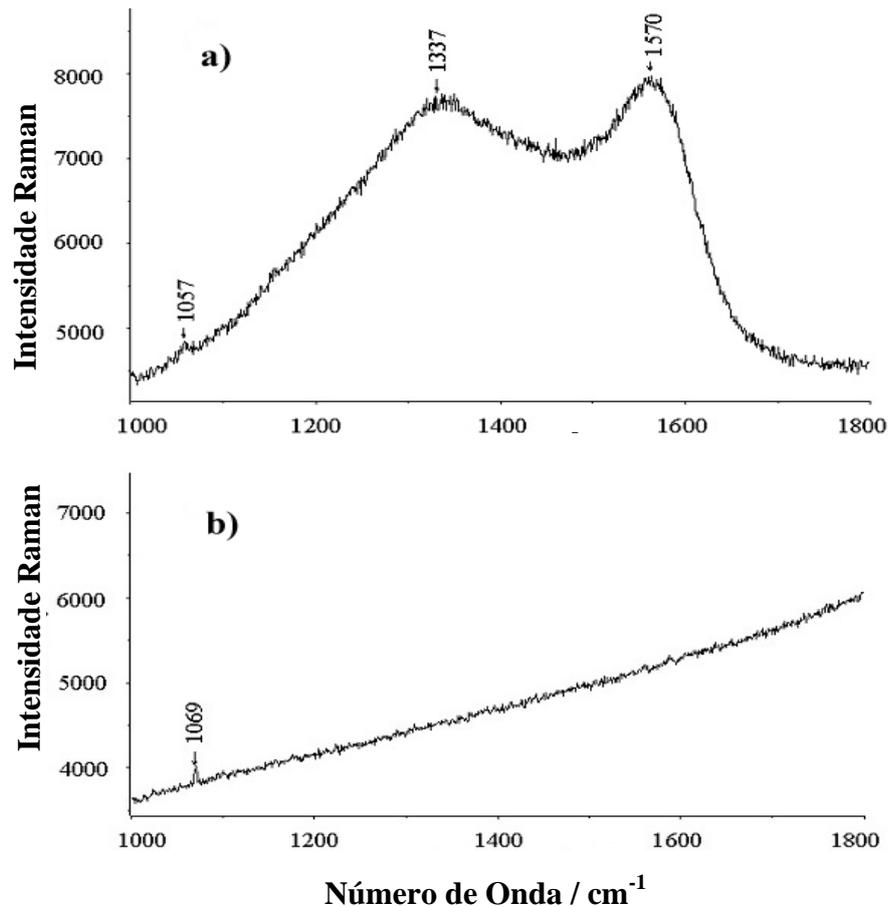


Figura 11. Espectros de Raman para AH (a) e AF (b) extraídos de turfa.

4.2.2 Ensaios de Corrosão

A Figura 12 apresenta os voltamogramas realizados sobre o aço API 5L X56 nas soluções de Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de AH 3g.L^{-1} ou AF 7g.L^{-1} a três velocidades de varredura, 10, 1 e $0,1\text{mV.s}^{-1}$. Para a realização de um estudo da nucleação de pites, a polarização na direção positiva foi limitada a um valor de potencial de 0mV , pois para potenciais maiores, intensa corrosão é observada em baixas velocidades de varredura. A Figura 12.a mostra que a 10mV.s^{-1} , em sulfato puro, o primeiro pico de corrente anódico atinge seu máximo a -382mV com densidade de corrente de $37\mu\text{A.cm}^{-2}$ e decai a um mínimo de $26\mu\text{A.cm}^{-2}$ a cerca de -340mV . O pico ativo é bem nítido somente a maiores valores de

velocidades de varredura, por exemplo, a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, como também observado anteriormente, sobre a Pt.⁷¹ Este pico é seguido por um patamar de corrente, estendendo-se de cerca de -340 a -65mV , indicando o estado passivo do aço. Para esta alta velocidade de varredura o platô atinge $48\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e é esperado para um processo controlado por migração de íons através de um filme crescendo sob velocidade de varredura constante. Este estado passivo é verificado independentemente da velocidade de varredura. Por outro lado, a quebra da passividade ou potencial de pite torna-se mais claro a menores valores de velocidade de varredura, como esperado para um processo controlado por nucleação. A um potencial de -65mV um pequeno aumento da corrente anódica é observado, podendo estar indicando a nucleação de pites em sulfato puro a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Isto pode ser atribuído à nucleação de pite ou a uma superposição de ataque à inclusão e nucleação de pite.

A adição de AH $3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à solução de Na_2SO_4 $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ causa um aumento da corrente do pico ativo em $12\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e o desloca por cerca de 16mV para a direção positiva (Figura 12.a). O início do pico ativo o qual é controlado por transferência de carga não é influenciado pela presença de AH. A região do pico de corrente, a qual reflete o início de formação de óxidos e passividade do Fe, esta sim é retardada a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, concluindo-se que o AH se adsorve na superfície do eletrodo prejudicando a formação de compostos do Fe que o passivam. A adição de AH não altera a corrente passiva, mas desloca a nucleação do pite para valores mais positivos. Isto indica que o AH adsorvido sobre a superfície do aço diminui a cinética da quebra da passividade, atuando como um inibidor do pite quando a superfície do aço é polarizada por curtos períodos de tempo, como verificado a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A inibição da nucleação do pite em AH pode ser devida a sua adsorção ao Fe_2O_3 ,⁷⁹ estabilizando a camada passiva pela adsorção de sua longa cadeia orgânica na superfície do óxido.

Um comportamento diferente é observado quando o AF $7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ é adicionado à solução de Na_2SO_4 $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puro. O pico ativo do Fe é quase suprimido, e a corrente passiva é diminuída a $26\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 12.a). O platô de corrente apresenta uma declividade constante (di/dt) como esperado para uma corrente controlada por queda ôhmica em um filme com espessura constante. Este filme é responsável pela passividade do aço e é provavelmente formado parcialmente pelo AF adsorvido na superfície do eletrodo, ou por compostos desta substância com o Fe.

Se a velocidade de varredura é baixa, de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 12.b) ou $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 12.c), existe mais tempo disponível para a nucleação de pites. Neste caso, o aumento da corrente devido a adição de AH é similar ao observado em Na_2SO_4 $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puro ou mesmo maior e a adição de AF desloca o potencial de pite (Epite) para a direção positiva. A nucleação de pite é inibida pelo AF, mas não é evitada quando a velocidade de varredura é baixa o bastante. A influência de adições de AH e AF ao sulfato diluído, em função de dE/di , é um efeito reproduzível, as repetições mostraram o mesmo comportamento qualitativamente.

A Figura 13 apresenta o primeiro, terceiro e quinto ciclos dos voltamogramas cíclicos efetuados em aço API 5L X56 a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puro e com adições de AH $3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou AF $7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Com a ciclagem, a nucleação de pites é facilitada e o respectivo aumento de corrente desloca-se a potenciais mais negativos em sulfato puro e com adição de AH. A adição de AH não altera a corrente passiva, porém desloca a nucleação de pites para potenciais mais positivos, comparativamente ao sulfato puro, quando o eletrodo de aço é ciclado potenciodinamicamente. O aumento da corrente da nucleação de pites não é observado neste intervalo de potencial até o quinto ciclo voltamétrico para a adição de AF.

Para uma comparação foram também realizados voltamogramas sobre o Fe ARMCO e o aço API 5L X56 em uma faixa mais ampla de varredura, até 1V, a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A Figura 14 apresenta os voltamogramas para a solução de Na_2SO_4 puro (Figura 14.a) e com adições de AH (Figura 14.b) e AF (Figura 14.c). O intenso aumento da densidade de corrente devido à corrosão por pites ocorre antes no aço do que no Fe, o que deve ser atribuído à maior densidade de inclusões no aço e, nucleação de pites associada a estas. Comparando-se o comportamento das três soluções observa-se que quando o AF está presente o aumento da densidade de corrente ocorre a um potencial mais positivo, comprovando-se seu caráter inibidor. O Fe em solução de Na_2SO_4 puro não apresenta o intenso aumento da densidade de corrente proveniente da nucleação de pites. Já o aço apresenta o Epite em cerca de 284mV, determinado por extrapolação da corrente a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Quando se adiciona o AH, o Fe apresenta um lento aumento da densidade de corrente, atingindo a 1V, cerca de $3,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e Epite 560mV, sendo que o aço atinge $9,3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e Epite 245mV. Com a adição de AF o Epite no aço foi de 386mV e no Fe, de 486mV. Para este caso o potencial de pite é deslocado em 100mV.

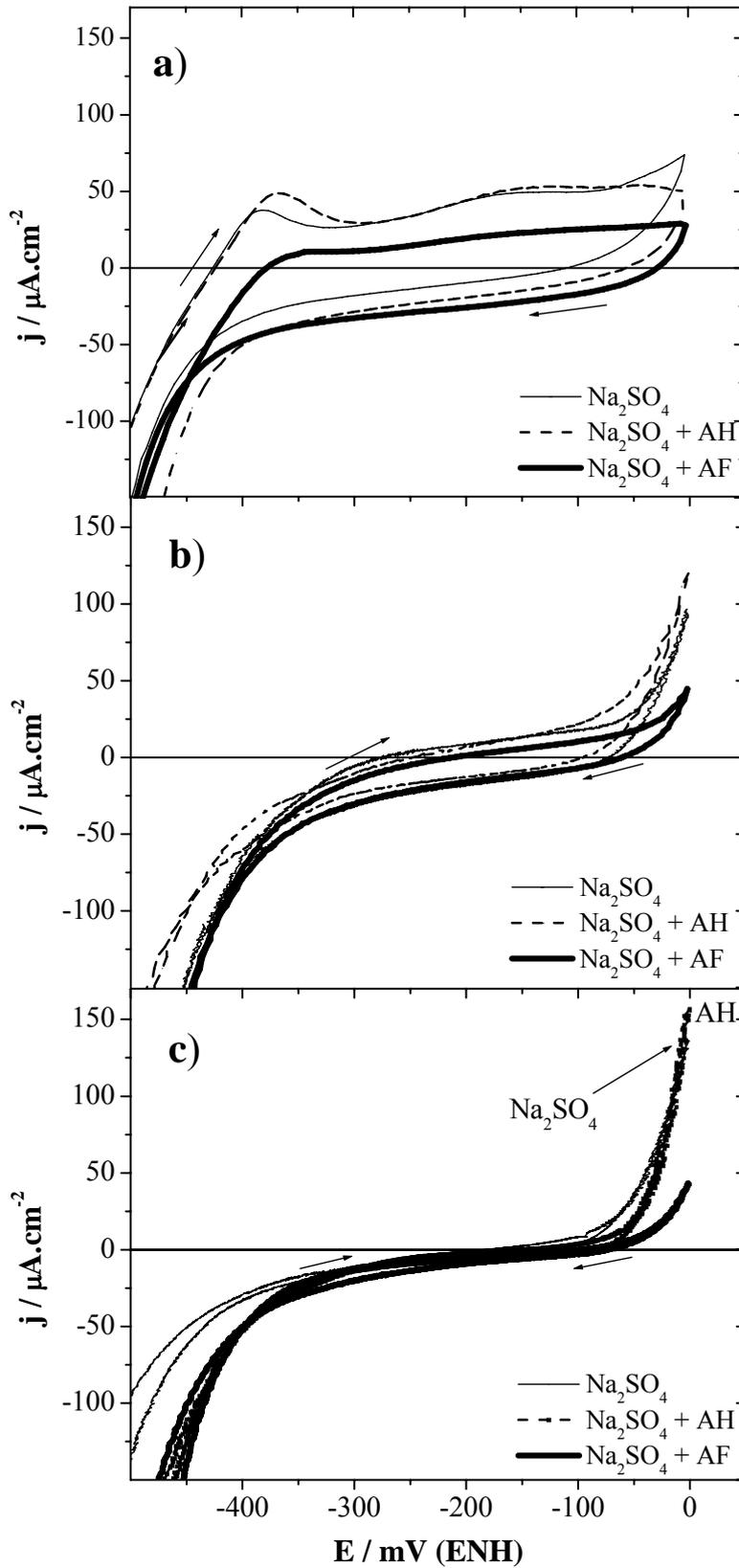


Figura 12. Voltamogramas em aço API 5L X56 nas soluções de Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de AH 3g.L^{-1} ou AF 7g.L^{-1} , pH 7 a (a) 10mV.s^{-1} , (b) 1mV.s^{-1} e (c) $0,1\text{mV.s}^{-1}$, deaerado.

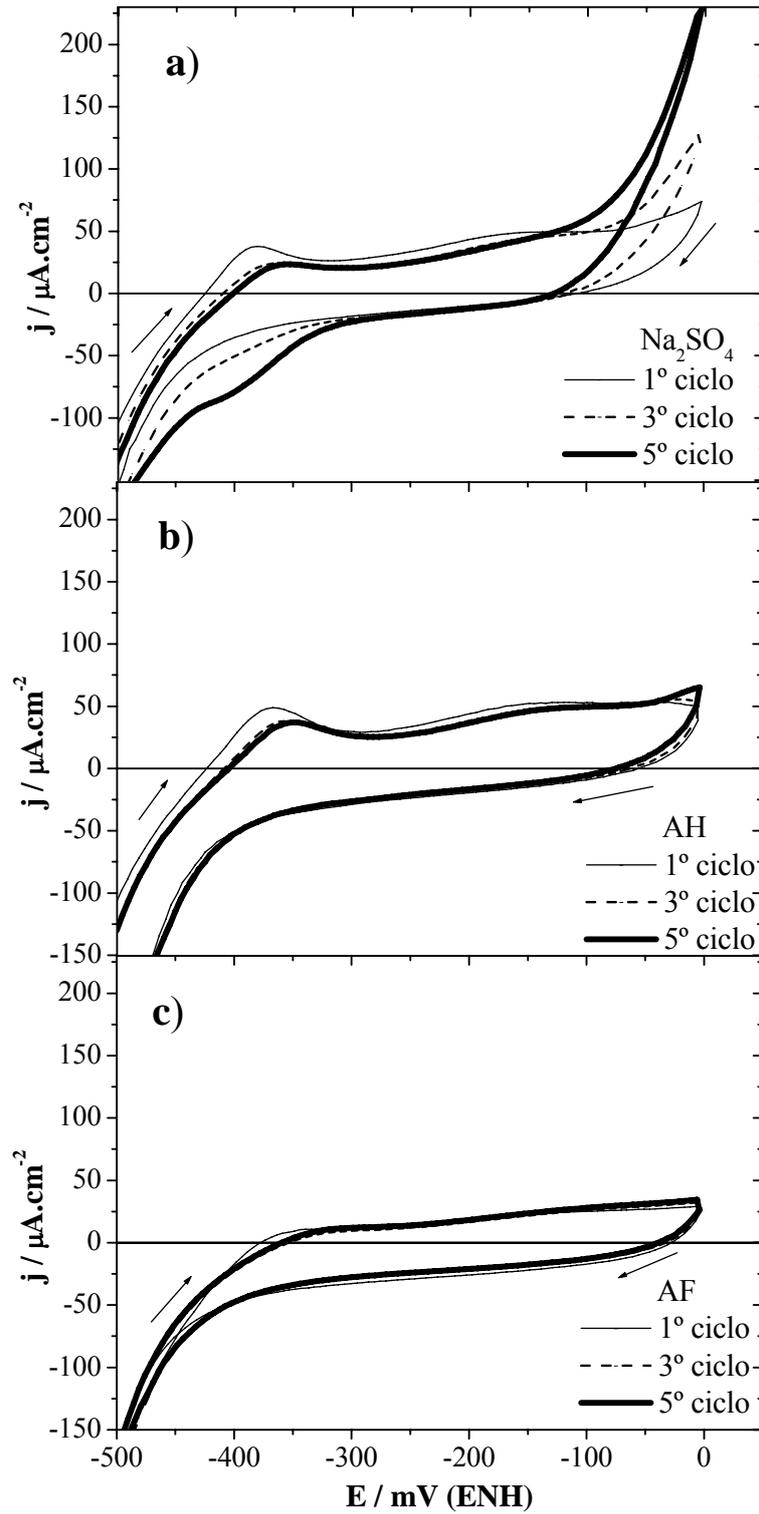


Figura 13. Voltamogramas em aço API 5L X56 nas soluções de (a) Na_2SO_4 0,01 mol.L⁻¹ puro e com adições de (b) AH 3g.L⁻¹ ou (c) AF 7g.L⁻¹, pH 7 a 10mV.s⁻¹, deaerado.

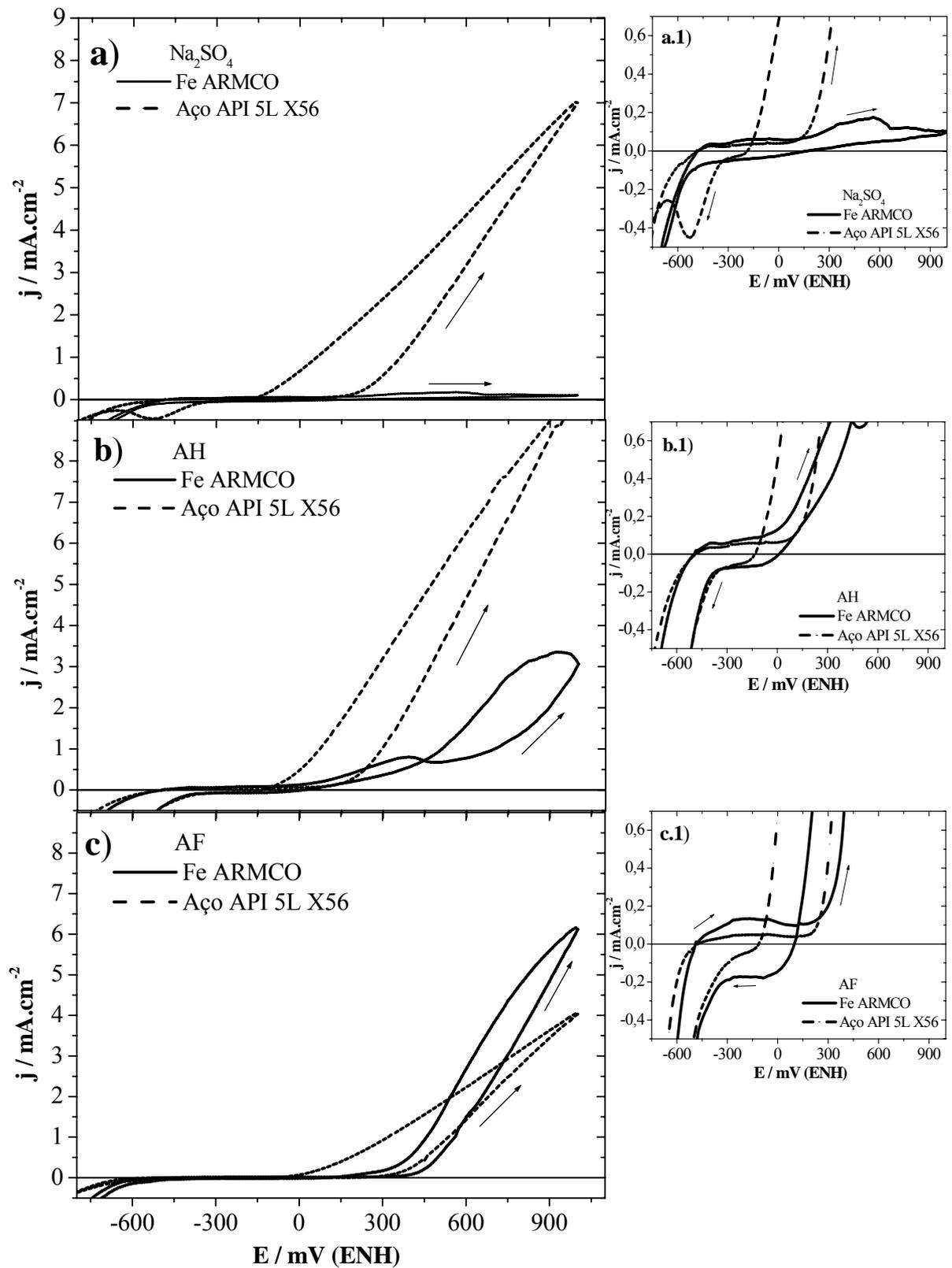


Figura 14. Voltamogramas em aço API 5L X56 e Fe em solução de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro (b) e com adição de AF 7g.L^{-1} , pH 7 a 10mV.s^{-1} , deaerado e regiões ampliadas (a.1, b.1 e c.1).

A Figura 15 apresenta a determinação do potencial de circuito aberto ou de corrosão (E_c vs. t) medidos durante 3h na ausência de oxigênio. De forma genérica, para as três soluções, Na_2SO_4 puro e com adições de AH ou AF, observa-se que E_c cai continuamente com velocidade mais rápida e depois atinge um patamar com valor estável ou com queda lenta. Esta queda inicial de E_c reflete a nucleação de pites pois o potencial de circuito aberto cai de potenciais mais altos na região do potencial redox da solução para o E_{pite} determinado por voltametria.

O potencial de circuito aberto inicialmente foi assumido como sendo determinado pelo potencial redox da solução, envolvendo a reação de redução de hidrogênio ou a de oxigênio residual adsorvido, ou mesmo de substâncias húmicas. No patamar, tem-se que o potencial de circuito aberto assume o E_{pite} . Para o aço em Na_2SO_4 puro e para adições de AH a superfície é fortemente atacada durante testes prolongados. Para adições de AF, a corrosão por pite é também observada após prolongado tempo de exposição, no entanto, em menor extensão. Observa-se que o AH não apenas diminui o E_{pite} em circuito aberto como faz com que este valor seja atingido mais rápido, enquanto o AF tem efeito exatamente contrário. Logo em Na_2SO_4 o AH provoca a nucleação de pites enquanto o AF inibe, confirmando o comportamento observado nas voltametrias a diferentes velocidades. Comparando-se os valores de E_c e E_{pite} obtido por extrapolação da corrente a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, tem-se os valores:

Na_2SO_4 puro / aço: $E_{\text{pite}} = 284\text{mV}$ $E_c = -338\text{mV}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{AH}$ / aço: $E_{\text{pite}} = 245\text{mV}$ $E_c = -386\text{mV}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{AF}$ / aço: $E_{\text{pite}} = 386\text{mV}$ $E_c = -330\text{mV}$

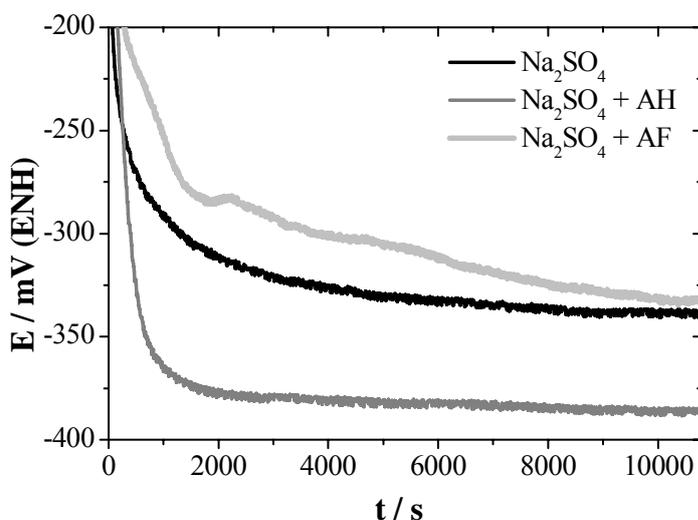


Figura 15. Potencial de corrosão do aço API 5L X56 em Na_2SO_4 $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puro e com adições de AH $3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou AF $7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 7, deaerado, medido durante 3h.

4.2.3 Caracterização da Morfologia da Corrosão

A análise da morfologia da corrosão do aço API 5L X56 em solução diluída de Na_2SO_4 puro e com adições de AH 3g.L^{-1} ou AF 7g.L^{-1} , em voltametria a 10mV.s^{-1} , indica que o ataque está sempre associado à presença de inclusões (Figura 16). A segregação de inclusões pode ser identificada a olho nu após o ensaio de corrosão pela presença de pequenos pontos de corrosão na superfície limpa do metal. Uma parcial dissolução da inclusão pode ser identificada para adições de AH. Isto significa que o efeito do AH na nucleação de pite está em promover a dissolução da região de sulfetos da inclusão. Os grupos que poderiam ser responsáveis por este ataque são provavelmente os que estão geralmente presentes em maiores concentrações em AH do que em AF, como aminas, fenóis e ácidos benzóicos.

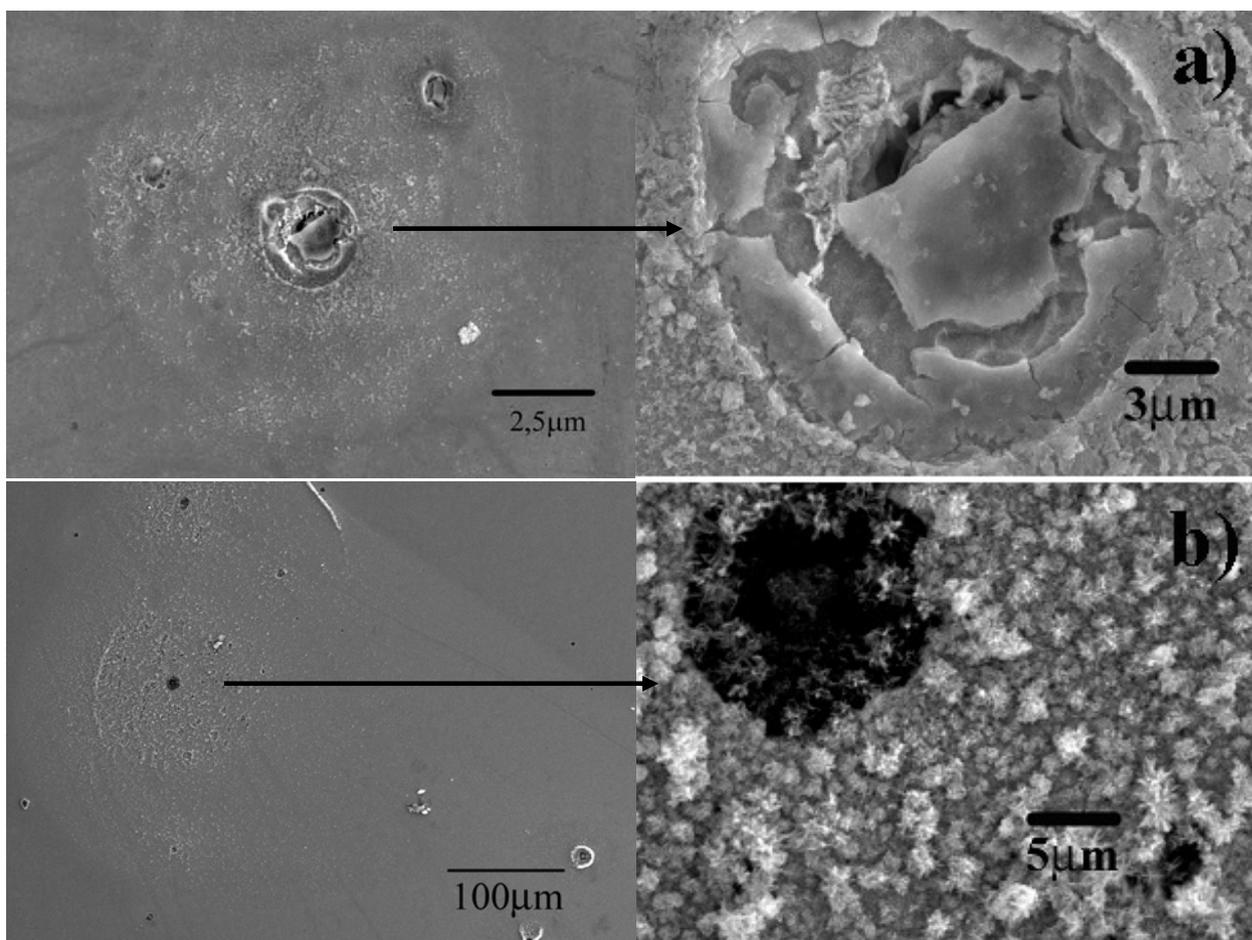


Figura 16. Pite associado às inclusões do aço API 5L X56 em soluções de Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ com adições de (a) AH 3g.L^{-1} ou (b) AF 7g.L^{-1} , a 10mV.s^{-1} até 0mV , imagem por elétrons secundários.

A Figura 17 apresenta a análise da morfologia de produtos de corrosão em Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro (Figura 17.a) e com adição de AH (Figura 17.b). Quando ocorre a adição de AH o resultado da análise química elementar por espectrometria de raios-x por energia dispersiva sugere a formação de compostos orgânicos de Fe, pois apresentam altas concentrações de Fe, O e C.

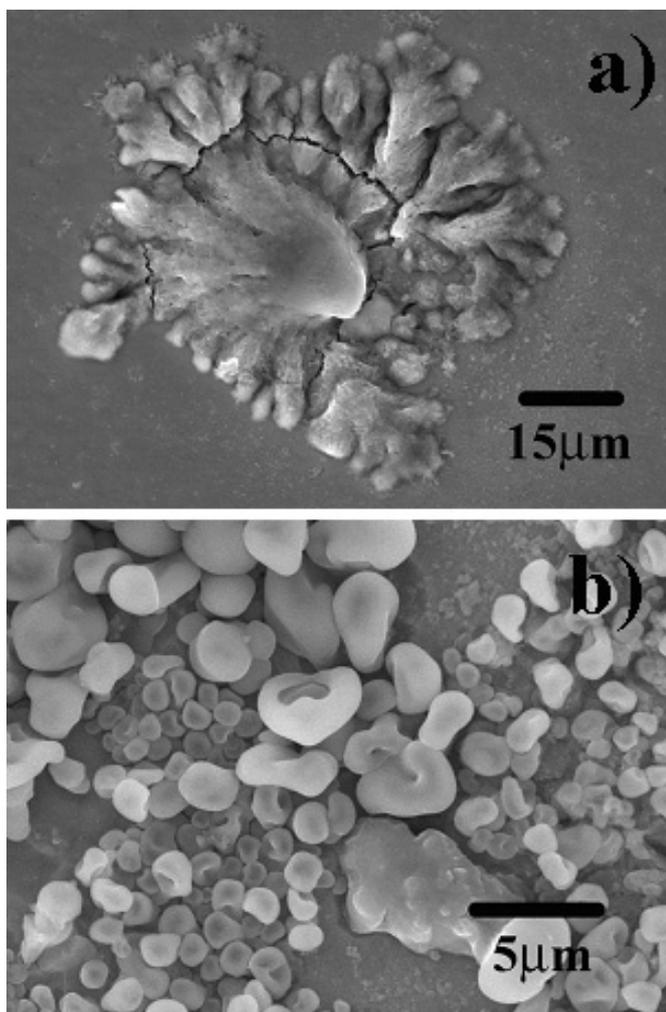


Figura 17. Produtos de corrosão em soluções de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adição de (b) AH 3g.L^{-1} , região próxima à inclusão do aço API 5L X56, 10mV.s^{-1} até 0mV , imagem por elétrons secundários.

Para maiores tempos de exposição ($0,1\text{mV.s}^{-1}$) a superfície das amostras atacadas pelo sulfato puro apresenta um fino filme de óxido de Fe e hidróxidos cobrindo a totalidade da superfície da amostra, enquanto as adições de AH e AF promovem um ataque restrito aos pites associados às inclusões (Figura 18). Para a adição de AH os pites são cobertos por

produtos de corrosão, enquanto para adição de AF o ataque por pite é menos severo e praticamente não ocorre acumulação de produtos de corrosão nas inclusões.

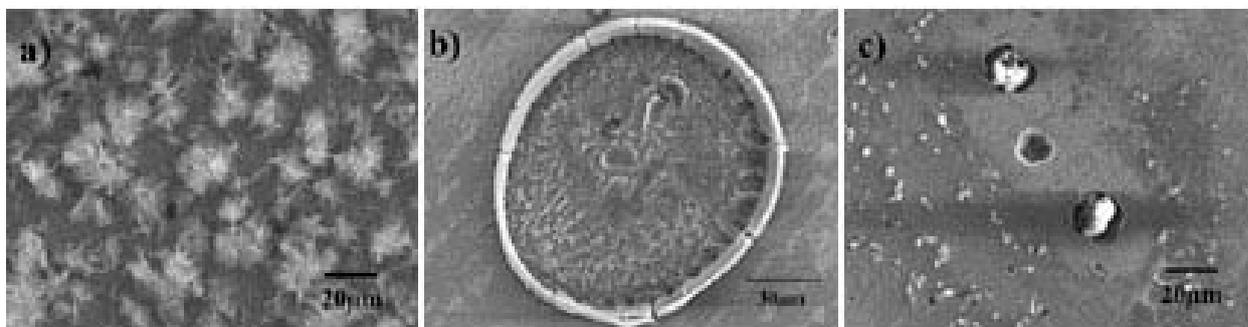


Figura 18. Produtos de corrosão em soluções de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de (b) AH 3g.L^{-1} ou (c) AF 7g.L^{-1} , deaerado, medido a $0,1\text{mV.s}^{-1}$, imagem por elétrons secundários.

A Figura 19 apresenta a morfologia do ataque corrosivo do aço API 5L X56 em Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro (Figura 19.a) e com adições de AH (Figura 19.b) e AF (Figura 19.c) com maior potencial de retorno da voltametria cíclica (1V). Observa-se intenso ataque à inclusão em sulfato puro e com adição de AH, ocorrendo a dissolução da região de sulfetos da inclusão e a intensa formação de produtos de corrosão sobre toda a matriz. Com a adição de AF a formação de produtos de corrosão detém-se somente sobre a inclusão e a matriz apresenta-se menos atacada. Analisando-se a morfologia da corrosão do Fe em solução de Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro (Figura 20.a) observa-se a quase ausência de produtos de corrosão sobre a matriz e em algumas regiões são observados ataques aos grãos da matriz. A adição de AH à solução de Na_2SO_4 (Figura 20.b) provoca intensa formação de produtos de corrosão sobre toda a matriz de Fe e a adição de AF induz, comparativamente, a formação de camada menos espessa de produtos de corrosão com o visível ataque localizado.

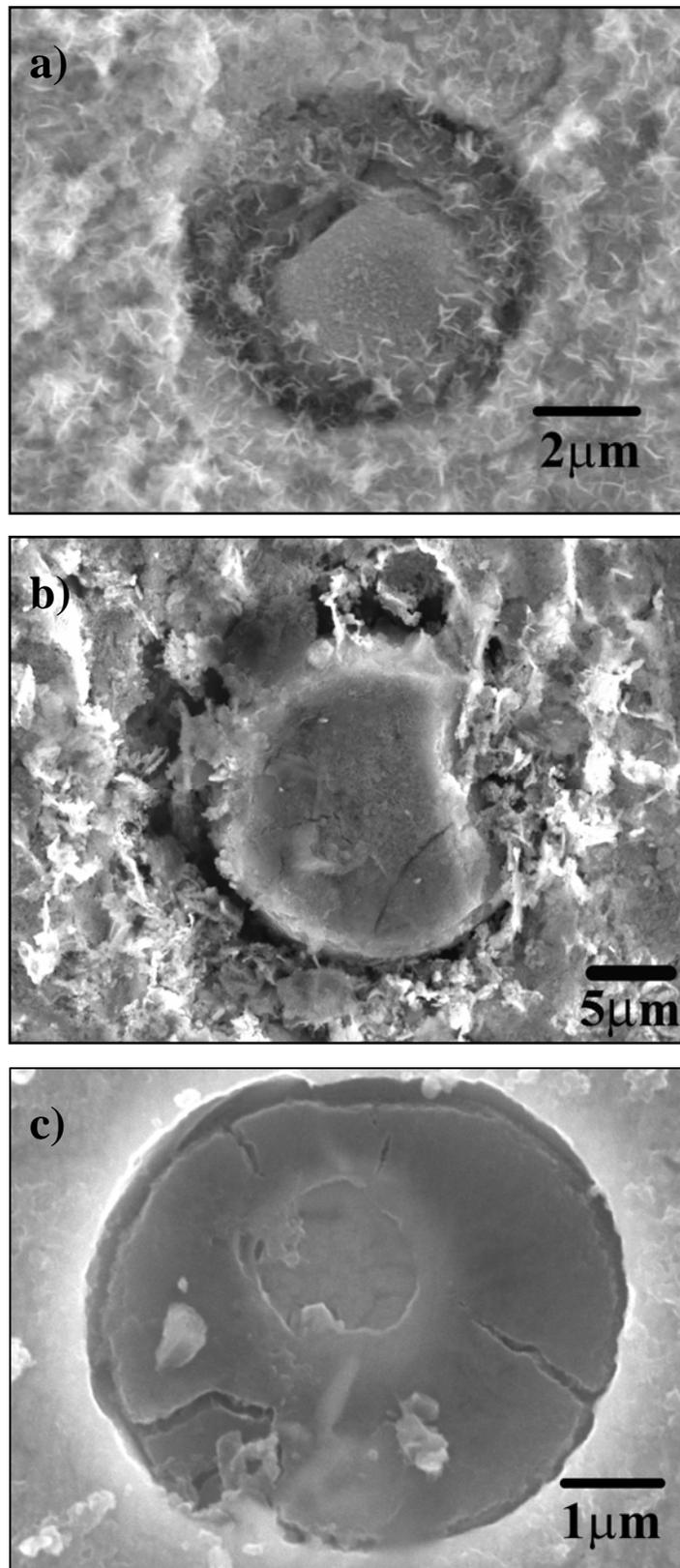


Figura 19. Pite associado às inclusões do aço API 5L X56 em soluções de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de (b) $\text{AH } 3\text{g.L}^{-1}$ ou (c) $\text{AF } 7\text{g.L}^{-1}$, a 10mV.s^{-1} até 1V, imagem por elétrons secundários.

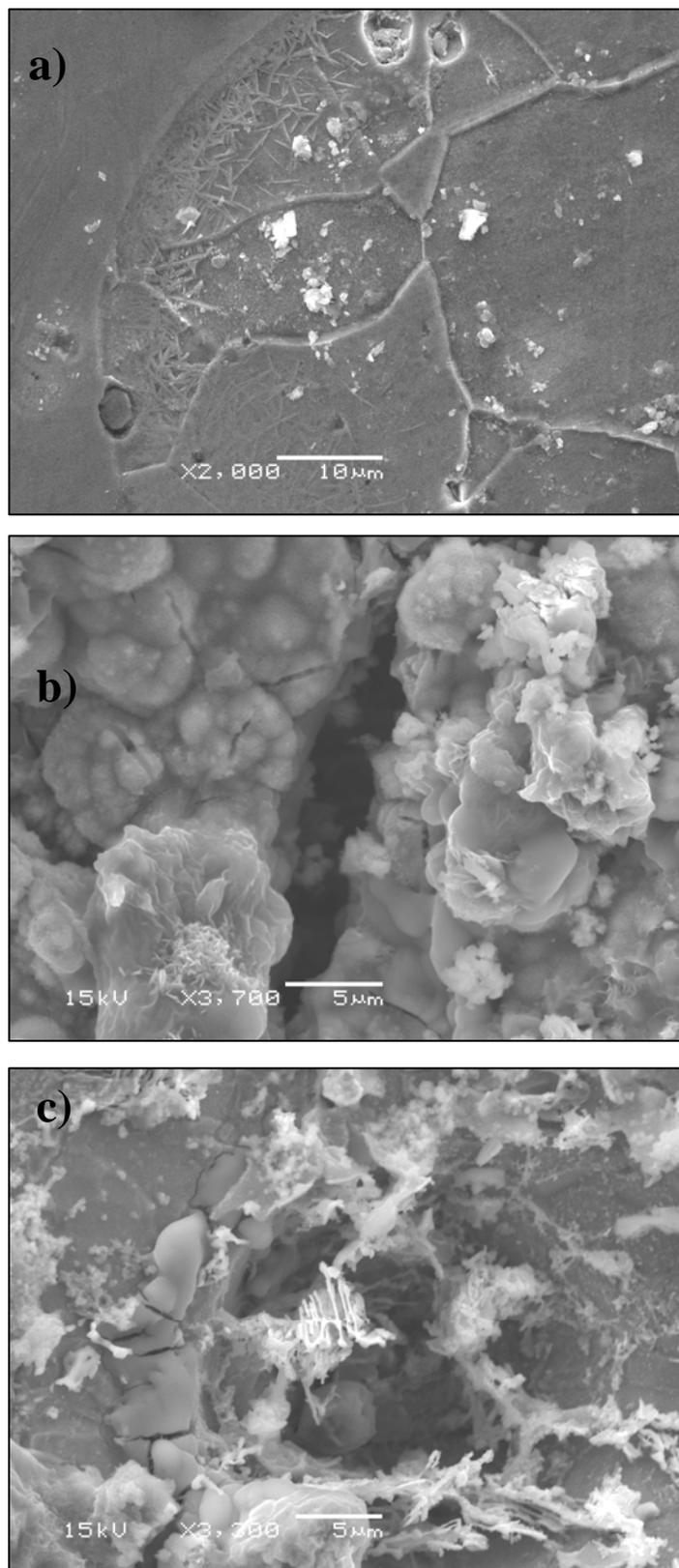


Figura 20. Ataque ao Fe em solução de (a) Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ puro e com adições de (b) AH 3g.L^{-1} e (c) AF 7g.L^{-1} , a 10mV.s^{-1} até 1V, imagem por elétrons secundários.

As análises por espectroscopia Raman sobre os produtos de corrosão que cobrem os pites ou próximos às inclusões parcialmente dissolvidas (Figura 21) apresentam característicos picos de hematita^{80,81} ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a 220, 280, 500, 600, 650, 1300 cm^{-1} e goetita⁸¹ ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) a 400 cm^{-1} . Nos casos de adição de AH, os picos de Raman identificados na análise de AH puro (próximos a 1300 e 1570 cm^{-1}) são também observados nestes produtos de corrosão, enquanto para adições de AF, seu pico característico não foi observado. Isto está de acordo com o ataque pelo AH à região da interface inclusão-matriz e despassivação da superfície do metal próximo às inclusões, com a formação de compostos orgânicos de Fe. O comportamento inibidor do AF poderia ser atribuído à presença de grupos promotores de forte adsorção, mais provavelmente grupos carboxílicos.

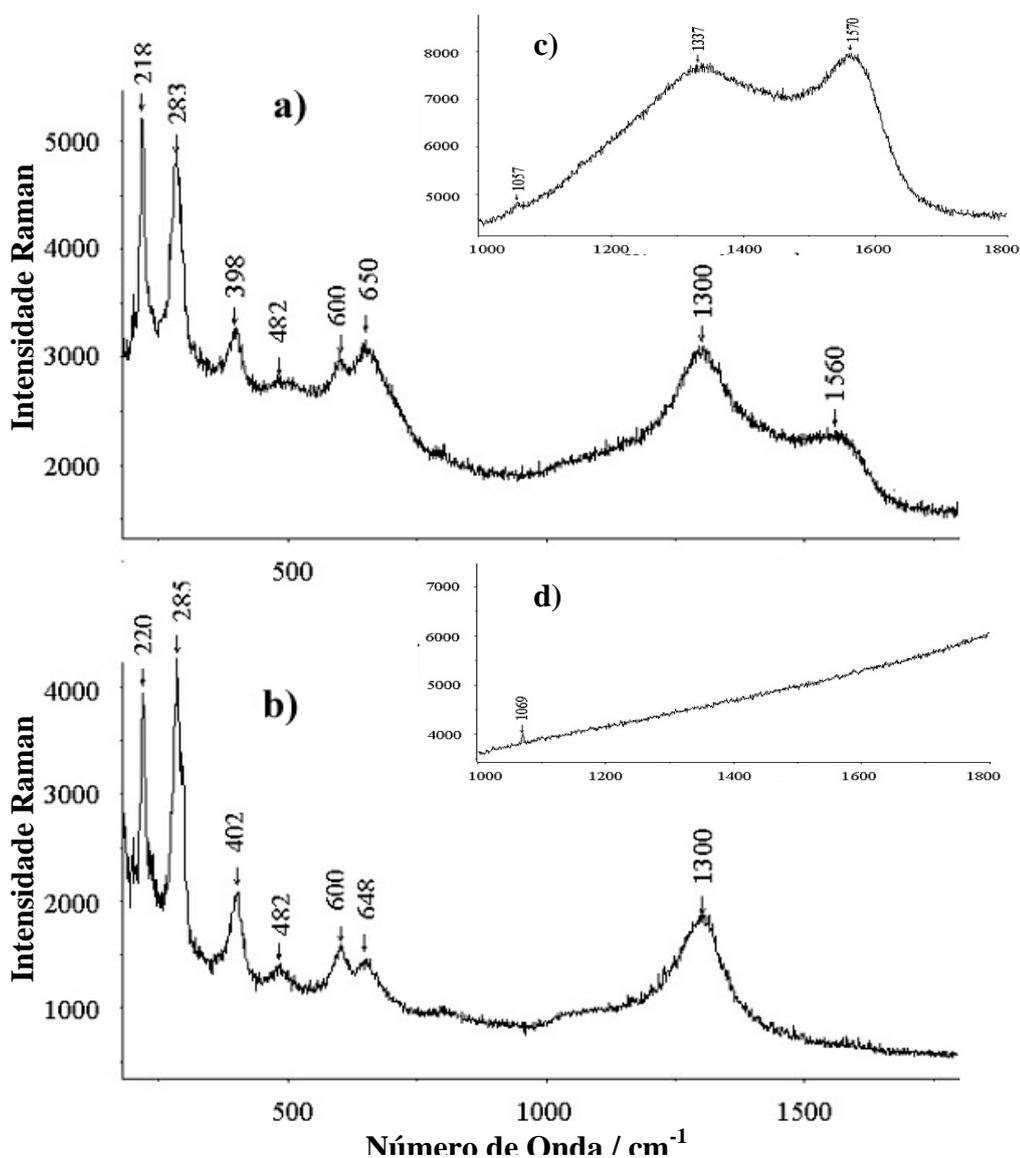


Figura 21. Espectros de Raman dos produtos de corrosão do aço API 5L X56 em soluções de Na_2SO_4 $0,01\text{mol.L}^{-1}$ com adições de (a) AH 3g.L^{-1} e (b) AF 7g.L^{-1} , 10mV.s^{-1} até 0mV , deaerado, nos detalhes (c) e (d) espectros de Raman de AH e AF puros, respectivamente.

4.3 Caracterização de Solos

Na Tabela 7 observam-se as propriedades físico-químicas dos solos enumerados de 1 a 7 conforme sua proximidade com o litoral. Verifica-se a constância do valor de pH na faixa entre 5,2 e 7,2, os maiores teores de íons SO_4^{2-} e íons Cl^- na amostra litorânea 7, seguido das amostras 1 e 4. Observando-se os teores de metais constata-se que a amostra 4 apresenta as maiores concentrações de Al, K e Mg, tendo este último componente quase três vezes no solo 4 do que no solo 3 (segundo colocado quanto ao teor deste metal).

Tabela 7. Quadro de características físico-químicas das amostras de solos.

Amostra de Solo	Teor de Água (%)	pH	SO_4^{2-} *	Cl^- *	Fe^*	Al^*	Na^*	Mg^*	Ca^*	K^*
1	17,62	6,5	50	37	26	30	46	618	12	0,4
2	16,95	7,2	17	18	40	27	60	974	354	1,1
3	18,41	5,2	15	14	19	37	66	1103	65	1,6
4	21,77	6,1	45	33	21	43	104	2971	71	5,0
5	12,84	5,2	32	29	8,8	13	42	351	108	0,3
6	21,74	6,6	21	24	7,1	14	127	1093	366	0,2
7	15	5,5	53	46	0,8	19	35	260	164	0,1

* mg.kg^{-1} de solo

4.4 Corrosividade de Solos sob Atmosfera Controlada

4.4.1 Condutividade Elétrica vs. UR

Na Figura 22 observam-se os valores de condutividade elétrica vs. UR em câmara climática a temperatura constante de 25°C para as amostras de solos. A condutividade elétrica das 7 amostras de solos não aumenta continuamente, mas sim em saltos, que levam a patamares de valores de condutividade. Estes incrementos “bruscos” se verificam a partir de uma UR aproximada de 60%. O primeiro incremento se dá, dependendo do solo, no intervalo $70\% \geq UR \geq 60\%$. Os solos com maior $[Cl^-]$ tem o primeiro incremento a partir de UR = 60% respectivamente o solo 7 ($[Cl^-] = 46$), solo 1 ($[Cl^-] = 37$) e solo 4 ($[Cl^-] = 33\text{mg.kg}^{-1}$), sendo que os demais tem o primeiro incremento a partir de 65%. A mesma correlação existe para $[SO_4^{2-}]$. O primeiro patamar se estende entre UR de 70 e 80%, verificando-se um segundo incremento entre UR de 80 e 90% aproximadamente com uma inclinação menor. Entre UR de 90 e 92% ocorre novamente um incremento íngreme levando a um patamar entre UR de 90 e 98%, dependendo do solo e um incremento final a partir deste valor para UR se aproximando de 100%.

Sendo as umidades relativas críticas a partir da qual um sal se torna higroscópico de 76% para o NaCl e 95% para o Na_2SO_4 é muito provável que estes sais determinem o primeiro e o terceiro incrementos. Logo no primeiro patamar haverá absorção de H_2O e formação de eletrólito devido à ação do NaCl e no segundo patamar uma absorção adicional de H_2O pelo efeito do Na_2SO_4 . Observa-se que os valores de início dos patamares de 70% e 90% são menores do que o esperado para o NaCl e o Na_2SO_4 puros, sendo então explicado pela presença de outros sais além destes.

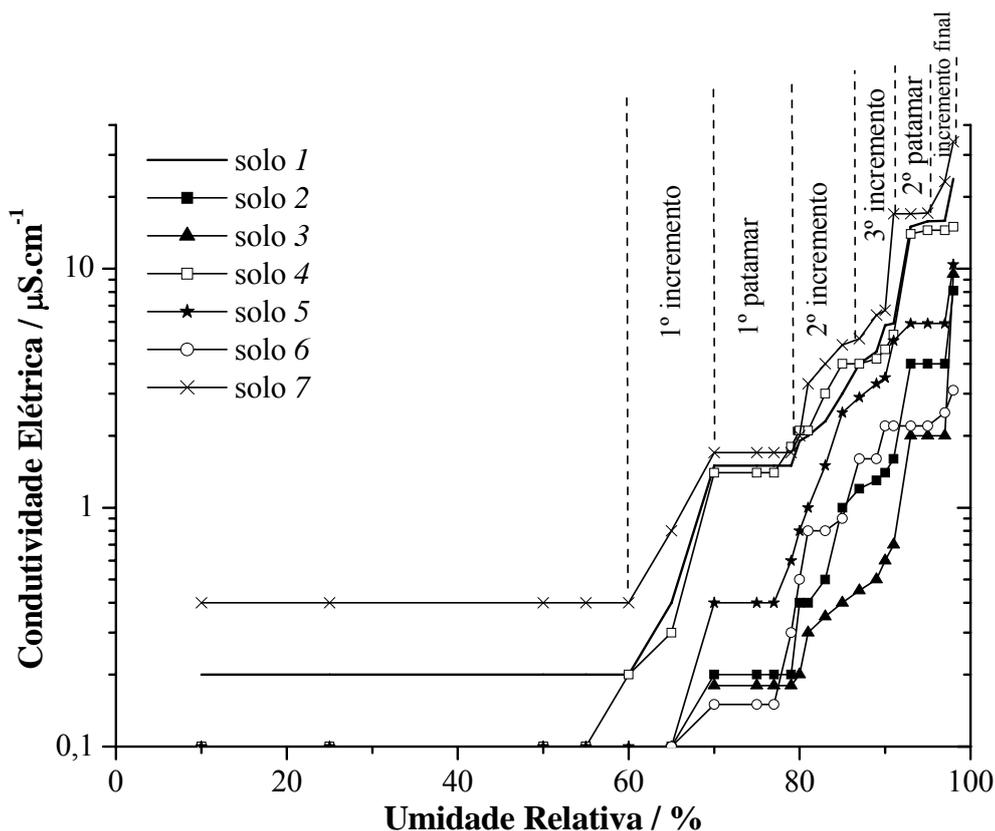


Figura 22. Gráfico condutividade elétrica vs. UR a 25°C das amostras de solo.

4.4.2 Influência da Composição do Solo

As Figuras 23 e 24 apresentam os gráficos da $[Cl^-]$ e $[SO_4^{2-}]$ totais do solo, assim como a concentração destes ânions no extrato aquoso destes mesmos solos. Avaliando-se na Figura 23 a concentração de Cl^- extraído com H_2O e a concentração total de Cl^- do solo pode-se observar um valor praticamente constante de Cl^- entre 15 e $25mg.kg^{-1}$ de solo, o qual não é liberado na extração. Para os solos com maiores condutividades elétricas e conseqüentemente, maiores valores de Cl^- , este valor é acrescido de cerca de $5mg.kg^{-1}$ de solo. Os três solos de menor concentração de Cl^- não seguem estes valores, não passando de $10mg.kg^{-1}$ de solo.

A $[Cl^-]$ total em solos a uma dada UR é dada pela equação:

$$\sigma = k_1 \cdot [Cl^-] + b_1$$

E a $[Cl^-]$ por extração aquosa a uma dada UR segue a equação:

$$\sigma = k_1 \cdot [Cl^-] + b_2$$

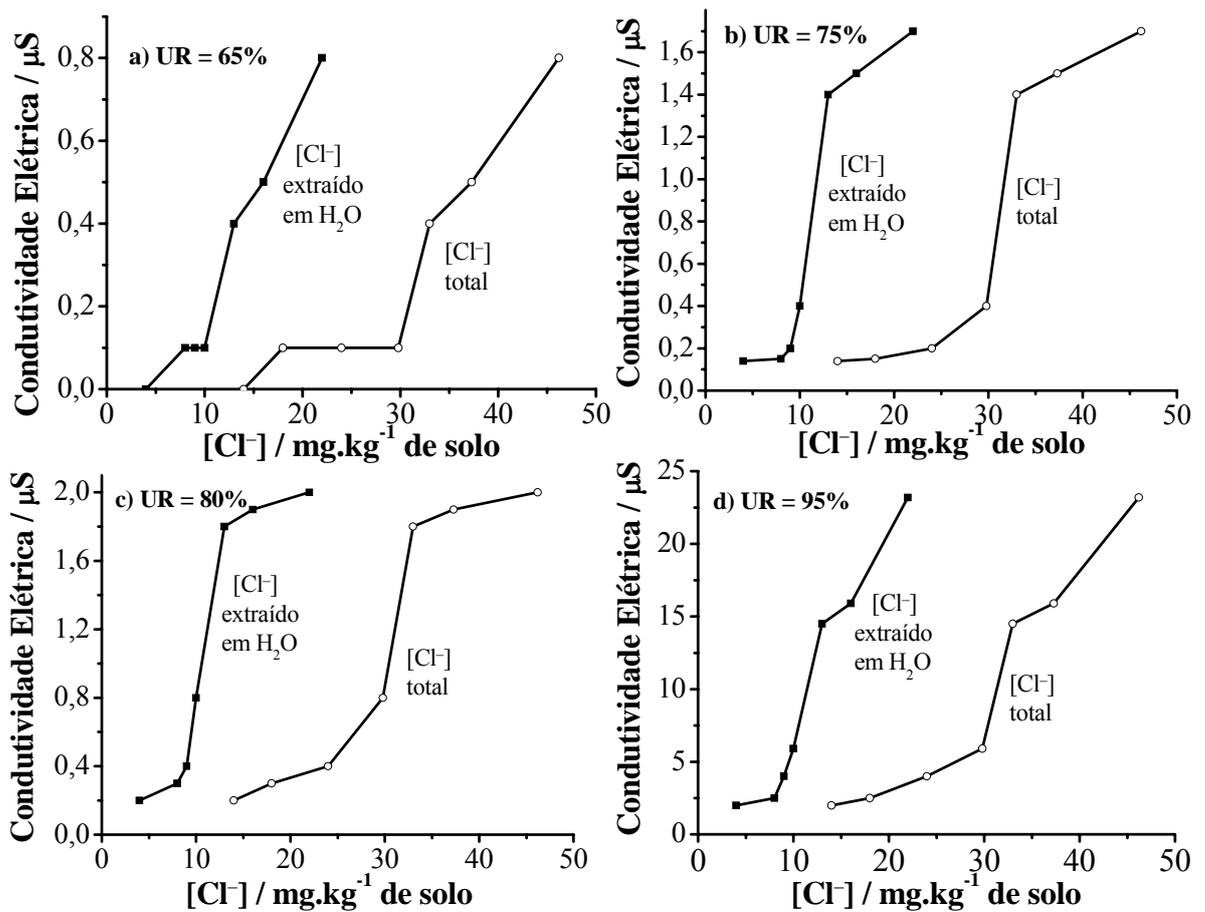


Figura 23. Condutividade elétrica vs. $[Cl^-]$ a diferentes UR (a) 65%, (b) 75%, (c) 80% e (d) 95%.

Avaliando-se na Figura 24 a concentração de SO_4^{2-} extraído com H_2O e a concentração total de SO_4^{2-} do solo, pode-se observar que existe, não um valor constante de SO_4^{2-} mas uma fração a qual não é liberada na extração.

A $[SO_4^{2-}]$ total em solos a uma dada UR é dada pela equação:

$$\sigma = k_1 \cdot [SO_4^{2-}] + b_1$$

E a $[SO_4^{2-}]$ por extração aquosa a uma dada UR segue a equação:

$$\sigma = k_2 \cdot [SO_4^{2-}] + b_2$$

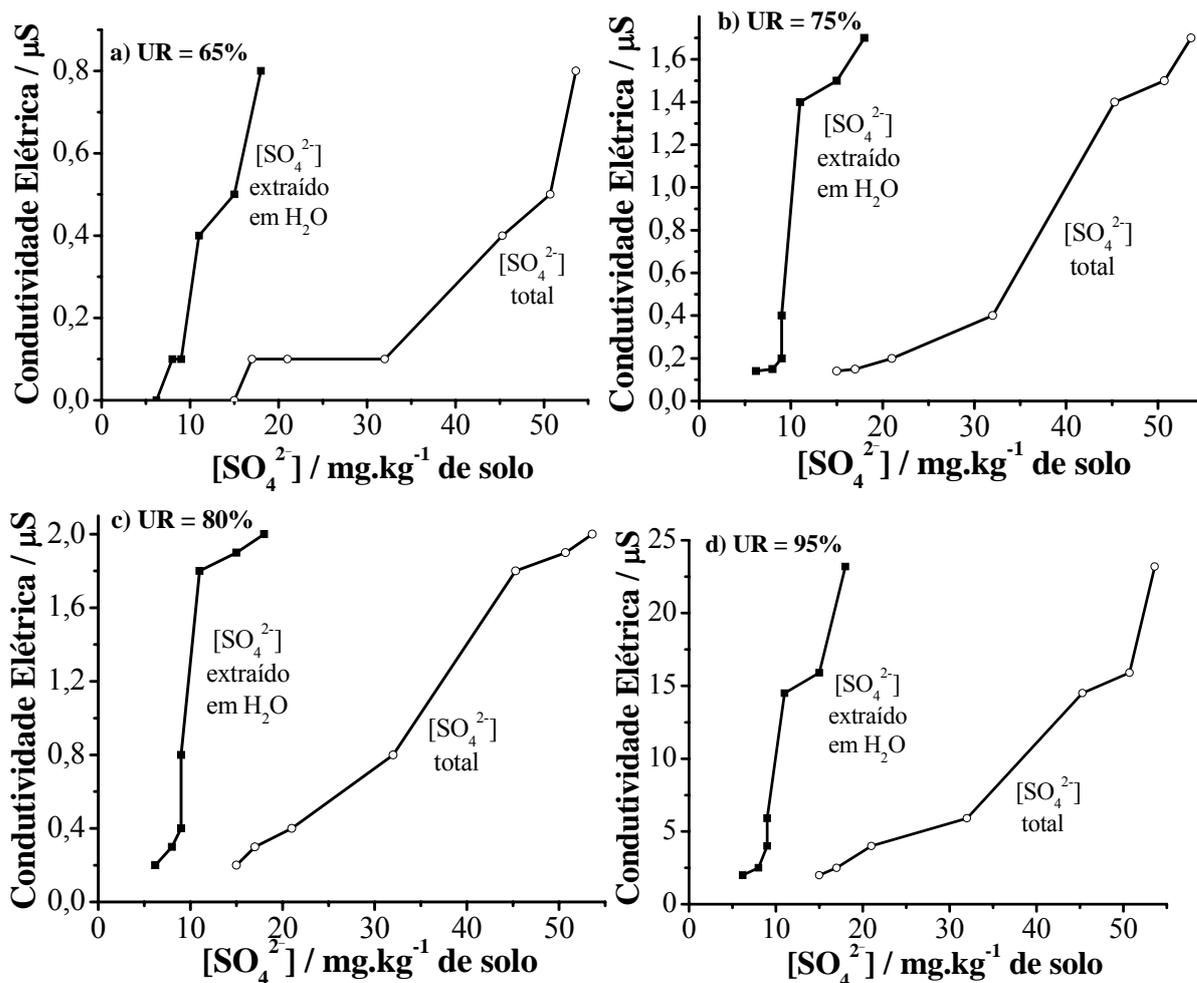


Figura 24. Condutividade elétrica vs. $[SO_4^{2-}]$ a diferentes UR (a) 65%, (b) 75%, (c) 80% e (d) 95%.

4.4.3 Cinética da Corrosão no Solo

Para verificar a influência da UR da atmosfera sobre o solo na corrosão e, indiretamente, da condutividade elétrica do solo, amostras de aço API 5L X56 foram enterradas nas respectivas amostras de solos nos valores de UR = 55, 60, 70, 80 e 90%. Estes valores como mostra o gráfico da Figura 25, estão abaixo, acima e dentro do primeiro patamar de condutividade elétrica vs. UR. As perdas de massa nas amostras de aço foram obtidas após 15 dias em cada condição e transformadas em uma taxa média de corrosão de cada amostra de

solo pela aplicação do procedimento indicado na norma técnica ASTM G1 - 90. Na Figura 25 são apresentadas as respectivas taxas de corrosão para cada amostra de solo *vs.* UR. O solo com o maior teor de íons Cl^- e SO_4^{2-} (solo 7) apresenta as maiores taxas de corrosão em qualquer valor de UR, seguido pelos solos 1 e 4.

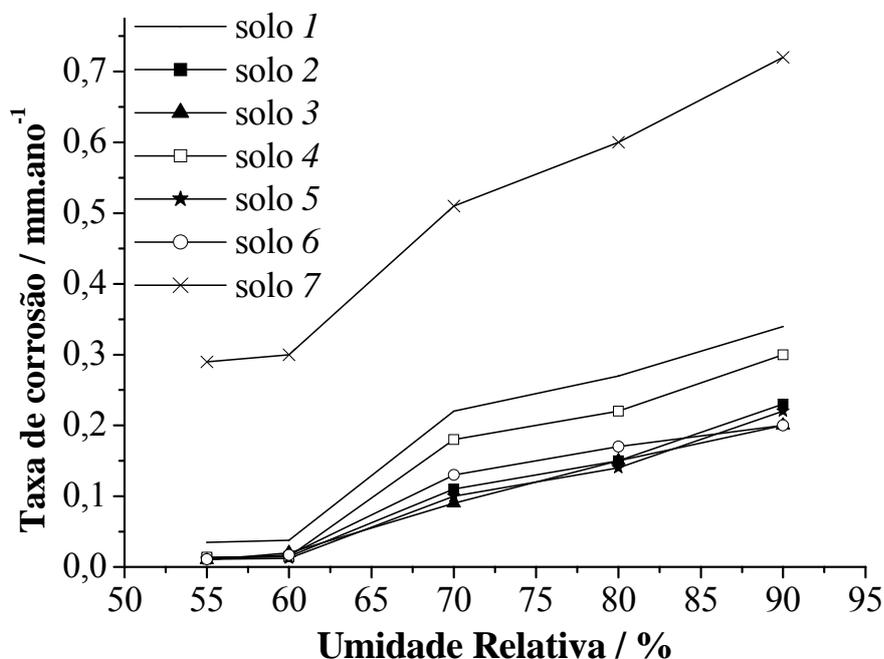


Figura 25. Gráfico taxa de corrosão *vs.* UR das amostras de solo a 55, 60, 70, 80 e 90% durante 15 dias.

Observa-se que existe um incremento significativo da taxa média de corrosão justamente concordando com o primeiro incremento de condutividade a partir de UR = 60%. Para a determinação da cinética de corrosão em maior detalhe foi escolhido o solo 4, medindo-se a relação $\Delta\text{massa}.\text{área}^{-1}$ *vs.* o tempo de exposição, por um período de até 15 dias.

Na Figura 26 estão graficados $\Delta\text{massa}.\text{área}^{-1}$ *vs.* o tempo de exposição para os três valores de UR = 60, 80 e 90%. O crescimento é aparentemente parabólico para a parte inicial das curvas, como mostra o gráfico $\Delta\text{massa}.\text{área}^{-1}$ *vs.* o tempo^{1/2}. As constantes parabólicas no solo aumentam com o aumento da umidade relativa atmosférica.

Para UR = 90% este comportamento parabólico é mais nítido. Para tempos maiores que 10 dias a taxa de perda de massa torna-se inferior ao previsto por uma lei cúbica. A Figura 26.c mostra a representação $\Delta\text{massa}.\text{área}^{-1}$ *vs.* tempo em dimensões axiais log-log.

Observa-se que o comportamento parabólico decai para uma lei cúbica, mas que continua caindo. Possivelmente tem-se uma lei logarítmica, na qual a taxa cai continuamente de valor e é característica do consumo de sítios ativos superficiais. Possivelmente em primeiro momento prevaleça a lei parabólica pelo controle por difusão de H₂O no solo até a superfície onde seja consumida para a formação de óxidos-hidróxidos e posteriormente com a oxidação de toda a superfície observa-se a lei cúbica ou logarítmica de tempo.

Determinou-se a corrente de corrosão (*i*_{corr}) para a sua fase inicial pela aplicação da Lei de Faraday, ou seja, a inclinação inicial da curva $\Delta\text{massa} \cdot \text{área}^{-1} / t$ foi dividida pela massa molar do Fe tendo-se o número de (mols/área⁻¹)/t. Este valor foi então multiplicado pela carga Z.F (2 x 96.487), obtendo-se os seguintes valores de *i*_{corr} para o aço API 5L X56 no solo 4 em diferentes UR:

$$\text{UR} = 60\% \quad i_{\text{corr}} = 0,015 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\text{UR} = 80\% \quad i_{\text{corr}} = 0,027 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\text{UR} = 90\% \quad i_{\text{corr}} = 0,037 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

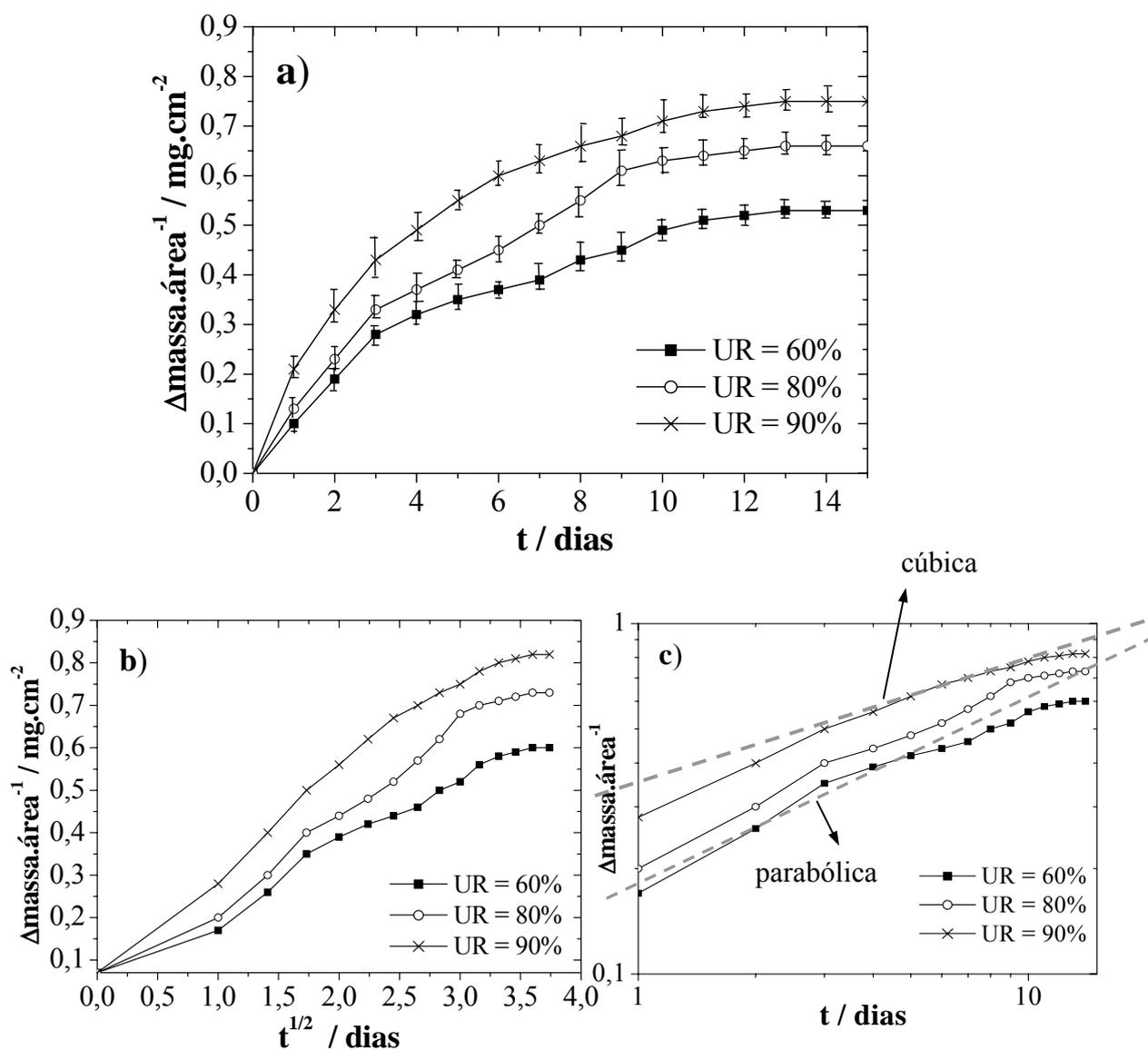


Figura 26. Relações de Δmassa das amostras de aço API 5L X56 vs. tempo das amostras enterradas sob três condições (60, 80 e 90% UR).

As micrografias a seguir apresentam a morfologia dos produtos de corrosão formados sobre as amostras de aço API 5L X56 submetidas a ambiente controlado durante 15 dias a 55% (Figura 27), 70% (Figura 28) e 90% (Figura 29) UR na amostra de solo 4 por imagem por elétrons secundários. Estas amostras analisadas por MEV não sofreram a limpeza de produtos de corrosão com a solução de Clarke, diferentemente das amostras utilizadas para a determinação da taxa de corrosão.

Para UR = 55%, a matriz de aço não é atacada, no entanto percebe-se ataque restrito a inclusões. A 70% de UR, foram formados produtos de corrosão em certos locais da amostra, preferencialmente sobre ou nas regiões circunvizinhas às inclusões e a 90% foi totalmente coberta por uma camada espessa de produtos de corrosão. Existem, portanto, dois fenômenos paralelos: ataque às inclusões e ataque à superfície com formação de produtos de corrosão.

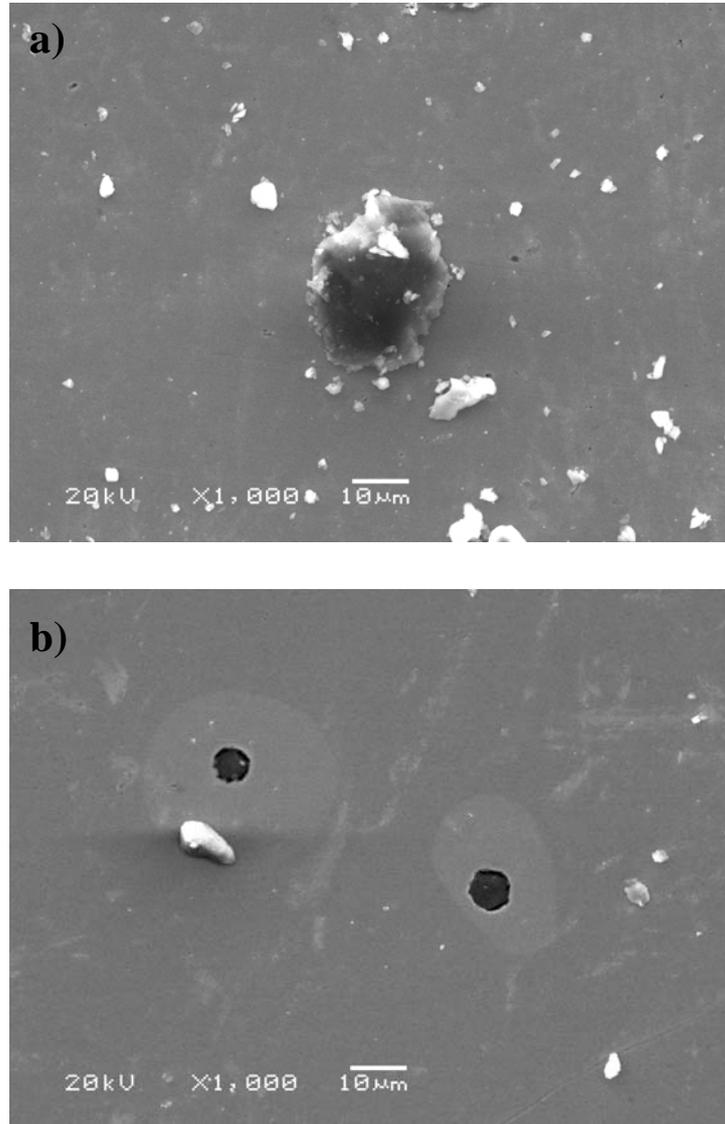


Figura 27. MEV de diferentes regiões (a,b) do aço API 5L X56 submetido à ambiente controlado durante 15 dias a 55% UR na amostra de solo 4 (imagem por elétrons secundários).

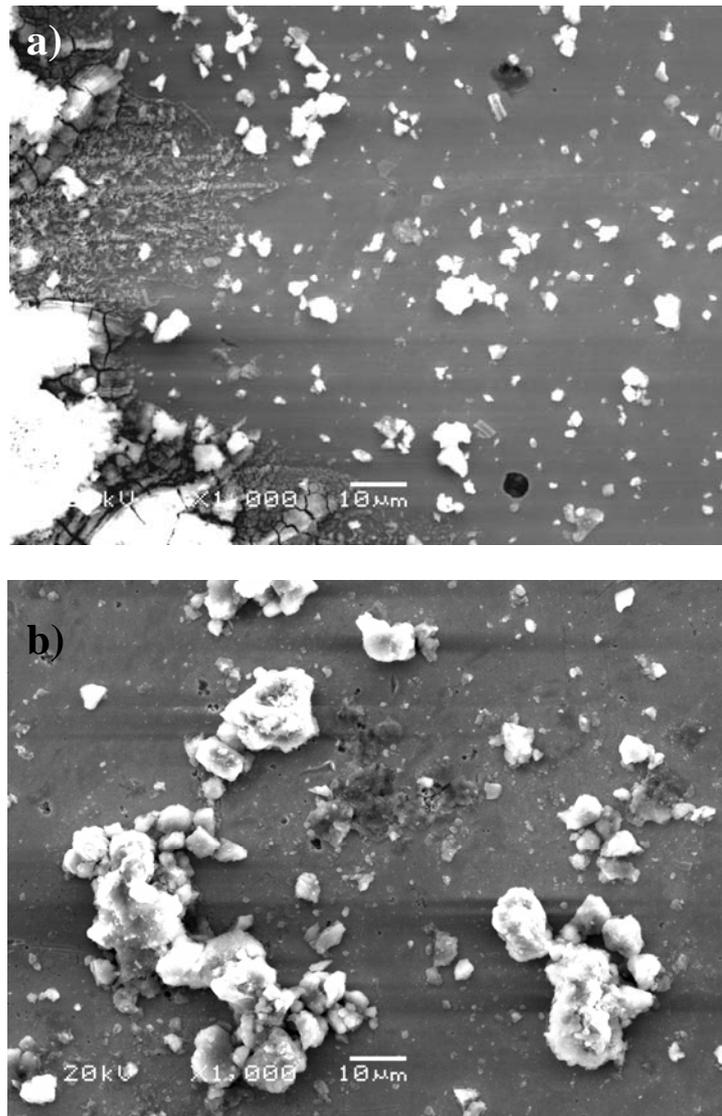


Figura 28. MEV de diferentes regiões (a,b) do aço API 5L X56 submetido à ambiente controlado durante 15 dias a 70% UR na amostra de solo 4 (imagem por elétrons secundários).

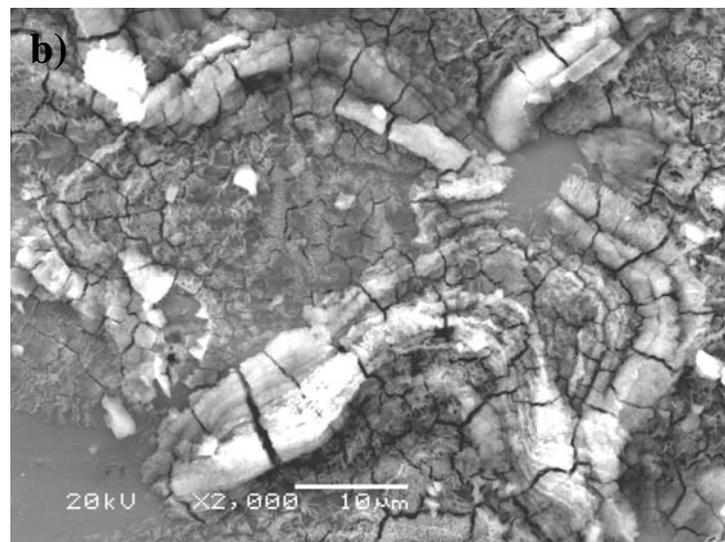
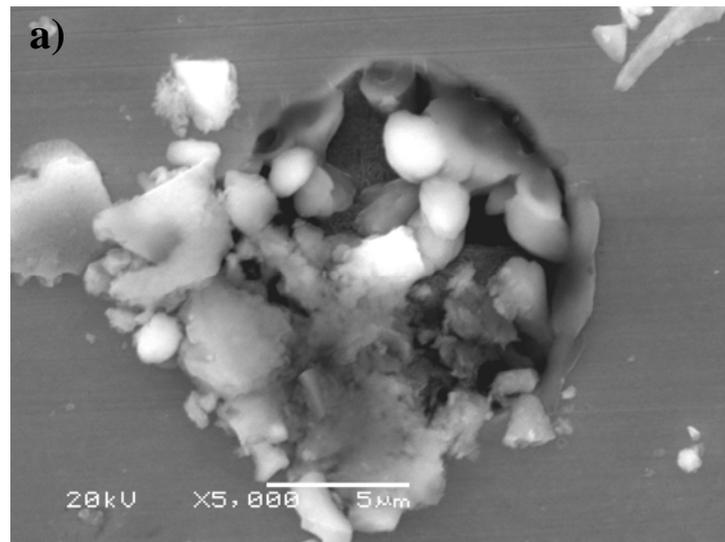


Figura 29. MEV de diferentes regiões (a,b) do aço API 5L X56 submetido à ambiente controlado durante 15 dias a 90% UR na amostra de solo 4 (imagem por elétrons secundários). Ataque localizado sobre inclusão e ataque homogêneo com espessa camada de óxi-hidróxidos.

4.5 Corrosividade em Extratos Aquosos dos Solos

Na Tabela 8 observam-se as propriedades físico-químicas dos extratos aquosos dos solos. Os valores de pH estão em uma faixa de 5,2 a 6,7, contendo o extrato aquoso do solo 7 os maiores teores de íons Cl^- and SO_4^{2-} , seguido pelas amostras 1 e 4.

Tabela 8. Quadro de características dos extratos aquosos de solos.

Extrato Aquoso	pH	SO_4^{2-} *	Cl^- *	σ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
1	6,4	15	16	366,4
2	6,7	8	8	260,0
3	6,5	6	4	128,1
4	6,7	11	13	288,3
5	5,2	9	10	157,7
6	6,0	9	9	154,5
7	5,7	18	22	515,2

* mg.kg^{-1} de solo

A Figura 30 apresenta os voltamogramas anódicos medidos para o aço API 5L X56 nos extratos aquosos dos solos 1, 4, 6 e 7 de aerados a uma velocidade de varredura de 1mV.s^{-1} . Estas amostras de solos foram escolhidas por apresentarem os maiores graus de agressividade de acordo com os parâmetros estudados até o momento. A polarização na direção positiva foi limitada a um potencial de 100mV, pois intensa corrosão é verificada para potenciais mais elevados. A corrente atinge um patamar de $0,1\text{mA.cm}^{-1}$ (para os solos 4, 6 e 7), sendo que para o solo 1 atinge $0,4\text{mA.cm}^{-2}$. Próximo ao potencial de -200mV é observado o início do rápido aumento da corrente. O aumento da corrente é maior para a amostra de solo 7 atingindo 13mA.cm^{-2} a um potencial de 100mV. Determinando-se a icorr para o aço em cada extrato aquoso pela extrapolação do gráfico $\log i$ vs. E (Figura 31), têm-se os seguintes valores:

Extrato aquoso solo 1: $i_{\text{corr}} = 20\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

Extrato aquoso solo 4: $i_{\text{corr}} = 26\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

Extrato aquoso solo 6: $i_{\text{corr}} = 30\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

Extrato aquoso solo 7: $i_{\text{corr}} = 180\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

Para o solo 4 foi determinado um i_{corr} de $0,015\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma UR = 60% e o seu extrato aquoso apresenta $i_{\text{corr}} = 26\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Conclui-se que a corrosão em meio aquoso é mais efetiva do que no solo.

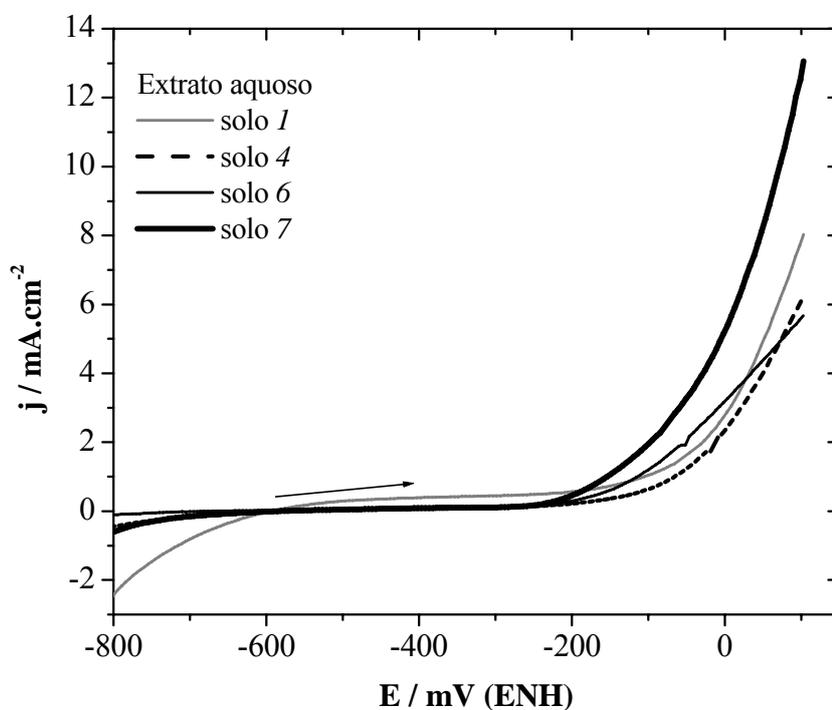


Figura 30. Voltamogramas do aço API 5L X56 nos extratos aquosos dos solos (1, 4, 6 e 7), pH 7 a $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

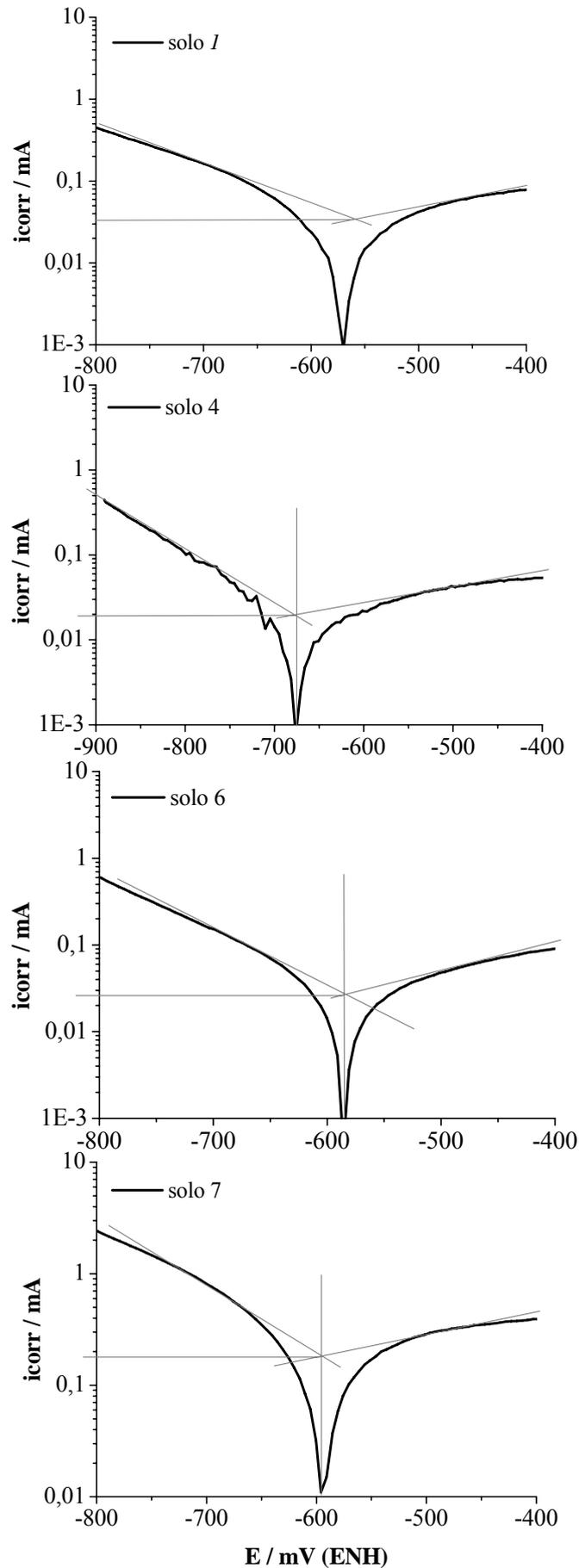


Figura 31. Determinação de i_{corr} do aço API 5L X56 nos extratos aquosos, pH 7 a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A Figura 32 apresenta os potenciais de corrosão a circuito aberto do aço API 5L X65 submetido aos extratos aquosos de solos, deaerados, durante aproximadamente 3h. Após um tempo de indução, o potencial de corrosão cai e estabiliza a um valor constante, indicando que a corrosão localizada foi estabelecida. O extrato aquoso do solo 3 foi o de menor agressividade e o do solo 7 foi o que mais promoveu a corrosão, comparativamente.

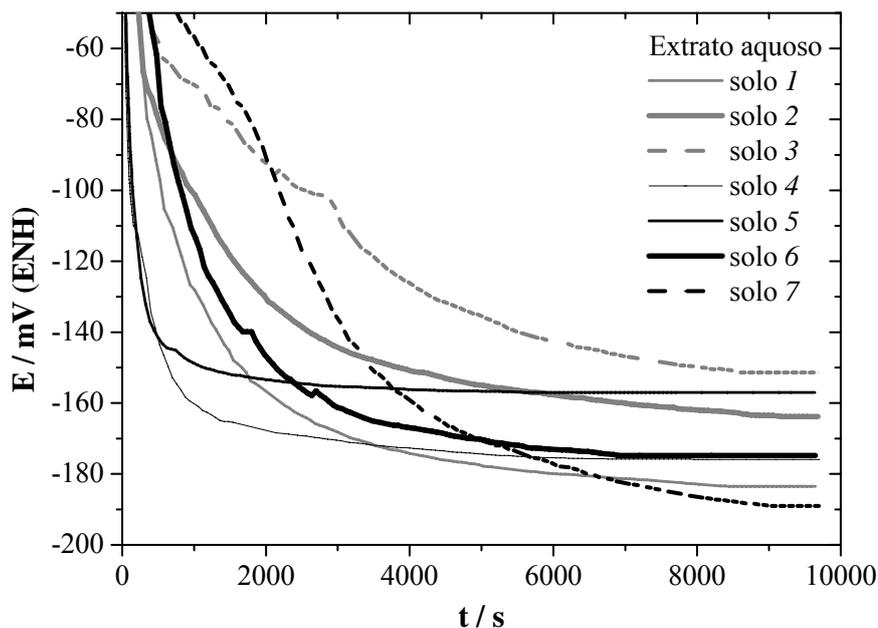


Figura 32. Potencial de corrosão do aço API 5L X65 submetido aos extratos aquosos de solos, pH 7, deaerados, próximo à 3h de duração.

A morfologia da corrosão após as voltametrias está sempre associada à presença de inclusões (Figura 33). Produtos de corrosão acumulados sobre as inclusões também são observados.

Para o período de 3h no potencial de circuito aberto a superfície das amostras do aço API 5L X56 revela a olho nu a segregação de inclusões (Figura 34). Isto é, macroscopicamente é possível identificar a posição de cada inclusão por pequenos pontos de corrosão na superfície limpa do metal. Isto significa que o ataque se dá quase unicamente associado a inclusões, como corrosão localizada. Para alguns solos, neste caso, a superfície é coberta por produtos, não apenas a inclusão e as regiões em torno.

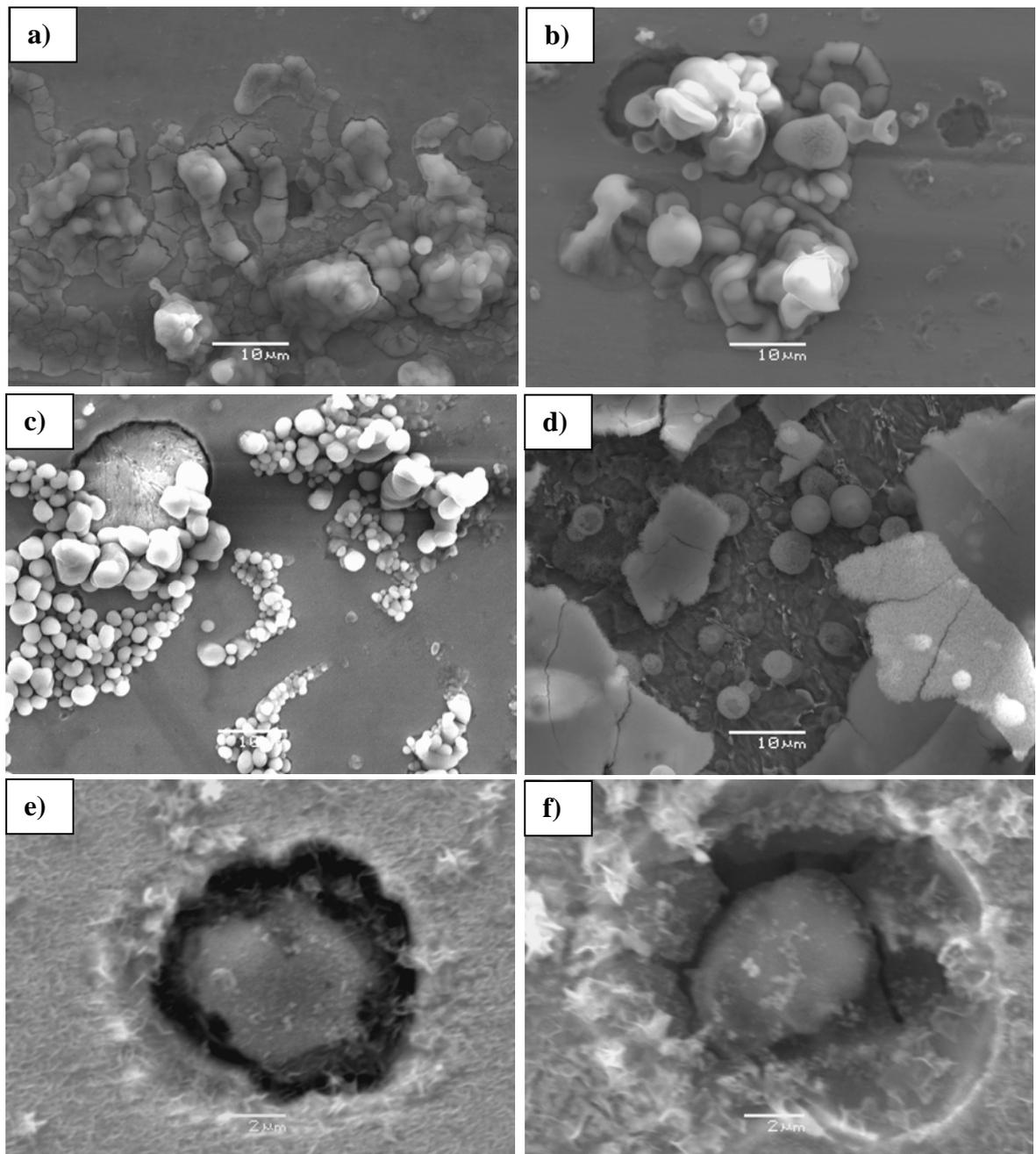


Figura 33. Pites associados a inclusões e produtos de corrosão em extratos aquosos de solos (a) 1, (b) 4, (c,d) 6 e (e,f) 7 ($1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, imagem por elétrons secundários).

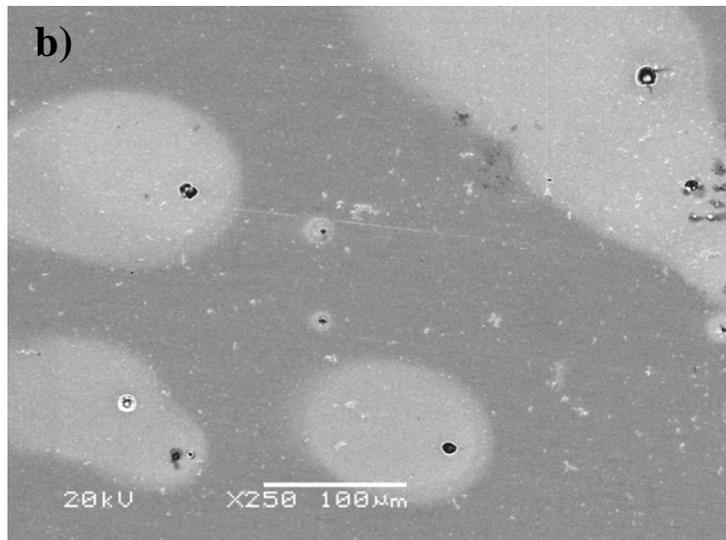
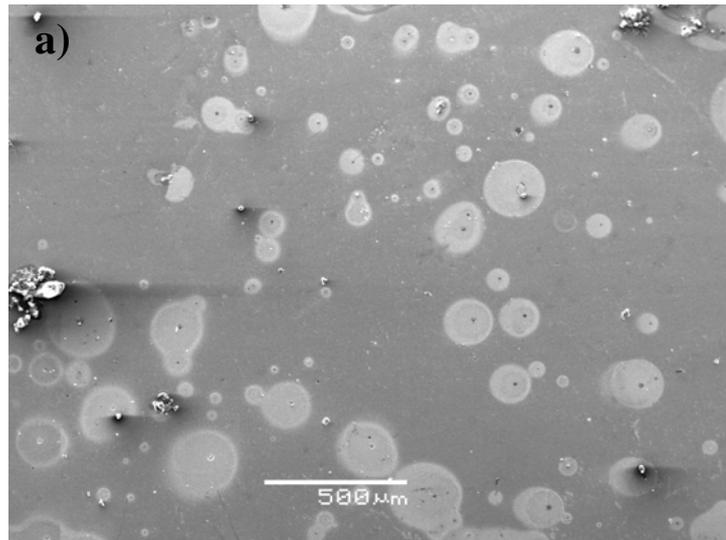


Figura 34. MEV do pite associado a inclusões do aço API 5L X56 em diferentes aumentos (a) x50, (b) x250 e (c) x1900. Amostra submetida ao extrato aquoso do solo 4 exposto a aproximadamente 3h no potencial de corrosão (imagem por elétrons secundários).

5. CONCLUSÕES

As substâncias húmicas solúveis afetam a resistência à corrosão do aço API 5L X56 e sua presença deve ser considerada para a avaliação da agressividade da corrosão em solos em estruturas metálicas expostas e em meios aquosos (lagos e rios) que contêm estas substâncias .

Os ácidos húmicos adicionados a soluções diluídas de sulfato promovem a nucleação de pites pelo ataque ao sulfeto contido nas inclusões não metálicas do aço API 5L X56. Os ácidos fúlvicos adicionados às mesmas soluções, no entanto, estabilizam a camada passiva inibindo o ataque localizado a inclusões, comparado a soluções de sulfato sem adições.

Considerando que a solubilidade de ácidos húmicos aumenta com o incremento do pH, o ataque causado por estas substâncias é esperado ser mais intenso em solos alcalinos, enquanto que em solos ácidos, o efeito protetor de ácidos fúlvicos deve predominar.

No estudo da corrosividade de solos, através da realização de testes em atmosfera controlada estabeleceram-se incrementos de condutividade elétrica levando a patamares de condutividade entre UR de 70 e 80% e um segundo, entre 90 e 95%. Devido ao efeito higroscópico do NaCl e do Na₂SO₄, entre outros sais.

A corrosão eletrolítica em solos pode ocorrer na ausência de água (UR < 100%, atividade H₂O < 1), sem a necessidade de precipitação pluviométrica, para os solos estudados, bastando que a umidade relativa crítica do solo seja atingida, assim esta corrosão é possível todo o tempo.

A corrosão em solos do aço API 5L X56 está associada à presença de inclusões não metálicas. O produto de corrosão formado ao redor dos pites constitui-se de compostos orgânicos de ferro. A cinética da corrosão no solo obedece à Lei parabólica até cerca de 9 dias, sendo a partir daí melhor descrita pela lei cúbica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. 1ed. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v. 2, 356p.
2. GOMES, L. P. Diagnóstico de Corrosão e Proteção Catódica em Tubulações Enterradas de Plantas Industriais. Boletim Técnico da IEC – Instalações e Engenharia de Corrosão Ltda., nº. IEC-SPD001-IT-001. 30p.
3. GENTIL, V. **Corrosão**. 2ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983. 453p.
4. **Fundamentos de Química do Solo**. 1ed. Porto Alegre: Editor Egon José Meurer, 2000. 174p.
5. STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry – Genesis, Composition, Reactions**. 2ed, New York: John Wiley, 1994. 250p.
6. **Sistemas de Proteção Catódica**. Rio de Janeiro: IEC – Instalações e Engenharia de Corrosão Ltda., 1980. 216p.
7. OSELLA, A.; FAVETTO, A. Effects of Soil Resistivity on Currents Induced on Pipelines. **Journal of Applied Geophysics** 44, 303-312, 2000.
8. OGUZIE, E. E.; AGOCHUKWU, I. B.; ONUCHUKWU, A. I. Monitoring the Corrosion Susceptibility of Mild Steel in Varied Soil Textures by Corrosion Product Count Technique. **Materials Chemistry and Physics** 84, 1-6, 2004.
9. LEVLIN, E. Aeration Cell Corrosion of Carbon Steel in Soil: *In Situ* Monitoring Cell Current and Potential. **Corrosion Science** 38, 2083-2090, 1996.
10. SRIKANTH, S. et al. Corrosion in a Buried Pressurised Water Pipeline. **Engineering Failure Analysis** 12, 635-651, 2005.

11. SONG, G. L.; CAO, C. N.; LIN, H. C. A New Technique for Correlation of Underground Corrosion. **Corrosion** 51, 491-497, 1995.
12. SWANDBY, R. K. **Corrosives in Corrosion Resistance of Metals and Alloys**. 2ed. Nova York: Laque F. L.; Copson, H. R., 1965. 712p.
13. KORSHIN, G. V.; FERGUSON, J. F.; LANCASTER, A. N. Influence of Humic Substances on the Corrosion of Copper- and Lead- Containing Materials in Potable Water. **Corrosion Science** 42, 53-66, 2000.
14. TAN, K. H. et al. Composition of Humic Acids Extracted under air and Nitrogen Atmosphere. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.** 22, 861-877, 1991.
15. GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. A. Métodos Químicos e Físicos. In: **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo – Ecossistemas Tropicais e Subtropicais**. 1ed. Porto Alegre: G. A. Santos & F. A. O. Camargo, p.267-291, 1999.
16. BARROS, A. R.; BARROS, A. M. A.; KERFOURN, M. M. Lipídios, Substâncias Húmicas, Ligninas e Metais – uma Metodologia de Extração a partir de uma mesma Amostra de Sedimento. **Química Nova** 14, 1,17-21, 1991.
17. SEGUI, P.; GUIGI, G.; PETRUZZELI, G. Influence of Metals on Solubility of Soil Organic Matter. **Geoderma** 13,153-161, 1975.
18. CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; SOBRINHO, N. M. Reações da Matéria Orgânica. In: **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo – Ecossistemas Tropicais e Subtropicais** 1ed. Porto Alegre: G. A. Santos & F. A. O. Camargo, p.69-89, 1999.
19. DAVIS, J. A. Complexation of Trace Metals by Absorbed Natural Organic Matter. **Geochim. Cosmochim. Acta** 48, 679-691, 1984.
20. DEIANA, S.; GESSA, C.; MANUNZA, B.; RAUSA, R.; SOLINAS, V. Iron(III) Reduction by Natural Humic Acids: a Potentiometric and Spectroscopy Study. **European J. Soil Sci.** 46, 103-108, 1995.

21. JORDÃO, C. P.; COSTA, E. D.; BRUNE, W.; GOULART, A. T. Adsorção de Cátions Metálicos em Ácidos Húmicos de Latossolo. **Química Nova** 16, 517-520, 1993.
22. SAHU, S.; BANERJEE, D. K. Complexation Properties of Typical Soil and Peat Humic Acids with Copper(II) and Cadmium(II). **Intern. J. Environ. Anal. Chem.** 42, 35-44, 1992.
23. BARROS, M. C. P.; PAULA, J. R.; REZENDE, M. O. O. Caracterização Físico-Química do Ácido Húmico de Solo da Ilha de Cananéia e de sua Interação com Fe(III), Cu(II) e Cd(II). **Química Nova** 17, 376-380, 1994.
24. LOGAN, E. M.; PULFORD, I. D.; COOK, G. T.; MACKENZIE, A. B. Complexation of Cu^{2+} and Pb^{2+} by Peat and Humic Acid. **European J. Soil Sci.** 48, 685-696, 1997.
25. ROCHA, J. C.; SENE, J. J.; BURBA, P.; KLOCKOW, D. Interaction of Mercury (II) with Humic Substances from Rio Negro by Means of an Ion Exchange. **J. Braz. Chem. Soc.** 9, 79-84, 1998.
26. WITTBRODT, P. R.; PALMER, C. D. Reduction of Cr(VI) in the Presence of Excess Soil Fulvic Acid. **Environ. Sci. Technol.** 29, 255-263, 1995.
27. KIPTON, H.; POWELL, J.; TOWN, R. M. Interaction of Humic Substances with Hydrophobic Metal Complexes: A Study by Anodic Stripping Voltammetry and Spectrophotometry. **Anal. Chim. Acta** 248, 95-102, 1991.
28. BRYAN, N. D.; ROBINSON, V. J.; LIVENS, F. R.; HESKETH, N.; JONES, M. N.; LEAD, J. R. Metal-humic Interactions: A Random Structural Modelling Approach. **Geochim. Cosmochim. Acta** 61, 805-820, 1997.
29. FILELLA, M.; BUFFLE, J.; VAN LEEUWEN, H. P. Effect of physico-chemical Heterogeneity of Natural Complexants Part I – Voltammetry of Labile Metal-Fulvic Complexes. **Anal. Chim. Acta** 232, 209-223, 1990.

30. PICHTEL, J. R.; DICK, W. A.; MCCOY, E. L. Binding of Iron from Pyritic Mine Spoil by Water-Soluble Organic Materials Extracted from Sewage Sludge. **Soil Science** 148, 140-148, 1989.
31. CHEN, Y.; SCHNITZER, M. Scanning Electron Microscopy of a Humic Acid and of a Fulvic Acid and its Metal and Clay Complexes **Soil Sci. Soc. Am. J.** 40, 682-686, 1976.
32. STUMM, W.; SULZBERGER, B. The Cycling of Iron in Natural Environments: Considerations based on Laboratory Studies of Heterogeneous Redox Processes. **Geochim. Cosmochim. Acta** 56, 3233-3257, 1992.
33. DAHMKE, A.; EBERT, M.; KÖBER, R.; SCHÄFER, D. Laboratory and Field Results of Fe(0) Reaction Walls – A First Resumé. **Groundwater Research** 133, 3, 1-2, 2000.
34. KORSHIN, G. V.; BENJAMIN, M. M.; SLETTEN, R. S. Adsorption of Natural Organic Matter (NOM) on Iron Oxide: Effects on NOM Composition and Formation of Organohalide Compounds During Chlorination. **Wat. Res.** 31, 7, 1643-1650, 1997.
35. Frenkel, A. I.; Korshin, G. V.; Ankudinov, A. L. XANES Study of Cu²⁺-Binding Sites in Aquatic Humic Substances. **Environ. Sci. Technol.** 34, 11, 2138-2142, 2000.
36. VARADACHARI, C.; CHATTOPADHYAY, T.; GHOSH, K. Complexation of Humic Substances with Oxides of Iron and Aluminum. **Soil Science** 162, 1, 28-34, 1997.
37. CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; GUERRA, J.G.M. Macromoléculas e Substâncias Húmicas. In: **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo – Ecossistemas Tropicais e Subtropicais**, 1st ed. (Porto Alegre: Gênese, 1999), p. 508.
38. STRUYK, Z.; SPOSITO, G. Redox Properties of Standard Humic Acids. **Geoderma** 102, 3-4, 329-346, 2001.
39. LUND, H.; BAIZER, M. M. **Organic Electrochemistry – An Introduction and a Guide**. 3ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1990, 1550p.

40. SZILÁGYI, M. The redox properties and the determination of the normal potential of the peat-water system. **Soil Science** v.115, n.6, p.434-437, 1973.
41. HELBURN, R. S.; MACCARTHY, P. Determination of some redox properties of humic acid by alkaline ferricyanide titration. **Analytica Chimica Acta** v.295, p.263-272, 1994.
42. NAVRÁTILOVÁ, Z.; KULA, P. Modified carbon paste electrodes for the study of metal-humic substances complexation. **Analytica Chimica Acta** v.273, p.305-311, 1993.
43. WANG, C. et al. Electrochemical behavior and determination of gold at chemically modified carbon paste electrode by the ethylenediamine fixed humic acid preparation. **Analytica Chimica Acta** v.361, p.133-139, 1998.
44. SILVA, W. T. L. et al. Comportamento Eletroquímico do Cu^{2+} na Superfície de um Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Ácido Húmico. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 22., 1999, Poços de Caldas, MG. Anais Poços de Caldas: SBQ, 1999. 3v. v.3.
45. CRESPILO, F. N.; SILVA, W. T. L.; REZENDE, M. O. Determinação Eletroquímica de Pesticida em Solução Aquosa Utilizando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificado com Ácidos Húmicos: Uma Proposta Ambiental. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 22., 1999, Poços de Caldas, MG. Anais Poços de Caldas: SBQ, 1999. 3v. v.3.
46. BAKER, M. A.; CASTLE, J. E. The Initiation of Pitting Corrosion at MnS Inclusions. **Corrosion Science** 34, 4, 667-682, 1993.
47. PUNCKT, C. et al. Sudden Onset of Pitting Corrosion on Stainless Steel as a Critical Phenomenon. **Science** 305, 1133-1136, 2004.
48. STEWART, J.; WILLIAMS, D. E. The Initiation of Pitting Corrosion on Austenitic Stainless Steel: on the Role and Importance of Sulphide Inclusions. **Corrosion Science** 33, 3, 457-463, 1992.

49. BAKER, M. A.; CASTLE, J. E. The Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steels at Oxide Inclusions. **Corrosion Science** 33, 8, 1295-1303, 1992.
50. PAIK, C. H.; WHITE, H. S.; ALKIRE, R. C. Scanning Electrochemical Microscopy Detection of Dissolved Sulfur Species from Inclusions in Stainless Steel. **J. Electrochem. Soc.** 147, 11, 4120-4124, 2000.
51. WEBB, E. G.; ALKIRE, R. C. Pitting Initiation at Single Sulfide Inclusions in Stainless Steel I. Electrochemical Microcell Measurements. **J. Electrochem. Soc.** 149, 6, 272-279, 2002.
52. SCHMUKI, P.; HILDEBRAND, H.; FRIEDRICH, A.; VIRTANEN, S. The Composition of the Boundary Region of MnS Inclusions in Stainless Steel and its Relevance in Triggering Pitting Corrosion. **Corrosion Science** 47, 1239-1250, 2005.
53. VUILLEMIN, B.; PHILIPPE, X.; OLTRA, R.; VIGNAL, V.; COUDREUSE, L.; DUFOUR, L. C.; FINOT, E. SVET, AFM, and AES Study of Pitting Corrosion Initiated on MnS Inclusions by Microinjection. **Corrosion Science** 45, 1143-1159, 2003.
54. ALODAN, M.; ALMUTAIRI, G.; ABDULALEEM, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy Applications in Pipeline Corrosion Monitoring. In: Congresso Latino Americano de Corrosão, Fortaleza-Brasil, 2006.
55. KIM, J.; KIM, Y. Cathodic of Thermally Insulated Pipeline Buried in Soil. **Corrosion Science** 43, 2011-2021, 2001.
56. TACHICK, H. N. Electrical Isolation Method Improves Cathodic Protection **Materials Performance** 36, 14-17, 1997.
57. BRICHAU, F.; DECONINCK, J.; DRIESENS, T. Modeling of Underground Cathodic Protection Stray Currents. **Corrosion** 52, 480-488, 1996.
58. KENNELLEY, K. J.; BONE, L.; ORAZEM, M. E. Current and Potential Distribution on a Coated Pipeline with Holidays Part I- Model and Experimental Verification **Corrosion** 49, 199-210, 1993.

59. KENNELLEY, K. J.; ORAZEM, M. E.; ESTEBAN, J. M.; DEGERSTEDT, R. M. Mathematical Models for Cathodic Protection of an Underground Pipeline with Coating Holidays: Part 1 – Theoretical Development. **Corrosion** 53, 264-272, 1997.
60. KENNELLEY, K. J.; ORAZEM, M. E.; ESTEBAN, J. M.; DEGERSTEDT, R. M. Mathematical Models for Cathodic Protection of an Underground Pipeline with Coating Holidays: Part 2 – Case Studies of Parallel Anode Cathodic Protection Systems. **Corrosion** 53, 427-436, 1997.
61. KEITELMAN, A. D.; GALVELE, J. R. Pitting and Pitting Inhibition of Iron in Sodium Sulphate Solutions. **Corrosion Science** 22, 8, 739-751, 1982.
62. VETTER, K. J.; STREHBLow, H. H. Entstehung und Gestalt von Korrosionslöchern bei Lochfraß an Eisen und Theoretische Folgerungen zur Lochfraßkorrosion. **Ber. Bunsenges. Physik. Chem.** 74, 1024-1035, 1970.
63. FREIMAN, L. I.; KOLOTYRKIN, Y. M. **Dokl. Akad. Nauk.** (URSS) 171, 1138-1140, 1966.
64. GIBBS, D. B.; COHEN, M. On the Potentiostatic Oxidation of Iron in Neutral Sulfate Solution. **J. Electrochem. Soc.** 119, 416-419, 1972.
65. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, S. The Pitting Corrosion of Iron in Sodium Sulphate. **Corrosion Science** 18, 97-101, 1978.
66. KODAMA, T. Effect of Sulfate Ion on the Passivity of Iron in Neutral Buffer Solutions. In: International Congress on Metallic **Corrosion**, 5. Tokyo, 223-227, 1972.
67. TOUSEK, J. Untersuchungen über den Lochfraß von Nickel und Eisen der Durch Sulfationen Hervorgerufen. **Corrosion Science** 12, 15-28, 1972.

68. GEANA, D.; EL MILIGY, A. A.; LORENZ, W. J. Zur Anodischen Auflösung von Reineisen im Bereich Zwischen Aktivem und Passiven Verhalten. **Corrosion Science** 13, 505-520, 1973.
69. GEANA, D.; EL MILIGY, A. A.; LORENZ, W. J. Electrochemical Behavior of Iron in Alkaline Sulphate Solutions. **J. Appl. Electrochem.** 4, 337-345, 1974.
70. DOBSON, J. V.; DICKINSON, T.; SNODIN, P. R. Linear-Sweep Voltammetric Studies on Iron in Aqueous Sulphate Electrolytes Between 20 and 200°C. **J. Electroanal. Chem.** 88, 363-372, 1978.
71. RODRIGUES, L. M. Estudo do Comportamento Eletroquímico de Substâncias Húmicas Sobre a Platina. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, Escola de Engenharia da UFRGS, 2000.
72. SERRA, E. T. **Corrosão e Proteção Anticorrosiva dos Metais no Solo**. Rio de Janeiro: CEPEL, 2006, 169p.
73. YANG, Y.; WANG, T. Fourier Transform Spectroscopic Characterization of Humic Substances. **Vibrational Spectroscopy** 14, 105-112, 1997.
74. VOGEL, E.; GEBNER, R.; HAYES, M. H. B.; KIEFER, W. Characterisation of Humic Acid by Means of SERS. **J. Molecular Structure** 482-483, 195-199, 1999.
75. FRANCIOSO, O.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S.; CASARINI, D.; GARCIA-RAMOS, j. V.; CIAVATTA, C.; GESSA, C. Spectroscopic Study of Humic Acids Fractionated by Means of Tangential Ultrafiltration. **J. Molecular Structure** 609, 137-147, 2002.
76. SANCHES-CORTES, S.; FRANCIOSO, O.; CIAVATTA, C.; GARCÍA-RAMOS, J. V.; GESSA, C. pH-Dependent Adsorption of Fractionated Peat Humic Substances on Different Silver Colloids Studied by Surface Enhanced Raman Spectroscopy. **J. Colloid and Interface Science** 198, 2, 308-318, 1998.

77. LEVESQUE, M., DINEL, H., Applicability of Thermal Methods for Characterization of Peats and Plants. **Geoderma** 20, 201-213, 1978.
78. FRANCIOSO, O.; SÁNCHEZ-CÓRTEZ, S.; CIAVATTA, C; TUGNOLI, V.; MARZADORI, C. Spectroscopic Study (DRIFT, SERS, and H NMR) of Peat, Leonardite and Lignite Humic Substances. **Journal of Molecular Structure** 565-566, 481-485, 2001.
79. Avena, M. J.; Koopal, L. K. Desorption of Humic Acids from an Iron Oxide Surface. **Environ. Sci. Technol.** 32, 17, 2572-2577, 1998.
80. RAMAN, S. Laser Raman Spectroscopy for Characterisation of Oxide Scale Layers. **Materials Science and Technology** 14, 371-375, 1998.
81. EDWARDS, H. G. M.; FAWELL, D. W.; FARIA, D. L.; MONTEIRO, A. M.; AFONSO, M. C.; BLASIS, P.; EGGERS, S. Raman Spectroscopic Study of 3000-year-old Human Skeletal Remains from a Sambaqui. **J. Raman Spectroscopy** 32, 17-21, 2001.