

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

CAMILA PORPORATTI ROSSO

**COMPORTAMENTO CORROSIVO EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE SOLO
E SUBPRODUTO DE TERMELÉTRICA EM LIGA DE AÇO**

**Bagé
2021**

CAMILA PORPORATTI ROSSO

**COMPORTAMENTO CORROSIVO EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE SOLO
E SUBPRODUTO DE TERMELÉTRICA EM LIGA DE AÇO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Alexandre Ferreira Galio

**Bagé
2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

R838c Rosso, Camila Porporatti

Comportamento corrosivo em uma solução aquosa de solo e
subproduto de termelétrica em liga de aço / Camila Porporatti
Rosso.

115 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2021.

"Orientação: Alexandre Ferreira Galio".

1. Corrosão. 2. Solo. 3. Termelétrica. 4. Resíduo de
dessulfurização. I. Título.

CAMILA PORPORATTI ROSSO

COMPORTAMENTO CORROSIVO EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE SOLO E SUBPRODUTO DE TERMELETRICA EM LIGA DE AÇO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em: 14 de dezembro de 2021.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Ferreira Galio Orientador UNIPAMPA

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda UFPEL

Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira UNIPAMPA

Prof. Dr. Flávio André Pavan UNIPAMPA

Assinado eletronicamente por **ALEXANDRE FERREIRA GALIO, Coordenador(a) do Programa**, em 27/01/2022, às 09:11, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **EDUARDO CERETTA MOREIRA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 28/01/2022, às 14:47, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **FLAVIO ANDRE PAVAN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 28/01/2022, às 15:42, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0719896** e o código CRC **3B1096CB**.

RESUMO

A corrosão provocada pelo solo em tubulações enterradas em usina termelétrica a carvão em Candiota, RS, Brasil, envolve custos para a substituição dos materiais degradados. Durante a queima do carvão mineral neste local é, são emitidos gases de combustão que, ao passar pelo sistema de dessulfurização, em conjunto com a cal hidratada, geram um subproduto de dessulfurização. Neste estudo, avaliou-se o comportamento corrosivo de liga de aço carbono no solo misturado a cinza leve oriunda da queima do carvão mineral e subproduto de dessulfurização. O solo é composto principalmente de silte, argila e areia. Soluções aquosas de solo padrão foram preparadas usando 200 g / L de solo peneirado e outras soluções contendo solo peneirado (100 g / L), cinza (100 g / L e 50g / L) e subproduto da dessulfurização (100 g / L e 50 g / L). Três outras soluções também foram preparadas adicionando 3% em peso de NaCl às primeiras preparadas contendo solo e subproduto de dessulfurização para ter condições de corrosão severas. A corrosão da liga de aço carbono foi avaliada por cronopotenciometria, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As curvas de polarização potenciodinâmica mostraram uma região transpassiva com densidades de corrente de aproximadamente $10 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ na solução com 100 g/L de subproduto da dessulfurização. As curvas nas soluções padrão, no entanto, não exibiram o mesmo comportamento. Esses resultados sugerem que a adição do subproduto da dessulfurização na solução provavelmente induziu uma camada transpassiva, reduzindo assim a taxa de corrosão da liga de aço no solo. O EIS confirmou uma resistência à polarização consideravelmente maior de $470 \text{ k}\Omega$ para a camada transpassiva do que $0,7 \text{ k}\Omega$ para o filme formado na solução padrão após dez dias. A espectroscopia Raman indicou que a camada transpassiva era composta de lepidocrocita com uma rugosidade de 16,05 nm medida por Microscopia de Força Atômica.

Palavras-Chave: Corrosão. Solo. Termelétrica. Resíduo de dessulfurização.

ABSTRACT

The corrosion caused by the soil in buried pipes in a thermal power plant in Candiota, RS, Brazil, involves costs for replacing degraded materials. During the burning of coal in this location, combustion gases are emitted which, when passing through the desulfurization system, together with hydrated lime, generate a desulfurization waste product. In this study, the corrosive behavior of carbon steel alloy in the soil mixed with fly ash from coal burning and desulfurization by-product was evaluated. The soil is mainly composed of silt, clay and sand. Standard aqueous soil solutions were prepared using 200 g / L of sieved soil and other solutions containing sieved soil (100 g / L), ash (100 g / L and 50 g / L) and desulfurization by-product (100 g / L and 50 g / L). Three other solutions were also prepared by adding 3%wt of NaCl to the first preparations containing soil and desulfurization by-product to have severe corrosion conditions. The corrosion of carbon steel alloy was evaluated by chronopotentiometry, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The potentiodynamic polarization curves showed a transpassive region with current densities of approximately $10 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ in the solution with 100 g / L of desulfurization by-product. The curves in the standard solutions, however, did not exhibit the same behavior. These results suggest that the addition of the desulfurization by-product to the solution probably induced a transpassive layer, thus reducing the corrosion rate of the steel alloy in the soil. The EIS confirmed a considerably higher polarization resistance of $470 \text{ k}\Omega$ for the transpassive layer than $0.7 \text{ k}\Omega$ for the film formed in the standard solution after ten days. Raman spectroscopy indicated that the transpassive layer was composed of lepidocrocite with a roughness of 16.05 nm measured by Atomic Force Microscopy.

Keywords: Corrosion. Soil. Power generation. Waste product.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa de localização das jazidas de carvão na região sul do Brasil.....	19
Figura 2 – Classificação do solo quanto ao conteúdo de areia, silte e argila, adotado pela Sociedade Brasileira do Solo.....	21
Figura 3 – Seção transversal do solo e áreas preenchidas no entorno de tubulações enterradas.....	27
Figura 4 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O, a 25 °C.....	31
Figura 5 – Exemplo de curva cronopotenciométrica do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço carbono em uma solução de NaCl 0,05 M.....	35
Figura 6 – Típica curva de polarização.....	37
Figura 7 – Defasagem entre o potencial senoidal aplicado e a respectiva resposta em corrente.....	39
Figura 8 – Diagrama de Nyquist com seu circuito elétrico equivalente.....	41
Figura 9 – Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.....	42
Figura 10 – Circuito equivalente simples do tipo Randles.....	43
Figura 11 – Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.....	46
Figura 12 – Preparo da superfície do aço carbono.....	47
Figura 13 – Solução padrão de solo (100% solo), solução de solo com 50% cinza, solução de solo com 50% subproduto e solução de solo com 25% cinza e 25% subproduto, da esquerda para a direita, respectivamente.....	49
Figura 14 – Soluções com a adição de 3% (m/m) de NaCl: solução padrão de solo com 3% NaCl (100% solo), solução de solo e subproduto de dessulfurização com 3% NaCl (50% solo e 50% subproduto) e solução de solo com cinza e subproduto com 3% NaCl (50% solo, 25% cinza e 25% subproduto), da esquerda para a direita, respectivamente.....	49
Figura 15 – Medida do pH em laboratório.....	51
Figura 16 – Medida de condutividade em laboratório.....	52
Figura 17 – Modelo da célula eletroquímica.....	53
Figura 18 – Montagem da célula eletroquímica de três eletrodos.....	53

Figura 19 – Detalhe dos três eletrodos da célula eletroquímica.....	53
Figura 20 – Curvas cronopotenciométricas típicas do potencial de circuito aberto em função do tempo para aço carbono imerso em soluções aquosas.....	58
Figura 21 – Curvas de polarização potencioestática típicas para aço carbono imerso em soluções aquosas: (A) SSS e DBS; (B) SSSNaCl e DBSNaCl.....	59
Figura 22 – Cupons imersos em amostras de soluções aquosas: (A) SSS; (B) SSSNaCl; (C) DBS; (D) DBSNaCl.....	59
Figura 23 – Gráficos de representação do módulo de impedância medidas potencioestaticamente no potencial 0 V (OCP), após 10 dias de exposição: (A) SSS - 0 V e DBS - 0 V; (B) SSSNaCl - 0 V e DBSNaCl - 0 V.....	60
Figura 24 – Gráficos de representação do módulo de impedância medidos potencioestaticamente no potencial -500 mV (SCE), após 10 dias de exposição: (A) SSS - -500 mV e DBS - -500 mV; (B) SSSNaCl - -500 mV e DBSNaCl - -500 mV.....	61
Figura 25 – Circuitos EIS equivalentes usados para simular os efeitos eletroquímicos nos cupons imersos em: Modelo 1 para ambas as soluções de solo padrão (SSS e SSSNaCl) e Modelo 2 para ambas as soluções de subproduto de dessulfurização (DBS e DBSNaCl).....	62
Figura 26 – Diagrama de Nyquist medidas potencioestaticamente no potencial 0 V (OCP), após 10 dias de exposição às soluções SSS – 0 V e DBS – 0 V.....	62
Figura 27 – Diagrama de Nyquist medidas potencioestaticamente no potencial 0 V (OCP), após 10 dias de exposição às soluções SSSNaCl – 0 V e DBSNaCl – 0 V.....	63
Figura 28 – Diagrama de Nyquist medidas potencioestaticamente no potencial -500 mV (ECS), após 10 dias de exposição às soluções SSS – -500 mV e DBS – -500 mV.....	63
Figura 29 – Diagrama de Nyquist medidas potencioestaticamente no potencial -500 mV (ECS), após 10 dias de exposição às soluções SSSNaCl – -500 mV e DBSNaCl – -500 mV.....	63
Figura 30 – Comportamento da resistência elétrica a polarização ao longo do tempo nos potenciais: (A) 0 V (OCP); (B) -500 mV (ECS).....	65

Figura 31 – Cupons imersos em amostras de soluções aquosas medidos potenciostaticamente no potencial 0 V (EOC) e -500 mV (SCE), após 10 dias de exposição: (A) SSS - 0 V; (B) SSSNaCl - 0 V; (C) DBS - 0 V; (D) DBSNaCl - 0 V; (E) SSS - -500 mV; (F) SSSNaCl - -500 mV; (G) DBS - -500 mV; (H) DBSNaCl - -500 mV.....	66
Figura 32 – Caracterização Raman para substrato (aço carbono) e subproduto de dessulfurização usados em soluções, antes dos ensaios de EIS.....	67
Figura 33 – Espectros Raman em 0 V (OCP).....	68
Figura 34 – Espectros Raman em -500 mV (ECS).....	68
Figura 35 – Mapeamento AFM: (A) SSS - 0 V; (B) SSSNaCl - 0 V; (C) DBS - 0 V; (D) DBSNaCl - 0 V; (E) SSS - -500 mV; (F) SSSNaCl - -500 mV; (G) DBS - -500 mV; (H) DBSNaCl - -500 mV.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos solos quanto ao tamanho das partículas.....	20
Tabela 2 – Caracterização da agressividade do solo.....	25
Tabela 3 – Técnica de avaliação da corrosividade do solo pelo Padrão da Associação Alemã de Engenheiros de Gás e Água (DVGW GW9).....	33
Tabela 4 – Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico.....	43
Tabela 5 – Elementos mais comuns de circuito elétrico equivalent.....	44
Tabela 6 - Composição química do aço carbono SAE/AISI 1020.....	47
Tabela 7 – Nomenclatura de substrato e soluções utilizados nos experimentos...	55
Tabela 8 – Resultados das análises de pH e condutividade das soluções.....	57
Tabela 9 – Rugosidade RMS (área de 50 μm x 50 μm).....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AFM – microscópio de força atômica, da língua inglesa *Atomic Force Microscopy*
- C – capacitor
- C_{dl} – capacitância da dupla camada elétrica
- CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica
- CGT Eletrosul – Companhia de Geração e Transmissão de Energia Elétrica do Sul do Brasil
- CPE – elemento de fase constante, da língua inglesa *Constant Phase Element*
- C_w – pseudocapacitor
- ECS – eletrodo de calomelano saturado
- E_{corr} – potencial de corrosão
- EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, da língua inglesa *Electrochemical Impedance Spectroscopy*
- E_{oc} – potencial de circuito aberto, da língua inglesa *Open Circuit*
- E_{pp} – potencial de início da passivação
- E_{trans} – potencial de início da região anódica
- f – frequência
- i_{corr} – corrente de corrosão
- L – indutor
- pH – potencial hidrogeniônico
- P_s – massa seca do solo
- P_u – massa úmida do solo
- Q – Elemento de Fase Constante (EFC) ou CPE (*Constant Phase Element*, da língua inglesa)
- R – resistor
- R_s – resistência da solução
- R_p – resistência à polarização
- R_{tc} – resistência à transferência de carga
- R_w – pseudorresistor
- W_g – umidade residual
- Z – impedância

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔE – perturbação de potencial

ΔI – corrente

ϕ – ângulo de fase

$\phi_{\text{máx}}$ – ângulo de fase máximo

ω – frequência angular

$\omega_{\text{máx}}^{\phi}$ – frequência angular correspondente ao $\phi_{\text{máx}}$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo geral.....	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	Carvão mineral.....	18
3.2	Classificação dos solos.....	20
3.3	Características físico-químicas do solo.....	21
3.3.1	Acidez e pH.....	21
3.3.2	Resistividade elétrica.....	22
3.3.3	Presença de água.....	23
3.3.4	Presença de sais dissolvidos.....	23
3.3.5	Presença de gases.....	24
3.3.6	Potencial redox.....	25
3.3.7	Aeração.....	25
3.4	Aspectos do solo no entorno da tubulação.....	27
3.5	Características do metal.....	28
3.6	Proteção de tubulações enterradas.....	29
3.6.1	Diagrama potencial x pH (Diagrama de Pourbaix).....	29
3.6.2	Adição de inibidores de corrosão.....	31
3.7	Avaliação da corrosão.....	32
3.7.1	Avaliação da corrosividade do solo: Índice de Steinrath.....	32
3.7.2	Técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosão.....	34
3.7.2.1	Potencial de circuito aberto (Eoc).....	34
3.7.2.2	Potencial de corrosão (Ecorr).....	35
3.7.2.3	Polarização potencioestática.....	36
3.7.2.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	38
3.7.2.4.1	Diagrama de Nyquist.....	40
3.7.2.4.2	Diagrama de Bode.....	41
3.7.2.4.3	Circuito elétrico equivalente.....	42
3.7.3	Avaliação dos produtos de corrosão.....	45

3.7.3.1	Espectroscopia Raman.....	45
3.7.3.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1	Cupons de Prova.....	47
4.2	Amostra de Solo.....	48
4.3	Reagentes químicos.....	48
4.4	Soluções utilizadas nos ensaios.....	48
4.4.1	Solução padrão de solo (SSS).....	50
4.4.2	Solução de solo com 50% (m/m) de cinza (SCS).....	50
4.4.3	Solução de solo com 50% (m/m) de subproduto de dessulfurização (DBS).....	50
4.4.4	Solução de solo com 25% (m/m) de cinza leve e 25% (m/m) de subproduto de dessulfurização (SSCS).....	50
4.5	Medidas de pH e condutividade elétrica.....	51
4.6	Ensaio eletroquímico.....	52
4.6.1	Potencial de circuito aberto.....	54
4.6.2	Curvas de polarização potencioestática.....	54
4.6.3	Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	54
4.7	Avaliação dos produtos de corrosão.....	54
4.7.1	Espectroscopia Raman.....	55
4.7.2	Microscopia de Força Atômica.....	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
6	CONCLUSÕES.....	73
7	TRABALHOS FUTUROS.....	74
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
	APÊNDICE A – Soluções sem comportamento inibidor de corrosão....	81
	APÊNDICE B – <i>Manuscript</i>	85

1 INTRODUÇÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2011; VALENTE, 2017; COSTA *et al.*, 2014).

A composição do solo possui maior influência na taxa de corrosão da tubulação enterrada que a composição química do metal. A natureza do solo pode ser influenciada por diversas variáveis, tais como a variabilidade na tomada de amostra, suas características físico-químicas, as condições microbiológicas, bem como as condições operacionais (GENTIL, 2011; QUEIROZ, 2011).

A corrosão provocada pelo solo em tubulações enterradas, de grande interesse para usina termelétrica a carvão envolve custos para a substituição dos materiais degradados.

O potencial corrosivo do solo pode ser agravado pela atividade industrial, sendo assim, está incluída a geração termelétrica de energia. Durante a queima do carvão mineral, são emitidos poluentes atmosféricos gasosos, cinzas volantes e materiais particulados que se depositam no solo. A deposição seca ocorre por sedimentação gravitacional e a deposição úmida corresponde à precipitação de gotas de água que incorporam partículas e gases (AVILA *et al.*, 2016).

As características do solo são determinadas por uma série de fatores, tais como origem geológica e localização, condições climáticas durante a sua formação, condições climáticas durante a sua existência e atividade vegetal e animal. Assim, é quase impossível classificar o solo em termos de suas características sob o ponto de vista da corrosão (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2019).

A maioria das pesquisas realizadas na técnica de modificação do solo tem se concentrado na melhoria das propriedades mecânicas. No entanto, o uso dessa técnica como método de controle e prevenção para a corrosão de estruturas enterradas ainda não foi bem explorado. Grandes estruturas enterradas são

normalmente expostas a solos de agressividade diversa, de modo que a integridade dessas estruturas deve ser testada (CÓRDOBA *et al.*, 2011).

Os ensaios de polarização potencioestática permitem a obtenção de informações a respeito de mecanismos de corrosão, taxa de corrosão, passividade e susceptibilidade a pites dos materiais em ambientes específicos. Os ensaios de polarização envolvem a mudança incremental do potencial do eletrodo de trabalho e monitoramento da corrente que é produzida como função do tempo ou potencial (CENTRO DE CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS, 2019).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, da língua inglesa) é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

Os produtos formados durante o processo de corrosão são muito importantes para esclarecer o comportamento corrosivo. Um dos métodos utilizados para estudar os produtos de corrosão é a espectroscopia Raman (NIE *et al.*, 2009). Outro método é a microscopia de força atômica (AFM, da língua inglesa), que auxilia na descrição da morfologia da amostra (PINTO; RAMOS; DA FONSECA FILHO, 2015).

A avaliação do nível de corrosividade de solos existentes próximos a dutos enterrados passa a ser de grande importância para prevenção e controle de corrosão.

Neste estudo, avaliou-se o comportamento corrosivo do aço carbono em relação ao solo característico da região de Candiota, RS, Brasil, mediante a modificação de sua composição química pela adição de cinza leve e subproduto de dessulfurização, provenientes de uma usina térmica a carvão, em diferentes porcentagens. Através de ensaios de polarização eletroquímica, técnicas de EIS, espectroscopia Raman e AFM foram avaliados os efeitos corrosivos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar um possível comportamento inibidor de corrosão do aço de tubulações enterradas mediante a adição no solo de cinza leve e subproduto de dessulfurização e de Unidade Térmica de Energia .

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência das concentrações de cinza e subproduto mediante a alteração do pH, do potencial de circuito aberto , taxa de corrosão e impedância;
- Definir o material com melhores características de inibição de corrosão da tubulação quando adicionado ao solo;
- Obter os valores característicos de pH e potencial de corrosão para cada solução característica do solo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A corrosão metálica no solo é um fenômeno complexo, com diversas variáveis envolvidas. Ela pode ser definida como a capacidade de degradação metálica em condições onde o solo atua como eletrólito. Os principais fatores causadores de corrosão no solo são a natureza do solo (areia, silte, argila), propriedades geotécnicas (teor de argila, capacidade de retenção de água, índice de plasticidade, etc.), distribuição granulométrica, componentes minerais (sulfato ou cloreto), pH, resistividade e microrganismos. Devido a esses fatores, a maioria das estruturas metálicas enterradas ou em contato com o solo causa problemas econômicos e de engenharia (SUGANYA; JEYALAKSHMI; RAJAMANE, 2018). Para mitigar o dano por corrosão, é necessário monitorar periodicamente a taxa de corrosão para reduzir os danos ao metal (SILVA; MELO; SILVA, 2017).

No que diz respeito ao aspecto ambiental, a corrosão das estruturas de aço no solo também é um problema relevante devido à contaminação do solo causada pela falha de tubulações e outras estruturas (LINS; FERREIRA; SALIBA, 2012).

Destacam-se 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 microrganismos (GENTIL, 2011; SILVA, 2007; BARBALAT *et al.*, 2012; NGUYEN DANG *et al.*, 2015; AKKOUCHE *et al.*, 2016).

3.1 Carvão mineral

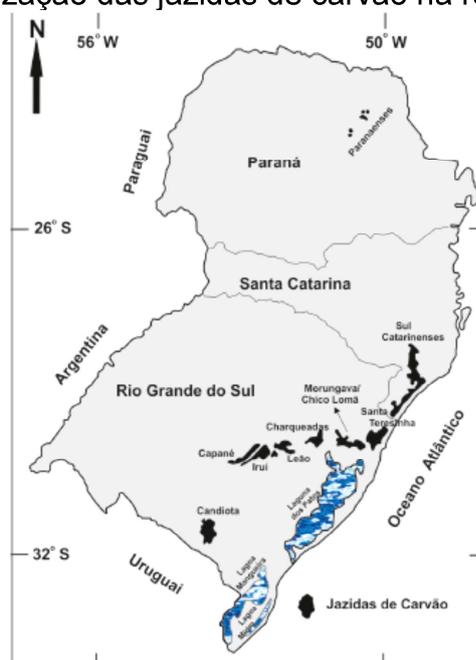
O carvão mineral é formado pela decomposição da matéria orgânica fóssil durante um longo período geológico, e sob determinadas condições de temperatura e pressão de soterramento. No carvão mineral são encontradas quantidades variáveis de elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre, associados a rochas como arenitos, siltitos, folhelhos e também a minerais, como pirita, carbonatos, quartzo e argilominerais (ADE; ARAÚJO; RODRIGUES, 2019).

Os carvões originados de vegetais superiores de ambiente continental são chamados de carvões húmicos. Os carvões existentes no sul do Brasil, onde estão praticamente todas as nossas reservas, são do tipo húmico (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS, 2019).

O carvão mineral é ainda o combustível fóssil mais abundante e mais amplamente distribuído em escala mundial, seguido pelas reservas de petróleo e gás natural. Atualmente, a principal aplicação do carvão mineral no mundo é a geração de energia elétrica por meio de usinas termelétricas (ADE; ARAÚJO; RODRIGUES, 2019).

A Figura 1 apresenta a localização das principais jazidas carboníferas da região sul do Brasil, com destaque para a jazida de Candiota, no Rio Grande do Sul.

Figura 1 – Mapa de localização das jazidas de carvão na região sul do Brasil.



Fonte: Ade; Araújo; Rodrigues (2019)

Somente a Jazida de Candiota possui 38% de todo o carvão nacional. Como se trata de um carvão de qualidade inferior, é utilizado apenas na geração de energia termelétrica e no próprio local da jazida (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS, 2019).

O Complexo Termelétrico de Candiota, com destaque para a Fase C, utiliza como combustível carvão mineral, cujo poder calorífico varia de 2.600 a 3.200 kcal/kg e teor de cinza entre 52,2 e 59,0%. Para garantir o atendimento dos padrões de emissão atmosférica, o empreendimento conta com sistema de dessulfurização, que emprega cal virgem como agente dessulfurizante, com 80% de redução das emissões de SO₂ (COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ELÉTRICA, 2019), gerando subproduto sólido.

A análise química por fluorescência de raios X da cinza leve do Complexo Termelétrico de Candiota indica uma composição de aproximadamente 85% de óxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3) (PEDROLO *et al.*, 2016). Já a composição mineral do subproduto de dessulfurização, através de espectroscopia Raman, indica que a fase mais significativa é o sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), na forma de gipsita, e quartzo. Este quartzo identificado é devido à cal virgem remanescente do processo que se mistura ao subproduto durante a dessulfurização (LOPES; SILVA, 2021).

3.2 Classificação dos solos

Os solos podem ser classificados em função do tamanho das partículas dos constituintes inorgânicos que o compõem, conforme Tabela 1.

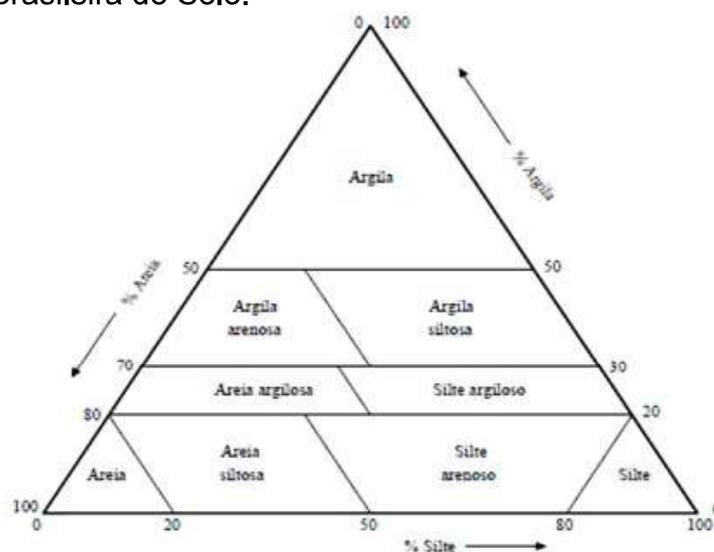
Tabela 1 – Classificação dos solos quanto ao tamanho das partículas.

Classificação do solo	Tamanho das partículas
Areia	0,07 mm – 2 mm
Silte (lodo)	0,005 mm – 0,07 mm
Argila	< 0,005 mm

Fonte: Panossian (1993).

Além disso, um solo pode ser constituído por um ou mais dos tipos apresentados na Tabela 1. A Figura 2 apresenta a classificação geral do solo, de acordo com o conteúdo de areia, silte e argila, adotado pela Sociedade Brasileira do Solo (QUEIROZ, 2011).

Figura 2 – Classificação do solo quanto ao conteúdo de areia, silte e argila, adotado pela Sociedade Brasileira do Solo.



Fonte: Adaptado de Queiroz (2011).

3.3 Características físico-químicas do solo

3.3.1 Acidez e pH

A acidez ou pH possuem grande influência na sua corrosividade. Solos extremamente ácidos ($\text{pH} < 4,0$) causam corrosão severa na maioria dos metais enterrados. Este grau de acidez, no entanto, não é comum, pois normalmente apresentam pH variando entre 5,0 e 8,0. O pH do solo depende da composição da pedra geológica original, das condições climáticas durante a sua formação, da presença de material orgânico e da poluição causada pela atividade humana. Solos ácidos podem ter sua origem na lixiviação dos compostos alcalinos pelas águas das chuvas. O desenvolvimento desta acidez pode ser, ainda, o resultado da formação do gás carbônico proveniente do dióxido de carbono de origem orgânica (em solos de muita atividade animal e vegetal), da própria água infiltrada e do ar atmosférico (ISMAIL; EL-SHAMY, 2009; COLE; MARNEY, 2012).

Valores ácidos de pH, isto é, menores do que 7, e acidez total elevada podem acelerar o processo corrosivo em tubulações de aço-carbono enterradas. O pH do solo varia de acordo com a umidade do mesmo. A redução da umidade do solo leva a uma diminuição do pH, devido ao baixo teor de água gerar uma maior concentração de íons H^+ solubilizados (GENTIL, 2011; GIAROLA, 2016).

A natureza dos produtos de corrosão também dependerá do pH. Neste caso, a acidez do solo é uma medida mais significativa. Em solos de alta acidez, a tendência é que se formem produtos de corrosão solúveis, sendo que à medida que se diminui a acidez, aumenta a tendência de precipitação de compostos insolúveis capazes de formar uma barreira protetora, o que é particularmente significativo para os metais ferrosos (MAIA *et al.*, 2015).

A maioria dos ácidos presentes nos solos são fracamente dissociáveis. Assim, o valor do pH nem sempre é um indicativo da capacidade de prevenção da formação de compostos insolúveis por parte dos ácidos presentes no solo. Deste modo, é recomendada a determinação da acidez, além do pH, quando se deseja estudar as características de um solo (PANOSSIAN, 1993).

3.3.2 Resistividade elétrica

A resistividade do solo é uma característica amplamente usada como fator para caracterizar a agressividade do solo, comprovando assim sua influência na corrosão de estruturas enterradas. A baixa resistividade do solo facilita a ocorrência de corrente fluindo entre as áreas anódicas e catódicas na superfície do metal, o que não ocorre em solos de alta resistividade (GIAROLA, 2016).

Os principais fatores que afetam a agressividade específica do solo são o teor de umidade, a acidez ou a alcalinidade, a permeabilidade ao ar e à água, e a presença de sais solúveis e microrganismos. A maioria destes fatores afetam a resistividade elétrica do solo, a qual apesar de ser uma boa medida de avaliação de sua agressividade específica, não deve ser considerada isoladamente na classificação dos mesmos (SERRA, 2018).

No caso dos solos, quanto maior a resistividade, menor a corrosão das estruturas enterradas. A resistividade do solo está diretamente relacionada com a quantidade dos compostos iônicos solúveis nele presentes. Quanto maior for esta quantidade, menor será a resistividade e, portanto, maior será a corrosividade do solo (CHARRET, 2010).

3.3.3 Presença de água

A presença da água é um fator de grande importância não só para tornar possível a ocorrência da corrosão, como também para a dissolução dos compostos solúveis presentes no solo e/ou dos produtos de corrosão solúveis formados. A água estará presente no solo como água livre, na forma de lençóis d'água, água gravitacional, proveniente de chuvas ou infiltrações externas, e água retida por capilaridade (capacidade de retenção de água do solo). A fonte de água presente no solo na corrosividade do mesmo não importa, e sim a frequência e a sua quantidade, bem como a dos compostos solúveis presentes (QUEIROZ, 2011).

A posição da estrutura enterrada em relação às águas subterrâneas é de grande importância para a corrosão. Mesmo no solo acima do lençol freático, há água retida por capilares e poros. Quanto mais finas forem as partículas do solo e o tamanho dos poros, mais água será retida (por exemplo, argila). A evaporação influencia principalmente as concentrações de sulfato de sódio e cloreto de sódio, enquanto a baixa taxa de percolação e o acúmulo de água levam a baixos potenciais redox e maiores concentrações de dióxido de carbono. O teor de água, juntamente com o oxigênio e o dióxido de carbono, é um importante fator determinante da corrosão (ISMAIL; EL-SHAMY, 2009).

3.3.4 Presença de sais dissolvidos

Os solos contêm uma grande quantidade de compostos. Entretanto, em sua maioria, são compostos insolúveis e pouco influenciam a corrosão dos metais sendo, sob este ponto de vista, considerados inertes. Porém, são os compostos solúveis os principais responsáveis pela corrosividade dos solos. Estes determinarão o seu valor de pH, o potencial de corrosão do metal enterrado e a resistividade do solo. Assim, em se desejando fazer uma análise química do solo, deve-se preparar uma mistura de solo com água e, após agitação adequada, separar a água por filtração ou decantação, analisando-se os compostos que nela se dissolveram. Os cátions mais comuns analisados são o sódio, o potássio, o cálcio e o magnésio, e os ânions mais comuns o carbonato, o bicarbonato, o cloreto, o nitrato e o sulfato. Em geral, a concentração dos sais dissolvidos na água presente nos solos varia entre 80 ppm e 1.500 ppm. Regiões com muita chuva possuem baixa concentração de sais, pois a

chuva causa lixiviação contínua dos mesmos. Nas regiões áridas, a concentração de sais é maior que em regiões melhor irrigadas (GIAROLA, 2016).

Solos com alta concentração de sais, em geral, são aqueles que apresentam maior agressividade aos metais e são os responsáveis pela continuidade ou não da corrosão dos metais. Se formarem, com os produtos do processo corrosivo, compostos insolúveis aderentes à superfície dos metais, poderá ocorrer uma diminuição significativa da velocidade de corrosão, podendo o metal enterrado apresentar desempenho satisfatório. Por exemplo, em solos com alto teor de cloreto, forma-se cloreto ferroso que, por ser solúvel, não oferecerá proteção e o ferro corroerá continuamente. Entretanto, em solos com alto teor de bicarbonato de cálcio solúvel, poderá ocorrer precipitação de carbonato de cálcio nas áreas catódicas devido à alcalinização local, diminuindo, assim, a taxa de corrosão do metal (GIAROLA, 2016).

Os íons cloreto elevam a condutividade do solo e formam produtos de corrosão solúveis que tornam o metal vulnerável a processos corrosivos. Estes íons produzem o ácido clorídrico, que reduz o pH do solo. Aumentando-se a concentração de íons cloreto, diminui-se a resistividade do solo, facilitando as correntes de corrosão (QUEIROZ, 2011).

Já os íons sulfato estão associados à presença de matéria orgânica. Estes íons no solo são agressivos devido à formação de FeSO_4 solúvel quando em contato com o aço. Além disso, o sulfato ferroso serve como nutriente para as bactérias redutoras de sulfato que, se presentes, aumentam significativamente a taxa de corrosão do aço. A presença de sulfato pode ser avaliada em solos pelo fato deste íon ser resultante do processo metabólico de redução de íons sulfato ou sulfito por bactérias redutoras de sulfato presentes no meio. Uma concentração maior que 0,5 ppm de sulfato indica que o solo é muito corrosivo, e mesmo sua presença em traços é indesejável (QUEIROZ, 2011).

3.3.5 Presença de gases

A presença de gases provenientes da atmosfera, como oxigênio, dióxido de carbono, gás sulfídrico, óxidos de enxofre e de nitrogênio, pode acelerar o processo corrosivo. O oxigênio sofrendo redução na área catódica teria uma ação aceleradora. Esta afirmativa poderia induzir que em solos pouco ou não-aerados a

corrosão seria menor, o que é verdade desde que não se tenha a presença de bactérias anaeróbicas ou a possibilidade de formação de pilhas de aeração diferencial ao longo da tubulação atravessando solos de diferentes características (GENTIL, 2011; GIAROLA, 2016).

3.3.6 Potencial redox

Como o mecanismo da corrosão em solos é eletroquímico, há necessidade da existência de áreas anódicas e catódicas, ligação entre as diferentes áreas e eletrólito. Para que se tenham áreas anódica e catódica, há necessidade de condições de heterogeneidade que possam criar uma diferença de potencial responsável pelo processo eletroquímico. As condições de heterogeneidade podem aparecer no próprio material metálico ou no meio corrosivo (GENTIL, 2011; AMORIM, 2012).

Estudos realizados por Booth e colaboradores (BOOTH; COOPER; WAKERLEY, 1967) mostram que, para melhor caracterização da agressividade dos solos, devem ser determinados os parâmetros de resistividade do solo, potencial redox e teor de água. O mesmo autor, em estudos com Tiller (BOOTH; TILLER, 1968), apresenta a relação da Tabela 2 (GENTIL, 2011; QUEIROZ, 2011).

Tabela 2 – Caracterização da agressividade do solo.

Parâmetros	Agressivo	Não-Agressivo
Resistividade do solo (Ω.cm)	<2.000	>2.000
Potencial redox (pH=7) (V)	<0,40 (ou <0,43 para solo argiloso)	>0,40 (ou >0,43 para solo argiloso)
Teor de água (% em peso) (para casos limites)	>20%	<20%

Fonte: Adaptado de Gentil (2011).

3.3.7 Aeração

Uma das reações catódicas de grande importância no processo de corrosão dos metais nos solos é a de redução do oxigênio dissolvido na água. Assim, a aeração do solo, ou seja, a capacidade de penetração do ar atmosférico no solo é um fator de grande importância. Nos casos em que a reação de redução de oxigênio é a predominante, como é o caso dos solos neutros, e no caso do metal não

passivar, uma redução da quantidade de oxigênio acarreta uma diminuição da taxa de corrosão do metal (SILVA; BRASIL, 2010).

No entanto, na maioria dos casos de corrosão pelo solo, na condição em que o oxigênio é a reação catódica predominante, os produtos de corrosão formados são insolúveis e criam uma barreira protetora, ou seja, o metal sofre passivação. Assim, a presença de oxigênio torna-se necessária para a formação desta barreira, tendendo-se, para estas situações, um desempenho satisfatório dos metais em condições de boa aeração. Pode-se dizer que em solos de fácil aeração como no caso dos solos arenosos, os metais apresentam melhor desempenho, o mesmo não ocorrendo em solos de difícil acesso de oxigênio, como solos com alto teor de argila (CHARRET, 2010).

O grau de aeração está relacionado com a concentração de oxigênio presente no solo que diminui com o aumento da profundidade. O transporte do oxigênio pode ocorrer de maneira mais rápida em solos com texturas grosseiros, solos finos e secos. Escavações podem aumentar o grau de aeração, e com isso as taxas de corrosão no solo perturbado é maior do que em solos não perturbados (EL-SHAMY *et al.*, 2018).

O grande problema da aeração nos solos não é a simples presença ou ausência de oxigênio. Devido ao grande número de fatores que influenciam as características do solo, é comum a existência de solos com características diferentes ao longo da superfície de uma mesma estrutura enterrada. Assim, é comum concentrações diversas de oxigênio em diferentes pontos da superfície das estruturas metálicas, com a ocorrência do conhecido fenômeno de aeração diferencial. Este fenômeno causa danos muito sérios nas estruturas metálicas que sofrem corrosão localizada pelo mecanismo de aeração diferencial, principalmente no caso de metais sobre os quais se forma uma camada de produtos de corrosão insolúveis, como consequência da reação de redução de oxigênio. Nos locais de alta concentração de oxigênio ocorre a aceleração da corrosão do metal (CHARRET, 2010).

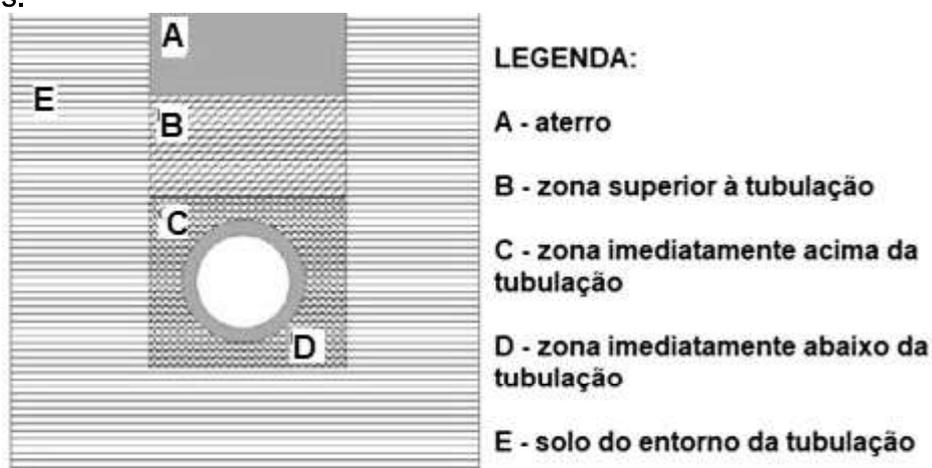
A aeração do solo não está apenas relacionada com a presença de oxigênio neste, uma vez que o ar atmosférico carrega outros gases, dentre os quais, um dos mais importantes é o dióxido de carbono. Assim, solos muito aerados tendem a ser mais ácidos devido à formação de ácido carbônico (MAIA *et al.*, 2015).

3.4 Aspectos do solo no entorno da tubulação

Um estudo abrangente da situação microbiana nas valas preenchidas das tubulações enterradas mostrou uma série de fatos significativos. Os resultados de mais de mil estudos ao longo da operação de oleodutos e gasodutos enterrados em áreas geográficas amplamente separadas dos Estados Unidos, levou a conclusão de que a vala da tubulação representa uma perturbação acentuada da situação natural do solo (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

A Figura 3 indica as zonas gerais de interesse. A realização da vala e seu posterior aterro resulta de uma região de baixo assentamento de terra em relação às demais regiões do solo que não foram alteradas. A zona acima do tubo (B) nunca assenta, mas permanece menos compacta que o solo não perturbado. Nesta zona, a água pode penetrar e sair mais rapidamente. Aeração é mais eficiente, como mostra a presença de bactérias estritamente aeróbicas em abundante população (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

Figura 3 – Seção transversal do solo e áreas preenchidas no entorno de tubulações enterradas.



Fonte: Adaptado de Shreir; Jarman; Burstein (1994).

O fundo da vala da tubulação (C e D, Figura 3) apresenta uma umidade mais alta do que o solo não perturbado em profundidades equivalentes. Muitos casos de água livre no fundo da vala foram reportados. Diferenças na superfície entre o aterro (A) e o solo do entorno (E) foram menores e essas diferenças tendiam a diminuir com o passar do tempo. Evidências conclusivas foram obtidas indicando um maior crescimento da atividade de bactérias na zona de aterro. Parte disso pode ser

resultado da mistura de solos superficiais e sub-superficiais durante a escavação e preenchimento. Altas populações de bactérias adjacentes a matéria orgânica de revestimento ou revestimento e sistemas de revestimento na superfície externa do tubo indicava que esses compostos orgânicos serviam como um suprimento alimentar. A presença de bactérias que utilizavam hidrocarbonetos era comumente encontrada particularmente quando o solo estava em contato com revestimentos de asfalto (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

Tais considerações da situação alterada do solo na vala da tubulação têm implicações importantes para o processo de corrosão. A elevada aeração e a umidade no fundo da vala, além da utilização de matéria orgânica dos revestimentos, bem como as altas populações microbianas incrementam o desenvolvimento de heterogeneidades e de zonas diferenciais de oxidação-redução. A ação da umidade e microrganismos em revestimentos asfálticos, não ligados ao revestimento e a formação de áreas catódicas e anódicas nas superfícies metálicas estão diretamente relacionadas ao ambiente perturbado da vala da tubulação (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

3.5 Características do metal

Os aços carbono são ligas de ferro-carbono que, geralmente, apresentam de 0,008% a 2% de carbono, e alguns elementos residuais (manganês, silício, fósforo e enxofre) que podem ficar retidos durante o processo de fabricação. Em geral, o aço carbono não pode conter mais que 1,65 % de Mn, 0,30 % de Si, 0,04 % de P e 0,05 % de S, pois acima dessa concentração passam a ser considerados elementos de liga, com funções especiais (CASTRO, 2013).

O aço carbono é o material comumente utilizado na construção de adutoras, oleodutos, gasodutos e minerodutos, em virtude do seu baixo custo e da alta resistência a impactos, ductibilidade, tenacidade e facilidade de soldagem. É por isso que os tubos de aço carbono correspondem ainda hoje a cerca de 90 % das tubulações industriais, sendo na maioria feita a aplicação de revestimentos metálico (zincagem) ou não metálico inorgânicos ou orgânicos, a fim de minimizar o ataque por processos corrosivos (CASTRO, 2013).

O comportamento de diferentes metais nos solos sob o ponto de vista de corrosão varia de metal para metal. Assim, por exemplo, em solos com alta acidez

em íons sulfato, o ferro apresentará elevadas velocidades de corrosão (GIAROLA, 2016).

A aeração diferencial, fator importante na corrosão dos metais pelo solo, terá influência bem mais marcante nos casos em que ocorrer a formação de barreira protetora por parte dos produtos de corrosão, exercendo pouca influência no caso em que os produtos de corrosão são solúveis (LIMA, 2015).

Heterogeneidades superficiais também são fatores que possuem influência na formação de zonas de corrosão. A presença de inclusões e de variações na composição química, contornos de grão, tensões internas diferenciais resultantes de processos de conformação e de soldagem são fatores que também favorecem o aparecimento de regiões de corrosão com a consequente aceleração das estruturas enterradas (GENTIL, 2011).

Um dos fatores de maior gravidade na corrosão de estruturas metálicas é a utilização de metais diferentes em contato elétrico, o que acarreta a formação de corrosão galvânica. Nela, ocorre reação catódica sobre o metal mais nobre e reação anódica sobre o menos nobre, o qual tem seu processo corrosivo acelerado pela presença do metal mais nobre (LIMA, 2015).

3.6 Proteção de tubulações enterradas

3.6.1 Diagrama potencial x pH (Diagrama de Pourbaix)

Os metais puros e as ligas metálicas, como o aço-carbono, possuem uma tendência natural à corrosão. Isso acontece com a reação entre o metal e seu ambiente, como o solo. Em conjunto com seu meio, o metal forma um sistema termodinamicamente instável, que possui a tendência de liberar energia pela sua transformação em compostos químicos oriundos do metal, como um óxido hidratado (PANNONI, 2015).

O Diagrama de Pourbaix é uma representação gráfica de equilíbrios termodinâmicos relativos a um sistema particular metal versus sistema aquoso, permitindo prever em que condições um metal imerso em água irá corroer ou não (ANDRE, 2018).

O diagrama potencial-pH apresenta regiões de estabilidade de fases sólidas e também de íons solúveis, produzidos pela reação entre um metal e seu ambiente

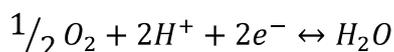
aquoso, como função de dois parâmetros: o potencial de corrosão (E) e o pH do ambiente – duas variáveis que podem ser facilmente obtidas experimentalmente (PANNONI, 2015).

Existem três regiões distintas em um diagrama potencial-pH (POURBAIX, 1974):

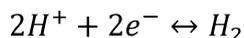
- Domínio da imunidade: o metal é o espécime estável e é imune à corrosão;
- Domínio da corrosão: os espécimes estáveis são íons solúveis, o que leva à corrosão metálica (desde que a cinética seja favorecida);
- Domínio da passividade: os espécimes estáveis são sólidos insolúveis que podem proteger o metal através da formação de uma camada contínua e aderente que o recobre.

Dois linhas tracejadas, inclinadas, estão frequentemente presentes nos diagramas potencial-pH, que delimitam o domínio de estabilidade da água:

- A linha tracejada superior do diagrama representa a decomposição da água, com liberação de oxigênio, segundo a reação:



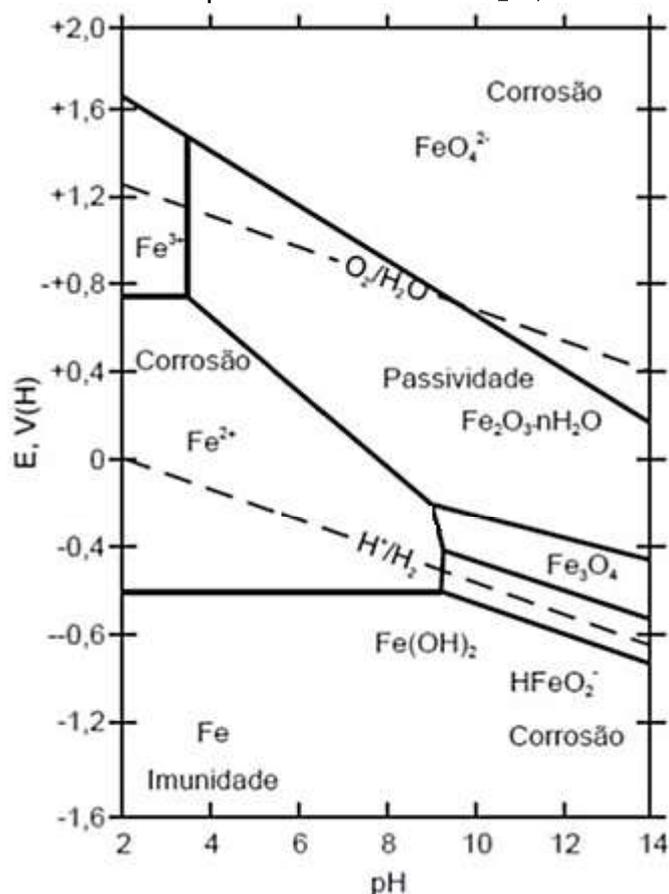
- A linha tracejada inferior representa a decomposição da água, liberando hidrogênio:



A região compreendida entre as duas linhas determina a região de estabilidade da água. Acima da linha superior, a água que se decompõe gera oxigênio; abaixo da linha inferior, a água que se decompõe gera hidrogênio (POURBAIX, 1974).

A Figura 4 apresenta o diagrama potencial-pH simplificado para o sistema Fe-H₂O a 25°C.

Figura 4 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O, a 25 °C.



Fonte: Adaptado de Pannoni (2015) e Pourbaix (1974).

No entanto, o diagrama potencial-pH possui algumas limitações, tal como o fato de não fornecer informações de taxas de corrosão, pois são baseados em dados termodinâmicos, e não em dados de origem cinética (ANDRE, 2018).

3.6.2 Adição de inibidores de corrosão

Um dos principais métodos adotados pela indústria para prevenir ou minimizar a corrosão é o uso de inibidores de corrosão específicos. Tais inibidores são substâncias orgânicas ou inorgânicas, que quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Esses inibidores normalmente são adsorvidos, fazendo um filme muito fino e persistente, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas. Os compostos inorgânicos, por exemplo, devem ser capazes de oxidar o metal, formando uma camada passiva sobre a sua superfície (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

Os materiais utilizados para promover a estabilização e modificação do solo são chamados de materiais calcários. Eles modificam algumas propriedades do solo, como o aumento de capacidade de carga, resistência mecânica, permeabilidade e outros. É importante considerar que estas propriedades podem variar em função da temperatura, composição, umidade relativa e pH (GIAROLA *et al.*, 2017).

Em estudo realizado por CÓRDOBA *et al.* (2011) com amostras de aço carbono enterradas em solo argiloso modificado com cal, cinzas volantes e cimento Portland na proporção de 5 e 10% durante 60 dias, foi observado que o procedimento anticorrosivo mais eficaz para solos ácidos é adicionar 5% de cinzas volantes ou cimento ao solo. A adição de cimento e cal na proporção de 5% e 10% alcança uma alta alcalinidade do solo, o que permite obter valores de pH próximos a 10. No entanto, essa não é uma condição suficiente para fornecer propriedades protetoras ao solo quando ele é ácido e calcários no solo não atingem um efeito adicional na proteção anticorrosiva. Isso implica apenas em mudanças nas propriedades mecânicas do solo (CÓRDOBA *et al.*, 2011).

3.7 Avaliação da corrosão

3.7.1 Avaliação da corrosividade do solo: Índice de Steinrath

A corrosão quando ocorre pode assumir diferentes formas, da corrosão generalizada à corrosão por pites. Em determinadas situações, algumas formas de corrosão são mais prejudiciais para as estruturas metálicas do que outras. Embora a corrosão por pites tenha uma perda de peso pequena devido ao processo corrosivo, a probabilidade de levar a uma falha na tubulação é maior do que uma corrosão generalizada com uma considerável perda de peso (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

As técnicas de avaliação da corrosividade classificam o solo como reagindo ao aço ou ferro em uma das quatro maneiras (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994):

- Não agressivo;
- Ligeiramente agressivo;
- Agressivo;
- Muito agressivo.

A preferência por alguns testes em detrimento de outros se deve a vários motivos, incluindo (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994):

1. A resistência ao ataque do metal em consideração pode variar;
2. Algumas indústrias estão interessadas apenas em certos aspectos da avaliação do solo e não requerem uma avaliação detalhada;
3. Alguns desses testes não são aplicáveis aos solos encontrados na indústria;
4. O engenheiro responsável não confia em algumas das técnicas.

Talvez a técnica de medição mais conhecida seja a adotada pela indústria de gás da Alemanha e desenvolvido por Steinrath para tubulações enterradas. Ela atribui um valor a cada parâmetro medido; o somatório desses valores determina a corrosividade do solo. Os parâmetros medidos são mostrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Embora essa técnica tenha sido desenvolvida para a indústria de tubulações, pode ser usada com sucesso na avaliação geral da corrosividade do solo (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994; SILVA; MELO; SILVA, 2017).

Tabela 3 – Técnica de avaliação da corrosividade do solo pelo Padrão da Associação Alemã de Engenheiros de Gás e Água (DVGW GW9).

(continua)

Item	Valor Medido	Índice Parcial
Composição do solo	Calcário, calcário margoso marga arenoso, não estratificado	+2
	Barro, barro arenoso (teor de barro igual ou inferior a 75%) barro margoso, solo argiloso arenoso (teor de lodo igual ou inferior a 75%)	0
	Argila, argila margosa, húmus	-2
	Turfa, barro grosso, solo pantanoso	-4
Nível das águas subterrâneas em posição enterrada	Nenhum	0
	Existe	-1
	Varia	-2
Resistividade	$\geq 10.000 \Omega \cdot \text{cm}$	0
	10.000 – 5.000	-1
	5.000 – 2.300	-2
	2.300 – 1.000	-3
	≤ 1.000	-4
Teor de umidade	$\leq 20\%$	0
	$\geq 20\%$	-1
pH	$\geq 6,0$	0
	$\leq 6,0$	-2
Sulfeto e sulfeto de hidrogênio	Nenhum	0
	Traços	-2

	Existe	-4
--	--------	----

Tabela 4 – Técnica de avaliação da corrosividade do solo pelo Padrão da Associação Alemã de Engenheiros de Gás e Água (DVGW GW9).

(conclusão)

Item	Valor Medido	Índice Parcial
Carbonato	≥ 5%	+2
	5 – 1	+1
	≤ 1%	0
Cloreto	≤ 100 mg/kg	0
	> 100 mg/kg	-1
Sulfato	≤ 200 mg/kg	0
	200 – 500	-1
	500 – 1.000	-2
	≥ 1.000	-3
Cinzas e coque	Nenhum	0
	Existe	-4

Fonte: Shreir; Jarman; Burstein (1994).

O solo é considerado não-corrosivo se a soma total é maior ou igual a 0; levemente corrosivo se de 0 a -4; corrosivo se de -5 a -10 e muito corrosivo se igual ou menor que -10.

3.7.2 Técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosão

Diversas técnicas são utilizadas para a avaliação da corrosão, entre elas, destacam-se as eletroquímicas. Também são utilizadas técnicas espectroscópicas para determinação dos produtos de corrosão.

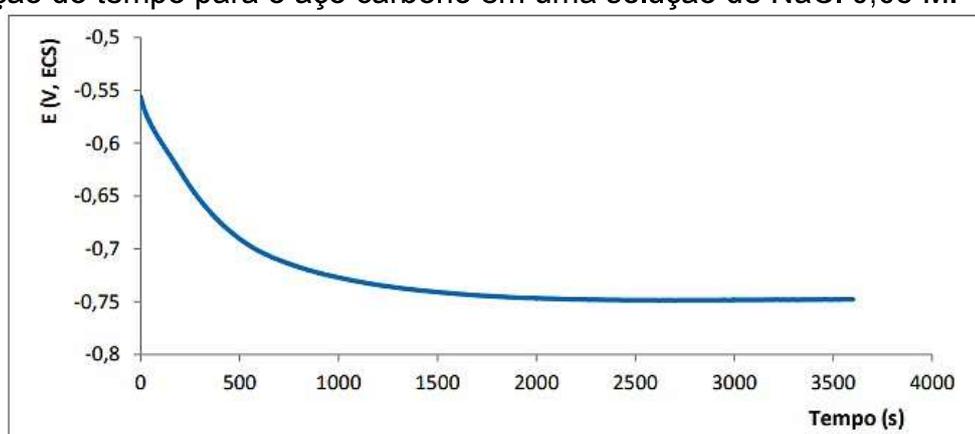
A avaliação da agressividade do solo pelas técnicas eletroquímicas visa evitar os longos períodos em ensaios como perda de massa, e proporcionar índices de agressividade juntamente com as propriedades físico-químicas. Dentre as técnicas eletroquímicas empregadas para avaliação da taxa de corrosão, destacam-se como as mais utilizadas os ensaios de polarização e a espectroscopia de impedância eletroquímica (GIAROLA, 2016).

3.7.2.1 Potencial de circuito aberto (E_{oc})

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, estabelece-se uma interface condutor metálico-condutor iônico, caracterizada por uma distribuição não

homogênea de cargas. Em consequência, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, a qual quando medida em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto (E_{oc}) (SOUZA *et al.*, 2005). Na Figura 5, é exemplificada uma curva cronopotenciométrica obtida pela medição do potencial de circuito aberto entre o aço carbono e a solução de NaCl 0,05 M em relação ao tempo de imersão, utilizando o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como potencial padrão de referência (PANOSSIAN *et al.*, 2012).

Figura 5 – Exemplo de curva cronopotenciométrica do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço carbono em uma solução de NaCl 0,05 M.



Fonte: Adaptado de Panossian *et al.* (2012)

3.7.2.2 Potencial de corrosão (E_{corr})

O valor do potencial de corrosão pode fornecer informações importantes tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos (GIAROLA, 2016).

O E_{corr} é medido pela diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência em um sistema com a aplicação de um sobrepotencial (contra-eletrodo), colocados em contato com o solo. É chamado de E_{corr} o valor do potencial aplicado quando o sistema possui a menor densidade de corrente, indicando o equilíbrio deste sistema.

De acordo com os E_{corr} obtidos, têm-se uma estimativa da possibilidade de corrosão em comparação a sistemas diversos, como a análise de sistemas em relação à capacidade de absorção de água pelo solo, que é fortemente dependente de sua textura. As areias retêm menor quantidade de água do que solos mais finos, como argila. Por isso, embora a medida do E_{corr} seja muito utilizada no

monitoramento da corrosão em eletrólitos sólidos, apresenta algumas limitações para solos com maior tendência à absorção de água. A presença de água nos poros pode reduzir a concentração de oxigênio, levando a resultados de E_{corr} mais negativos. Esses valores podem então levar a uma falha na interpretação dos resultados, conduzindo a conclusões errôneas sobre o risco de corrosão de uma estrutura, necessitando de uma técnica complementar (GIAROLA, 2016).

3.7.2.3 Polarização potencioestática

As reações eletroquímicas que acontecem na interface de um corpo de prova dependem do potencial de eletrodo a que essa superfície está submetida e a análise destas reações pode ser feita através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada, tanto nas reações anódicas como catódicas. Assim, a curva de polarização do material, que permite o estudo do comportamento eletroquímico, é gerada pela varredura contínua do potencial e o correspondente registro da corrente (GIAROLA, 2016).

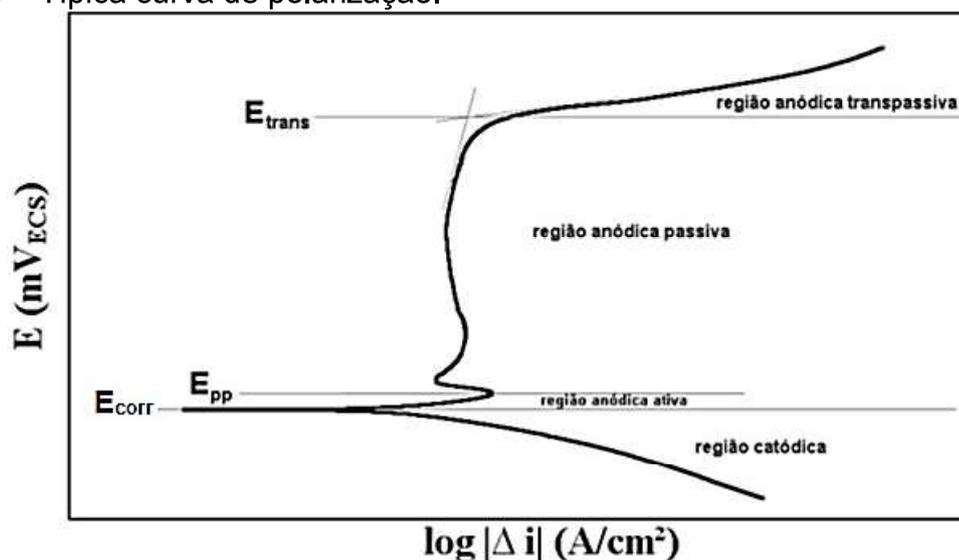
Os ensaios de polarização potencioestática são técnicas utilizadas para a obtenção de curvas de polarização, e preveem a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de circuito aberto ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial com taxa de varredura constante e, também, em potenciais que predominam regiões de reações anódicas, reduzindo o potencial à taxa de varredura constante. A taxa de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização. A corrente, nas curvas de polarização, é medida em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente (A/cm^2) (OLIVEIRA; LAMBERT; ANTUNES, 2016).

Por meio das curvas de polarização é possível obter informações sobre a morfologia do ataque (localizado ou generalizado), efeito de revestimentos protetores, informações de dados cinéticos (densidade de corrente) e termodinâmicos (potencial de corrosão) (GENTIL, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A Figura 6 apresenta uma curva típica de polarização, na qual é possível observar as regiões denominadas catódica e anódica. A região anódica é

subdividida em três regiões: ativa, passiva e transpassiva. Abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}), ou seja, no ramo catódico a taxa de dissolução de metal é baixa. O ramo anódico começa com o aumento do potencial em relação ao E_{corr} (GIAROLA, 2016).

Figura 6 – Típica curva de polarização.



Fonte: Adaptado de Magnabosco (2001).

onde:

E_{corr} : potencial de corrosão;

E_{pp} : potencial de início da passivação;

E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva.

A utilização do método de extrapolação das retas de Tafel determina o comportamento anódico/catódico dos materiais nas curvas de polarização dadas pelo gráfico de potencial (V) versus logaritmo da corrente (A). A partir do conhecimento das inclinações de Tafel obtidos pela curva de polarização é possível calcular a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o valor de resistência à polarização (R_p). Este método tem como objetivo verificar a agressividade das soluções e seu efeito sobre os metais através das correntes resultantes e da faixa de passivação, assim como possibilita a determinação da taxa de corrosão (PORTO; NEPEL; ALMEIDA NETO, 2018).

É muito comum a utilização das curvas de polarização experimentais para a determinação das taxas de corrosão de sistemas metal/eletrólito. Muitos potenciostatos comerciais trazem aplicativos específicos que determinam os valores

das constantes de Tafel diretamente das curvas de polarização experimentais, usando trechos da curva para altos valores de potenciais. Esses também determinam o valor da resistência de polarização obtida do trecho linear das curvas experimentais. Utilizando esses três parâmetros, esses equipamentos estimam os valores das taxas de corrosão dos sistemas estudados. Este procedimento tem por base as equações de Butler-Volmer que representam os sistemas eletroquímicos em equilíbrio governados por polarização por ativação (PANOSSIAN *et al.*, 2012).

Os métodos de polarização, se bem compreendidos e aplicados, permitem a obtenção de parâmetros importantes para a avaliação do desempenho de diferentes materiais em face da corrosão. Seu domínio de aplicação é extenso, podendo-se enumerar, entre outras aplicações, avaliação de ligas, pesquisa de inibidores de corrosão, proteção anódica e catódica, avaliação de revestimentos, estudo de corrosão galvânica, determinação dos efeitos de agentes corrosivos específicos (por exemplo, íons cloreto). A complementação dos métodos de polarização com a técnica de impedância eletroquímica (EIS) tem possibilitado grandes avanços nos estudos de corrosão (GENTIL, 2011; RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

3.7.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

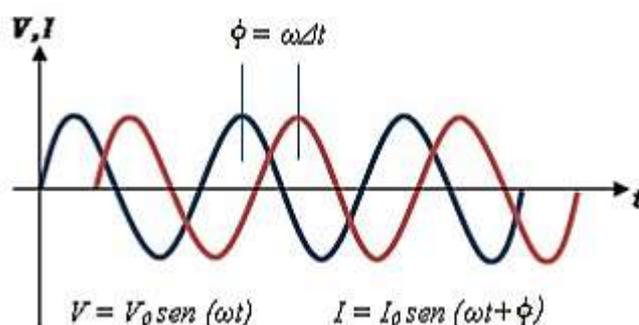
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, da língua inglesa *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é uma técnica utilizada para a caracterização de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de cada eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser utilizada para investigar a dinâmica de formação de capacitores e/ou resistores na região de dupla camada elétrica ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido. Qualquer propriedade intrínseca ou estímulo externo que influencie a condutividade de um sistema ou material pode ser estudada por EIS (MACDONALD, 1987).

Os parâmetros provenientes de um espectro de impedância resumem-se geralmente em duas categorias: aqueles pertinentes ao próprio material, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentrações de equilíbrio das espécies carregadas, velocidade de geração/recombinação das mesmas; e aqueles pertinentes a uma interface eletrodo/material, tais como constantes de velocidade de reação de adsorção, capacitância de região de

interface, e coeficientes de difusão de espécies neutras no próprio eletrodo (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

O princípio desta técnica consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV), uma perturbação sobre um potencial constante e definido para um eletrodo imerso em um eletrólito. Relaciona-se, a perturbação inicial (aplicada) com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando-se um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente. É importante enfatizar que a perturbação inicial é uma perturbação de potencial (ΔE), do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema e a resposta do eletrodo é uma corrente (ΔI), também senoidal, porém com uma defasagem ϕ em relação ao sinal aplicado, conforme Figura 7. Portanto, a impedância, que se representa por Z , mede a relação entre ΔE e ΔI (RESENDE *et al.*, 2017; GIAROLA, 2016).

Figura 7 – Defasagem entre o potencial senoidal aplicado e a respectiva resposta em corrente.



Fonte: Reis (2017)

O conceito básico envolvido em EIS é que uma interface eletroquímica pode ser vista como uma combinação de elementos de circuito elétricos passivos, como resistência, capacitância e indutância. Quando uma corrente alternada é aplicada a estes elementos, a corrente resultante é obtida usando uma equivalência à lei de Ohm (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

As principais vantagens desta técnica são:

- Fornecer informações sobre a cinética do processo, pela velocidade de corrosão;

- Precisão e reprodutibilidade, apropriada para ambientes de alta resistividade como é o caso do solo e do concreto;
- Fornecer dados a respeito do mecanismo de controle eletroquímico, indicando se o processo corrosivo se dá por ativação, concentração ou difusão;
- Caracterizar o estado do duto e a morfologia da corrosão;
- Técnica não-destrutiva e não-perturbativa, uma vez que sinais aplicados são de pequena amplitude, de forma que o potencial de corrosão não é alterado;
- Permitir o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo (MACDONALD, 1987; RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

A interpretação das medidas de EIS geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância eletroquímica com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físico-químicos que estão ocorrendo no sistema em investigação. Os gráficos são medidos a diferentes frequências, sendo que a representação Z' (parte real) versus Z'' (parte imaginária) é chamado de “Nyquist” ($Z = Z' + jZ''$), diagrama de impedância ou espectro de impedância. Uma outra representação é chamada de “Bode”, que apresenta o logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) e o ângulo de fase em relação à variação do logaritmo da frequência (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

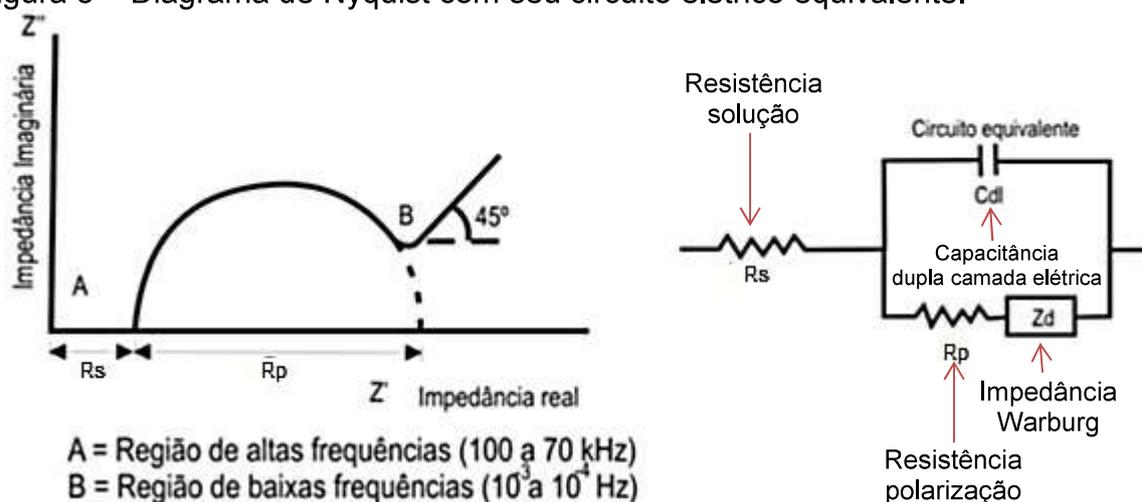
3.7.2.4.1 Diagrama de Nyquist

O diagrama de Nyquist consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência em particular. O diagrama é um plano complexo (real imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (Z' – termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (Z'' – termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 mHz) gera configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante. A Figura 8 mostra um diagrama de Nyquist típico, acompanhado de seu circuito elétrico equivalente (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015; ROCHA, 2017).

Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. O diâmetro do semicírculo é a

resistência à transferência de carga R_{tc} , equivalente à resistência de polarização (R_p). Assim, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a resistência R_p e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

Figura 8 – Diagrama de Nyquist com seu circuito elétrico equivalente.



Fonte: Adaptado de Ribeiro; Souza; Abrantes (2015).

3.7.2.4.2 Diagrama de Bode

O diagrama de Bode consiste em um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm, no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância ($\log|Z|$) em ohms (Ω) e o ângulo de fase (ϕ) em graus; e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log\omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas pelo logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz. Com a configuração $\log\omega$ versus $|Z|$ pode-se determinar R_s e R_p , de acordo com a Figura 9; e por meio de ângulo da fase versus $\log\omega$, é possível a determinação da capacitância da dupla camada elétrica C_{dl} , sabendo-se que (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015; ROCHA, 2017):

$$R_p = 2|Z| \tan \phi_{m\acute{a}x}$$

$$\omega_{m\acute{a}x}^{\phi} = \frac{1}{C_{dl} R_p (1 + R_p/R_s)^{1/2}}$$

onde:

C_{dl} : capacitância da dupla camada elétrica;

R_s : resistência da solução;

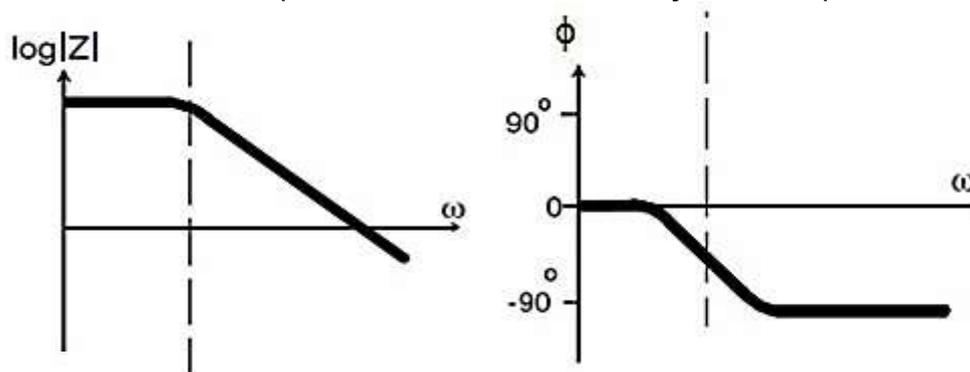
R_p : resistência de polarização;

$\phi_{m\acute{a}x}$: ângulo de fase máximo da impedância do sistema;

$\omega^{\phi_{m\acute{a}x}}$: frequência angular correspondente ao $\phi_{m\acute{a}x}$;

$|Z|$: módulo de impedância correspondente ao $\phi_{m\acute{a}x}$.

Figura 9 – Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.



Fonte: Silva (2007).

3.7.2.4.3 Circuito elétrico equivalente

Normalmente as análises de EIS encontradas na literatura utilizam a abordagem de circuitos elétricos equivalentes, na qual a resposta de impedância dos fenômenos eletroquímicos pode ser modelada com resistores para simular perdas ôhmicas; capacitores, que simulam processos de acumulação de cargas; e indutores, que simulam processos adsorptivos (REIS, 2017).

Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos físicos e, portanto, o seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito. No entanto, de processo para processo, os elementos de circuito podem variar também a forma com que os mesmos são interconectados. A Tabela 5 apresenta a correlação entre processos físicos e elementos de circuito elétrico usados na espectroscopia de impedância eletroquímica (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

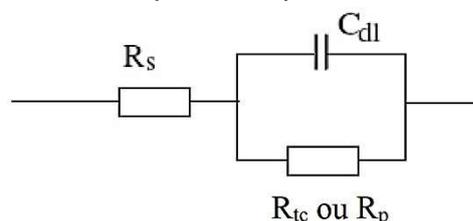
Tabela 5 – Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico.

Processo físico	Elemento de circuito
Transferência de carga	Resistores R_e e R_p
Dupla camada elétrica	Capacitor C_{dl}
Camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	Capacitor C
Adsorção	Pseudocapacitor C_w e resistor R
Transporte de massa	Pseudocapacitor C_w e pseudoresistor R_w

Fonte: Ribeiro; Souza; Abrantes (2015).

Para avaliar a variação da impedância da célula eletroquímica em função da frequência, é conveniente considerar um circuito elétrico equivalente hipotético com uma combinação de elementos de circuito elétrico estável que se comporte de uma maneira similar ao eletrodo estudado. O circuito elétrico equivalente proposto por Randles, Figura 10, é bastante usado em comparação com sistemas eletroquímicos. Nele, R_s representa a resistência da solução e do filme do produto de corrosão, que também é conhecido como a resistência ôhmica do eletrólito entre o ponto sensitivo de voltagem do eletrodo de referência e a interface eletrodo/eletrólito. R_p e C_{dl} representam a interface da corrosão: C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica resultante de íons e moléculas de água adsorvidos, devido à diferença de potencial entre o eletrodo de corrosão e a solução (ou eletrólito); e R_p ou R_{tc} é a resistência à transferência de carga, que determina a taxa de reação de corrosão e é uma medida de transferência de cargas elétricas através da superfície do eletrodo (SANTORO, 2014).

Figura 10 – Circuito equivalente simples do tipo Randles.



Fonte: Silva (2007).

Em alguns casos aparecem outros elementos que consideram variáveis eletroquímicas, como o elemento impedância de Warburg, utilizado quando o processo corrosivo é controlado pelo transporte de massa por difusão de alguma substância envolvida nas reações. A Figura 8 apresenta um Diagrama de Nyquist com efeito da impedância de Warburg e seu circuito equivalente correspondente

(SILVA, 2007; SANTORO, 2014). Em altas frequências, a impedância de Warburg é pequena desde que as partículas se difundindo não se movam a grandes distâncias. Em baixas frequências, a difusão das partículas é bem mais profunda, aumentando a impedância de Warburg. Esta impedância é facilmente identificada por uma linha com um ângulo de 45° na região de baixa frequência no diagrama de Nyquist (SOUSA, 2013).

Outro componente utilizado na modelagem do circuito equivalente é o elemento de fase constante (CPE, da língua inglesa *Constant Phase Element*), que recebe esse nome porque o seu ângulo de fase independe da frequência (SANTORO, 2014). O comportamento capacitivo de um sistema eletroquímico raramente pode ser descrito por um capacitor ideal. Na maior parte dos sistemas existe uma distribuição de tempos de relaxação ocasionada por heterogeneidades do eletrodo: rugosidade, porosidade, composição não homogênea ou efeitos de borda. Esta distribuição dos tempos característicos inviabiliza a utilização de um capacitor ideal para descrever o sistema e o CPE pode ser considerado uma generalização do capacitor ideal (REIS, 2017). O parâmetro n (Tabela 6) representa as dispersões relacionadas a não homogeneidade do sistema (SANTORO, 2014). Em geral, tais valores estão entre 0,5 e 1,0, sendo que 1,0 é o maior valor possível para esse parâmetro, pois é o valor para um capacitor real equivalente.

Um CPE com $n = 0,5$ pode ser usado para produzir um elemento de Warburg. Baixas frequências correspondem a difusões profundas no material. Se o material é fino, a difusão penetrará a espessura inteira criando um elemento de Warburg de comprimento finito. Se o material é suficientemente espesso para que a menor frequência não permita penetração da difusão completa na camada, o elemento deve ser interpretado como Warburg de comprimento infinito (SOUSA, 2013).

A Tabela 6 apresenta as expressões de impedância para os possíveis elementos de um circuito.

Tabela 6 – Elementos mais comuns de circuito elétrico equivalente.

Elemento	Parâmetro	Admitância	Impedância
Resistor	R	$1/R$	R
Capacitor	C	$j\omega C$	$1/j\omega C$
Indutor	L	$1/j\omega L$	$j\omega L$
CPE	Q (CPE)	$j\omega C^n$	$1/Y_0(j\omega)^n$

Fonte: Adaptado de Silva (2007) e Reis (2017).

As medidas de impedância são analisadas por associação dos dados do espectro a um circuito equivalente, sendo que, frequentemente, mais de um circuito equivalente ajusta-se aos dados e fornece os valores dos elementos do circuito (SANTORO, 2014).

3.7.3 Avaliação dos produtos de corrosão

3.7.3.1 Espectroscopia Raman

A técnica espectroscópica está fundamentada na propriedade que átomos e moléculas têm de absorver ou emitir energia em uma determinada região do espectro eletromagnético, o que oferece informações sobre a composição química e estrutura cristalina da amostra. Ao incidir radiação eletromagnética sobre um corpo, pode haver uma transição entre seus estados energéticos e, dependendo da região em que a energia da radiação incidente se encontra, ocorrem tipos distintos de transições (SANTOS *et al.*, 2019).

O efeito Raman caracteriza-se por uma alteração na frequência de uma pequena fração da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas. Em uma descrição abreviada, o espalhamento ocorre através da interação das moléculas de uma amostra com uma luz monocromática eletromagnética. Nessa interação, os fótons incidentes excitam a molécula que está inicialmente em um nível vibracional do estado eletrônico fundamental para um estado virtual (intermediário) (SANTOS *et al.*, 2019).

A espectroscopia Raman fornece informações sobre a composição molecular, a estrutura e as interações intermoleculares da amostra. Trata-se de uma técnica não destrutiva e não invasiva e que requer um preparo mínimo da amostra, além de possibilitar o estudo de regiões micrométricas e das diferentes fases minerais presentes. Ademais, os espectros Raman apresentam alta resolução e são como uma “impressão digital” do material analisado, concedendo detalhes estruturais que possibilitam a identificação de um determinado mineral e de outros materiais sólidos (SANTOS *et al.*, 2019).

No estudo realizado por Córdoba *et al.* (2011), a caracterização dos produtos de corrosão formados em amostras de aço carbono expostas a solos de referência e modificados com diferentes adições de materiais calcários foi efetuada por

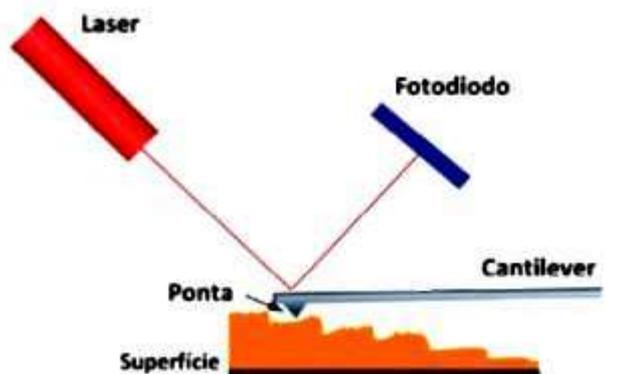
espectroscopia Raman (CÓRDOBA *et al.*, 2011). Além disso, Nie *et al.* (2009) utilizou espectroscopia Raman para estudar produtos de corrosão em aço carbono em solos salgados à beira-mar (NIE *et al.*, 2009).

3.7.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM, da língua inglesa *Atomic Force Microscopy*) está baseada na interação atômica que ocorre, ao longo da varredura, entre os átomos da ponta do sensor e os átomos superficiais da amostra. Além de auxiliar na descrição da estrutura superficial da amostra, é também uma técnica bastante utilizada para o estudo de propriedades mecânicas e tribológicas (propriedades relacionadas com movimento relativo) de superfícies na escala nanométrica (PINTO; RAMOS; DA FONSECA FILHO, 2015).

Quando a ponta do AFM se aproxima da amostra (a uma distância da ordem de alguns Angstroms), os primeiros átomos da ponta interagem com os átomos que compõem a superfície da amostra. Ao longo da varredura, a haste sofre deflexões por causa da interação atômica, desviando o laser que incide sobre ele, conforme Figura 11. O laser é detectado por um fotodiodo que envia essas informações de desvio da haste para o controle de realimentação que ajusta a posição da amostra (e/ou da ponteira) e para o computador onde é construída a topografia digitalizada da superfície da amostra (PINTO; RAMOS; DA FONSECA FILHO, 2015).

Figura 11 – Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.



Fonte: Adaptado de Pinto; Ramos; da Fonseca Filho (2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Cupons de Prova

Para a realização deste trabalho foi empregada a amostra metálica de aço carbono AISI 1020. A amostra foi retirada de uma seção de tubulação utilizada para o reparo de tubulação enterrada para o transporte de água, empregada na ação anti-incêndio do Complexo Termelétrico de Candiota, cuja composição típica está expressa na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição química do aço carbono SAE/AISI 1020.

Elemento Químico	SAE/AISI 1020
% C	0,18 – 0,23
% Mn	0,30 – 0,60
% P máx.	0,030
% S máx.	0,050

Fonte: Gerdau (2003).

Os cupons de prova utilizados nos ensaios eletroquímicos foram obtidos a partir do corte da amostra metálica de 20 cm x 9 cm x 0,7 cm, obtendo-se pequenos cupons com dimensões aproximadas: 4,5 cm de comprimento, 2,5 cm de largura e 0,7 cm de espessura. O lixamento dos cupons foi efetuado por lixas de carvão de silício de granulometria passando pelos *meshs* #100, #220, #400 e #600, além de serem desengraxadas em acetona. Foi delimitada uma área circular de 3,8 cm² em cada um dos cupons utilizando resina epóxi e cilindro de polipropileno transparente. O procedimento de preparo dos cupons é apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Preparo da superfície do aço carbono.



Fonte: Autora (2021).

1 – Amostra metálica a ser cortada; 2 – Cupom de prova lixado; 3 – Delimitação da área circular do cupom de prova.

4.2 Amostra de Solo

A amostra de solo foi coletada aproveitando-se o momento de manutenção em uma tubulação enterrada de água anti-incêndio no Complexo Termelétrico de Candiota, na região C-D do item 3.4, a uma profundidade de aproximadamente 1 m.

Na coleta, foi utilizada pá de polipropileno para evitar a contaminação por íons metálicos, e alterar a condutividade elétrica, pH, e composição do solo.

Após a coleta, a amostra foi acondicionada em saco plástico retirando o máximo de ar possível, a fim de conservar a umidade do solo, para a realização de testes posteriores.

4.3 Reagentes químicos

Para a aceleração do processo corrosivo, foi utilizado cloreto de sódio P.A. ACS, da marca F. Maia.

4.4 Soluções utilizadas nos ensaios

As soluções, preparadas a partir de amostras de solo, são utilizadas para estudar as características e a corrosividade do solo em análises de laboratório, uma vez que elas mantêm os sais solúveis. (GIAROLA, 2016)

A preparação das soluções de solo foi realizada de acordo com os procedimentos seguidos pelo Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL (SERRA, 2014; GIAROLA, 2016).

A amostra foi seca por um período de 24 horas e, em seguida, os grãos maiores da amostra foram moídos com gral de ágata e toda a amostra foi passada por uma peneira com malha de granulometria número 8.

Foram pesados aproximadamente 200 g de amostra, transferidos para um béquer de 2 L e acrescentados 1000 mL de água destilada. A amostra foi homogeneizada de 30 em 30 minutos, por um período de 8 horas e o béquer foi tampado com filme de PVC, deixando a mistura repousar por um período de 48 horas (GIAROLA, 2016).

A fim de acelerar o processo corrosivo, foi pesada 48,5 g desta solução e adicionado 1,5 g de NaCl, sob agitação, com o intuito de se obter uma solução com NaCl 3% (m/m).

A Figura 13 e a

Figura 14 representam as soluções preparadas para os ensaios.

Figura 13 – Solução padrão de solo (100% solo), solução de solo com 50% cinza, solução de solo com 50% subproduto e solução de solo com 25% cinza e 25% subproduto, da esquerda para a direita, respectivamente.



Fonte: Autora (2021).

Figura 14 – Soluções com a adição de 3% (m/m) de NaCl: solução padrão de solo com 3% NaCl (100% solo), solução de solo e subproduto de dessulfurização com 3% NaCl (50% solo e 50% subproduto) e solução de solo com cinza e subproduto com 3% NaCl (50% solo, 25% cinza e 25% subproduto), da esquerda para a direita, respectivamente.



Fonte: Autora (2021).

4.4.1 Solução padrão de solo (SSS)

A solução padrão de solo foi preparada usando o procedimento descrito no item 4.4.

A fim de acelerar o processo corrosivo, também foi preparada uma solução de solo e subproduto com NaCl 3% (m/m) (SSSNaCl).

4.4.2 Solução de solo com 50% (m/m) de cinza (SCS)

Foi preparada uma solução de solo com 50% (m/m) de cinza leve, usando o procedimento descrito no item 4.4, apenas alterando as quantidades para 100 g de solo e 100 g de cinza leve.

4.4.3 Solução de solo com 50% (m/m) de subproduto de dessulfurização (DBS)

Foi preparada uma solução de solo com 50% (m/m) de subproduto, usando o procedimento descrito no item 4.4, apenas alterando as quantidades para 100 g de solo e 100 g de subproduto de dessulfurização.

A fim de acelerar o processo corrosivo, também foi preparada uma solução de solo e subproduto com NaCl 3% (m/m) (DBSNaCl).

4.4.4 Solução de solo com 25% (m/m) de cinza leve e 25% (m/m) de subproduto de dessulfurização (SSCS)

Foi preparada uma solução com 50% de solo, 25% de cinza leve e 25% de subproduto, usando o procedimento descrito no item 4.3, apenas alterando as quantidades para 100 g de solo, 50 g de cinza leve e 50 g de subproduto de dessulfurização.

A fim de acelerar o processo corrosivo, também foi preparada uma solução de solo, cinza e subproduto com NaCl 3% (m/m) (SSCSNaCl).

4.5 Medidas de pH e condutividade elétrica

O pH das soluções provenientes do solo foram medidos empregando o pHmetro digital microprocessado da marca Del Lab, conforme indica a Figura 15.

Figura 15 – Medida do pH em laboratório.



Fonte: Autora (2021).

A condutividade elétrica das soluções provenientes do solo foram medidos empregando o condutímetro da marca Gehaka, modelo CG2000, conforme indica a Figura 16.

Figura 16 – Medida de condutividade em laboratório.



Fonte: Autora (2021).

4.6 Ensaaios eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato GAMRY Reference 3000® com célula convencional de três eletrodos. A célula eletroquímica consistia em um eletrodo padrão de calomelano $\text{Ag} \parallel \text{AgCl} \parallel \text{KCl}$ (saturado) (Orion®), com potencial de referência de +195 mV (ECS), um contraeletrodo de platina e um eletrodo de trabalho de aço carbono AISI 1020, conforme esquematizado na Figura 17 e apresentado na Figura 18 e Figura 19.

Figura 17 – Modelo da célula eletroquímica.



Fonte: Autora (2021).

Figura 18 – Montagem da célula eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Autora (2021).

Figura 19 – Detalhe dos três eletrodos da célula eletroquímica.



Fonte: Autora (2021).

4.6.1 Potencial de circuito aberto

Após um minuto de condicionamento da amostra a um potencial de -0,7 V, foi realizada uma varredura do potencial de circuito aberto para todas as soluções durante 120 s.

4.6.2 Curvas de polarização potencioestática

A taxa de varredura adotada foi de 10 mV/s; a faixa de potencial aplicado foi de -1,2 V (ECS) a +0,7 V (ECS). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente. A partir das curvas, foi possível perceber a formação de produtos de corrosão.

4.6.3 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizadas sobrepondo-se a tensão CA com uma amplitude de 10 mV (RMS) no potencial de circuito aberto 0 (OCP) e na pior condição para formação de camada no potencial -500mV (ECS) em uma faixa de frequência de 100 kHz a 100 mHz. A resistência elétrica da camada de óxido formada em função do tempo de imersão foi obtida por meio dessas medidas utilizando um circuito elétrico equivalente.

4.7 Avaliação dos produtos de corrosão

Após todos os testes eletroquímicos, as amostras foram lavadas com água destilada e secas à pressão atmosférica e temperatura ambiente. Em seguida, imagens ópticas em macroescala foram feitas para avaliar a morfologia da superfície.

A caracterização dos cupons por espectroscopia Raman e imagens AFM foi utilizada para identificar a composição química da camada superficial e as estruturas de pequenas dimensões.

4.7.1 Espectroscopia Raman

Após dez dias de imersão em solução com e sem 3% (m/m) NaCl, a ferrugem nas superfícies dos cupons de aço carbono foram caracterizadas por espectroscopia Raman. As medições foram feitas à temperatura ambiente usando um sistema de microposicionamento B & W Tek® e um monocromador Andor Shamrock 303i®. Um dispositivo de depleção profunda retroiluminado com resfriamento por carga termoelétrica a -80 °C foi usado para detecção de sinal, permitindo uma corrente escura desprezível. Um microscópio equipado com uma lente objetiva x80 foi usado para focar o feixe de laser de excitação de 532 nm na amostra e coletar o sinal Raman na direção retroespalhada. A potência de excitação foi mantida em 0,20 mW·µm⁻² para evitar quaisquer efeitos térmicos. A Tabela 8 mostra a composição das amostras investigadas. O subproduto de dessulfurização, a cinza leve e o solo também foram caracterizados.

Tabela 8 – Nomenclatura de substrato e soluções utilizados nos experimentos.

(continua)

Nomenclatura abreviada	Potencial Aplicado	Solução	Nomenclatura
CS	-	-	Aço carbono
SSS – 0 V	0 V (OCP)	Sem NaCl	Solução Padrão de Solo
SSSNaCl – 0 V		Com 3% (m/m) NaCl	Solução Padrão de Solo com 3% (m/m) NaCl
SSC – 0 V		Sem NaCl	Solução Solo e Cinza
DBS – 0 V		Sem NaCl	Solução Solo e Subproduto
DBSNaCl – 0 V		Com 3% (m/m) NaCl	Solução Solo e Subproduto com 3% (m/m) NaCl
SSCS – 0 V		Sem NaCl	Solução Solo, Cinza e Subproduto
SSCS NaCl – 0 V		Com 3% (m/m) NaCl	Solução Solo, Cinza e Subproduto com 3% (m/m) NaCl

Tabela 9 – Nomenclatura de substrato e soluções utilizados nos experimentos.
(conclusão)

Nomenclatura abreviada	Potencial Aplicado	Solução	Nomenclatura
SSS – -500 mV	-500 mV (ECS)	Sem NaCl	Solução Padrão de Solo
SSSNaCl – -500 mV		Com 3% (m/m) NaCl	Solução Padrão de Solo com 3% (m/m) NaCl
SSC – -500 mV		Sem NaCl	Solução Solo e Cinza
DBS – -500 mV		Sem NaCl	Solução Solo e Subproduto
DBSNaCl – -500 mV		Com 3% (m/m) NaCl	Solução Solo e Subproduto com 3% (m/m) NaCl
SSCS – -500 mV		Sem NaCl	Solução Solo, Cinza e Subproduto
SSCS NaCl – -500 mV		Com 3% (m/m) NaCl	Solução Solo, Cinza e Subproduto com 3% (m/m) NaCl

Fonte: Autora (2021).

4.7.2 Microscopia de Força Atômica

A topografia de superfície das amostras apresentadas na Tabela 8 foi examinada por microscopia de força atômica (AFM) (equipamento Agilent® Technologies 5500). Antes da análise, a ferrugem formada foi removida da superfície do cupom com fita adesiva. As imagens de AFM foram adquiridas em temperatura ambiente, no modo sem contato, usando sondas de alta resolução SSS-NCL (Nanosensores, constante de força = 48 N / m, frequência de ressonância = 154 kHz). As imagens foram capturadas e analisadas com o software PicoView® 1.14.4 da Molecular Imaging Corporation e analisadas com o PicoImage® 5.1 para avaliar a camada superficial formada após os experimentos de EIS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O pH e a condutividade elétrica foram medidos para cada solução preparada, conforme Tabela 10. SSS e SSSNaCl apresentaram pH 7,91 e 7,97, respectivamente, enquanto DBS e DBSNaCl apresentaram pH 12,64 e 12,39, respectivamente, demonstrando as características alcalinas do DBS.

A condutividade elétrica para SSS e SSSNaCl foi de 359 $\mu\text{S/cm}$ e 19790 $\mu\text{S/cm}$, respectivamente, enquanto DBS e DBSNaCl foram de 5090 $\mu\text{S/cm}$ e 19750 $\mu\text{S/cm}$. Deve-se ressaltar que o NaCl aumenta a condutividade elétrica da solução e induz a aceleração do processo corrosivo.

Tabela 10 – Resultados das análises de pH e condutividade das soluções.

Amostra	pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)
SSS	7,91	359
SSSNaCl	7,97	19790
SSC	8,13	862
DBS	12,64	5090
DBSNaCl	12,39	19750
SSCS	12,43	3670
SSCSNaCl	12,19	19700

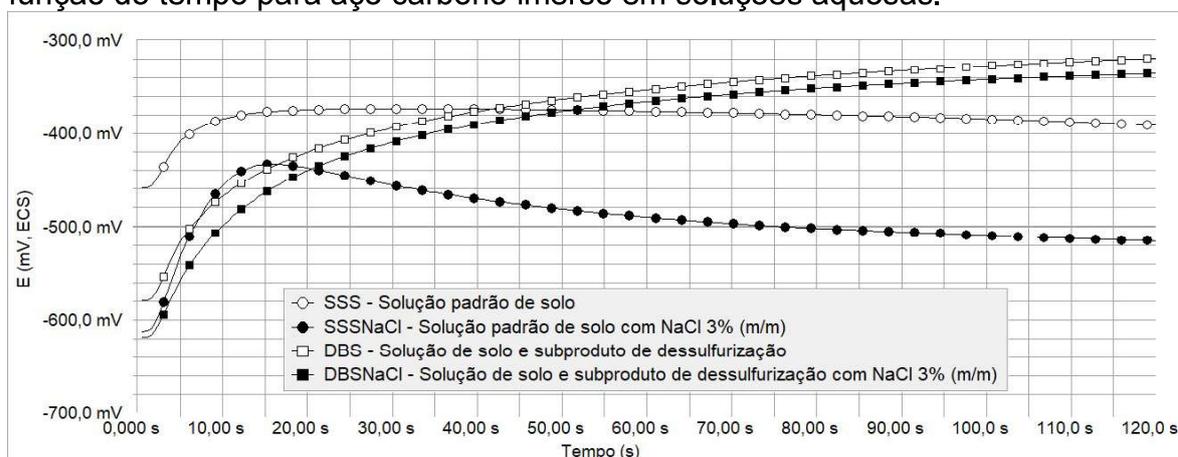
Fonte: Autora (2021).

Soluções com adição de cinza não possuem comportamento inibidor de corrosão pois estão localizadas na região do domínio de corrosão no Diagrama de Pourbaix.

No Apêndice A são apresentados os resultados das soluções que não apresentaram comportamento inibidor de corrosão (SSC, SSCS e SSCSNaCl).

A Figura 20 mostra os resultados dos ensaios cronopotenciométricos para as soluções com comportamento inibidor de corrosão. O valor de pH medido ficou em 7,91 e 7,97, respectivamente, para SSS e SSSNaCl, enquanto que para DBS e DBSNaCl ficou em 12,64 e 12,39, respectivamente. O potencial de corrosão médio para SSS estabilizou perto de -390 mV (ECS) e para SSSNaCl estabilizou perto de -515 mV (ECS), enquanto para DBS estabilizou perto de -320 mV (ECS) e para DBSNaCl estabilizou perto de -335 mV (ECS).

Figura 20 – Curvas cronopotenciométricas típicas do potencial de circuito aberto em função do tempo para aço carbono imerso em soluções aquosas.



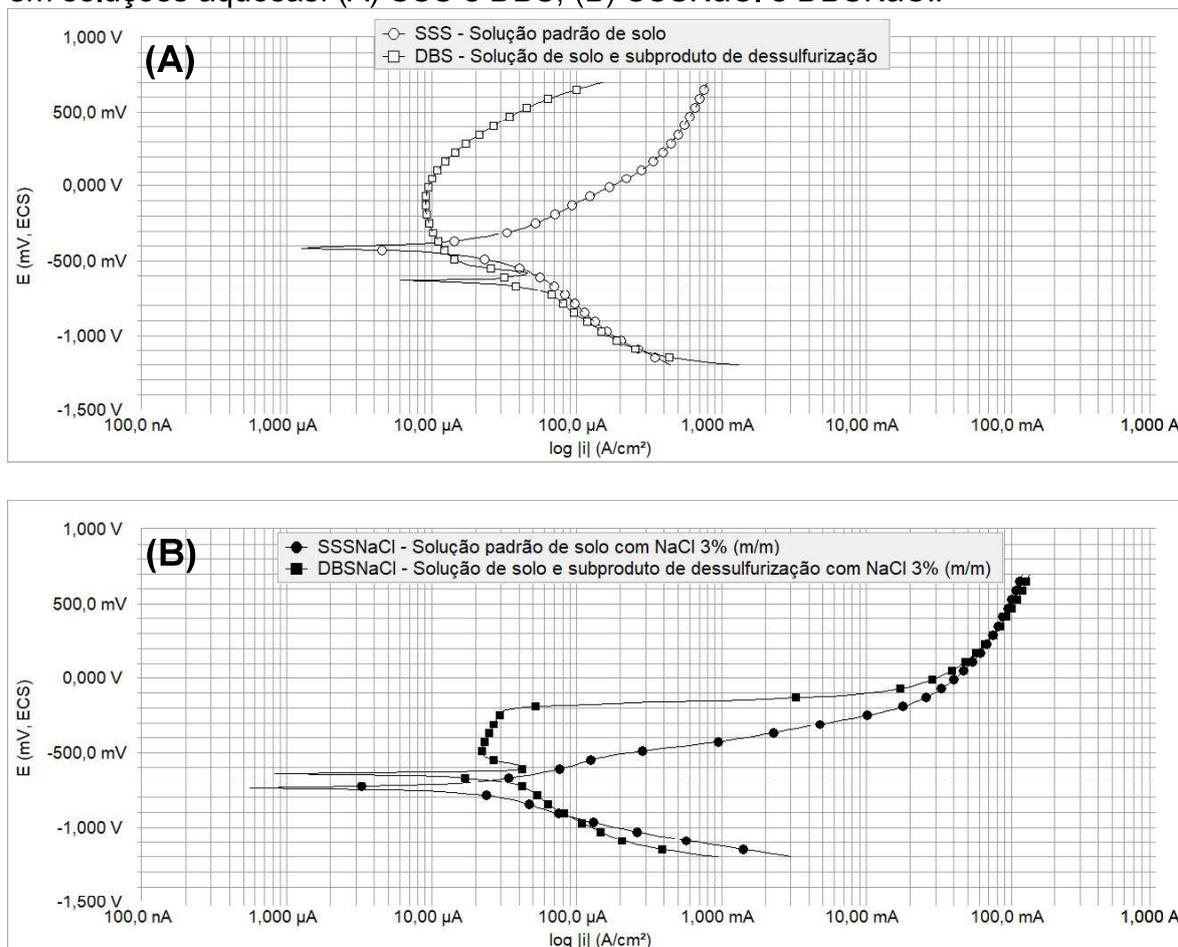
Fonte: Autora (2021).

Os valores de potencial para SSS e SSSNaCl estão dentro do domínio de corrosão no diagrama de equilíbrio eletroquímico de Pourbaix para o sistema Fe / H₂O a 25 ° C, indicando que essas soluções podem apresentar dissolução ativa, termodinamicamente espontânea. Enquanto isso, o valor de potencial para DBS e DBSNaCl estão dentro do domínio de passividade, ou seja, essas soluções podem formar uma camada de passivação (GIAROLA *et al.*, 2017). Essa passivação está relacionada à adição do subproduto que elevou o pH para 12,5. Nesse caso, uma película protetora de óxido é formada na superfície do aço, protegendo-o do processo de corrosão. Processo semelhante ocorre com a adição do cimento, que eleva o pH até 13 (GIAROLA *et al.*, 2017).

Os ensaios cronopotenciométricos indicam que o potencial de circuito aberto diminui com a adição de NaCl.

A Figura 21 (A e B) mostra as curvas de polarização potencioestática típicas para as soluções com comportamento inibidor de corrosão. A formação de uma camada pseudo-passivadora é claramente observada em DBS e DBSNaCl em densidades de corrente de aproximadamente 10 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ e 20 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$, respectivamente, porém tal comportamento não é observado nas soluções padrões. Para o DBS, a camada pseudo-passivadora não mantém uma densidade de corrente constante na faixa de potencial de formação, enquanto para o DBSNaCl, a camada apresenta estabilidade em uma faixa de potencial maior, embora ambas as densidades de corrente sejam semelhantes.

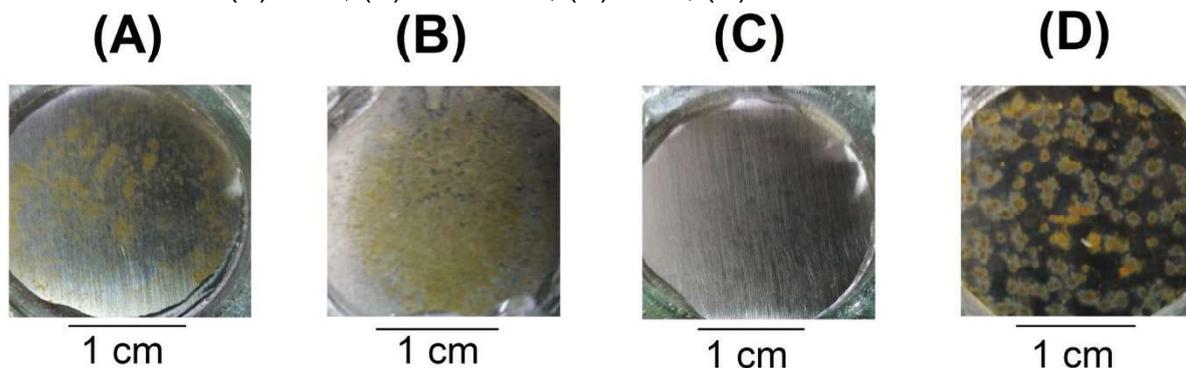
Figura 21 – Curvas de polarização potencioestática típicas para aço carbono imerso em soluções aquosas: (A) SSS e DBS; (B) SSSNaCl e DBSNaCl.



Fonte: Autora (2021).

Após os ensaios de polarização potencioestática, os cupons foram lavados com água destilada, secos e fotografados, conforme mostrado na Figura 22. O aspecto visual do DBS mostrado em (C) é melhor do que o SSS mostrado em (A). Parece que uma camada de passivação foi formada no DBS.

Figura 22 – Cupons imersos em amostras de soluções aquosas após polarização potencioestática: (A) SSS; (B) SSSNaCl; (C) DBS; (D) DBSNaCl.

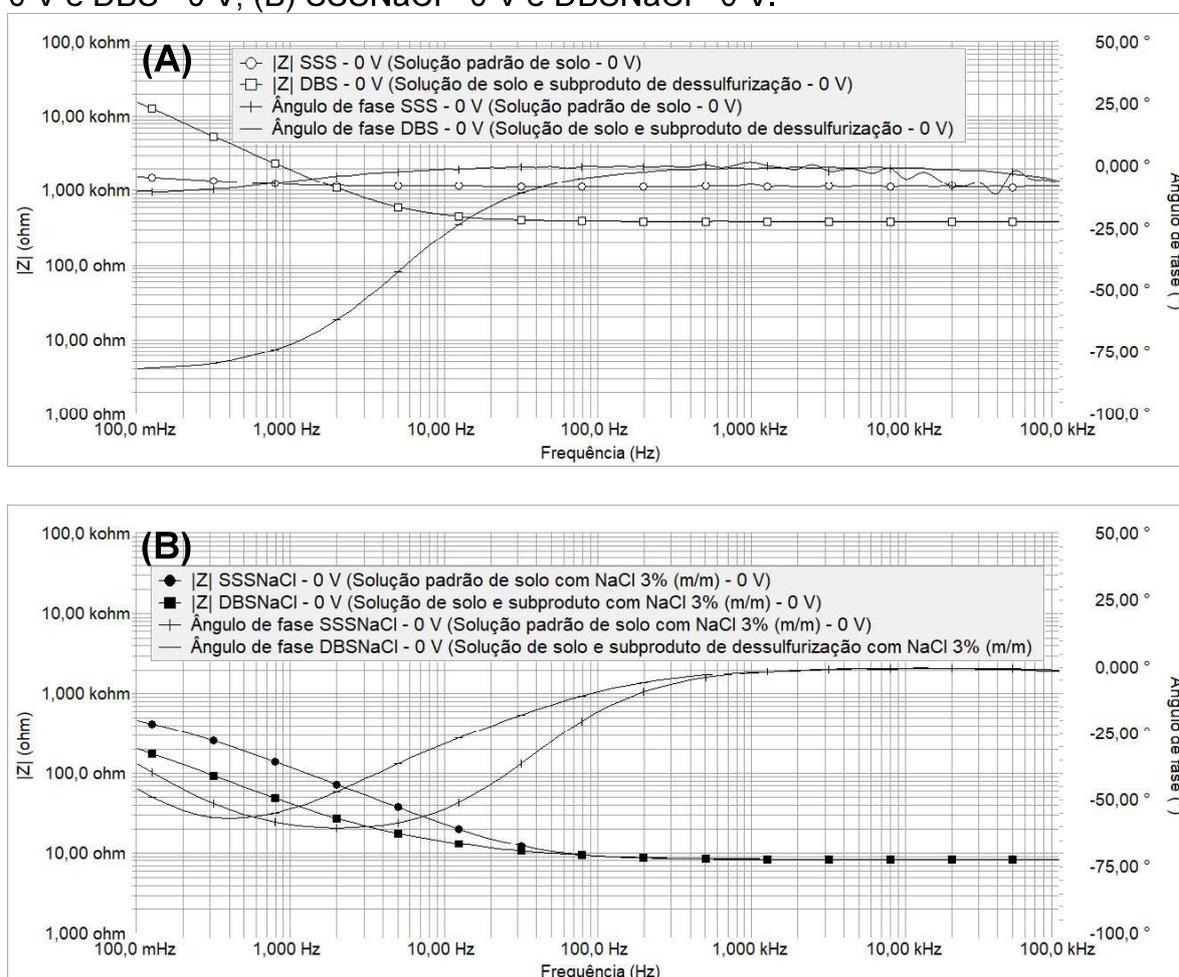


Fonte: Autora (2021).

A partir das curvas de polarização potencioestática, dois potenciais foram escolhidos para avaliar a formação da camada superficial versus tempo de imersão por meio de medidas EIS.

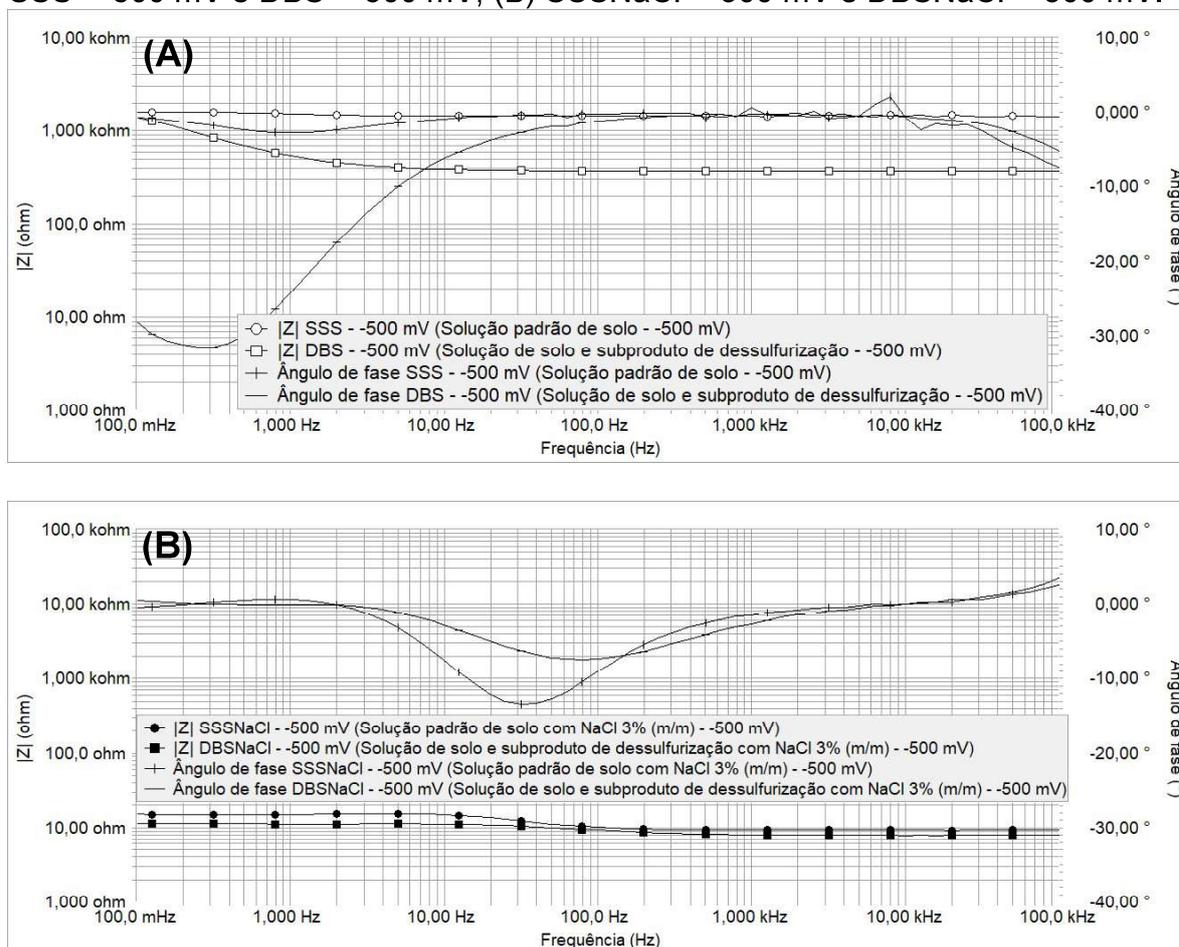
Os diagramas de Bode para cupons imersos nas soluções com comportamento inibidor de corrosão são apresentados na Figura 23 e Figura 24 após dez dias de exposição, que é assumido como o tempo mínimo para formar uma camada mensurável.

Figura 23 – Gráficos de representação do módulo de impedância medidas potencioestaticamente no potencial 0 V (OCP), após 10 dias de exposição: (A) SSS - 0 V e DBS - 0 V; (B) SSSNaCl - 0 V e DBSNaCl - 0 V.



Fonte: Autora (2021).

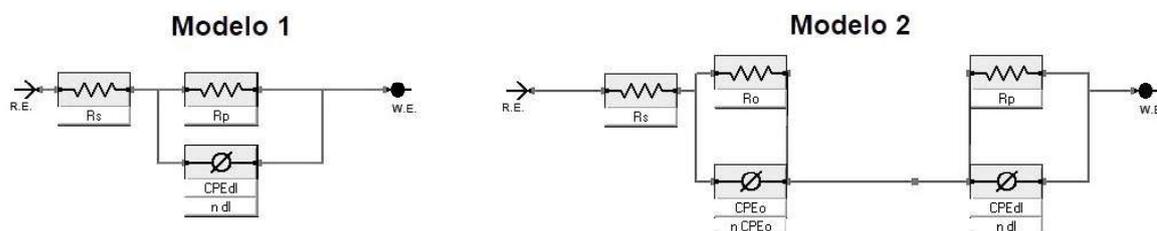
Figura 24 – Gráficos de representação do módulo de impedância medidos potenciostaticamente no potencial -500 mV (SCE), após 10 dias de exposição: (A) SSS - -500 mV e DBS - -500 mV; (B) SSSNaCl - -500 mV e DBSNaCl - -500 mV.



Fonte: Autora (2021).

Na Figura 23, os parâmetros eletroquímicos foram medidos potenciostaticamente no potencial de 0 V (OCP), avaliando o sistema próximo ao potencial de equilíbrio em soluções sem NaCl. Por outro lado, na Figura 24, foi aplicado o potencial de -500 mV (ECS), por ser considerado a pior condição para a formação da camada. Os circuitos elétricos equivalentes usados para simular e ajustar os parâmetros eletroquímicos aos dados EIS são mostrados na Figura 25.

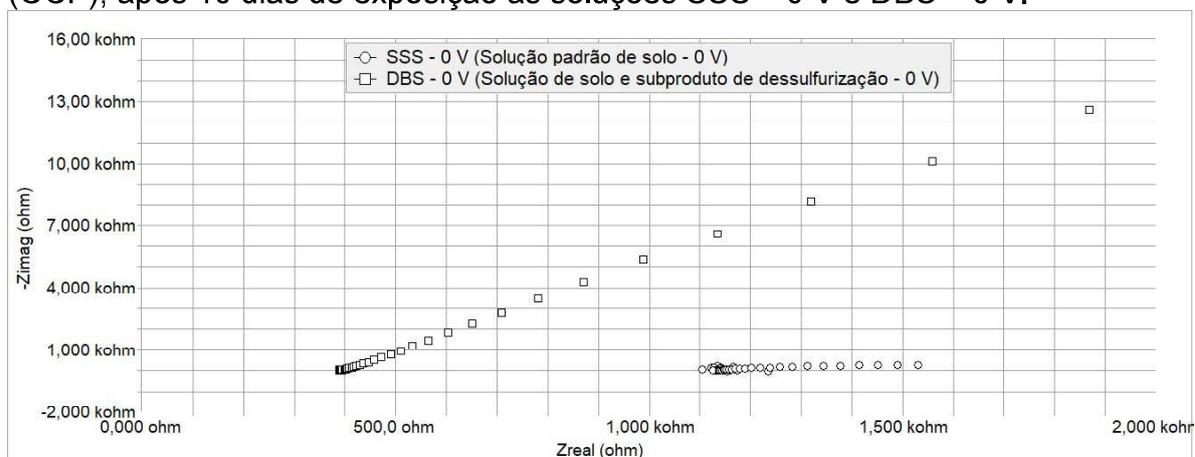
Figura 25 – Circuitos EIS equivalentes usados para simular os efeitos eletroquímicos nos cupons imersos em: Modelo 1 para ambas as soluções de solo padrão (SSS e SSSNaCl) e Modelo 2 para ambas as soluções de subproduto de dessulfurização (DBS e DBSNaCl).



Fonte: Autora (2021).

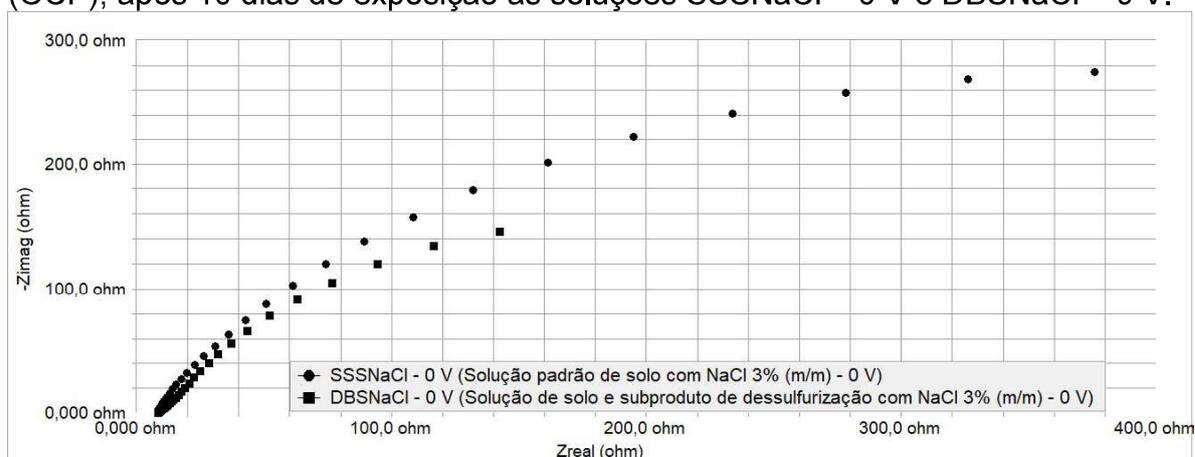
A Figura 26, a Figura 27, a Figura 28 e a Figura 29 apresentam os diagramas de Nyquist para cada uma das situações estudadas. A corrosão do aço carbono imerso na solução padrão do solo é controlada por um processo de transferência de carga, pois apresenta um semicírculo na região de baixa frequência. Já a solução de subproduto da dessulfurização, em baixas frequências, exibiu o formato de linha reta, indicando uma sobreposição de semicírculos, relacionada ao processo de transferência de carga e ao processo de difusão, ocorrendo através da camada passiva, uma vez que a solução apresenta condições termodinamicamente estáveis para o crescimento do filme de óxido. Comportamento semelhante foi observado por Giarola *et al.* (2017), utilizando solução NS4 como padrão e cimento para modificar suas propriedades.

Figura 26 – Diagrama de Nyquist medidas potenciostaticamente no potencial 0 V (OCP), após 10 dias de exposição às soluções SSS – 0 V e DBS – 0 V.



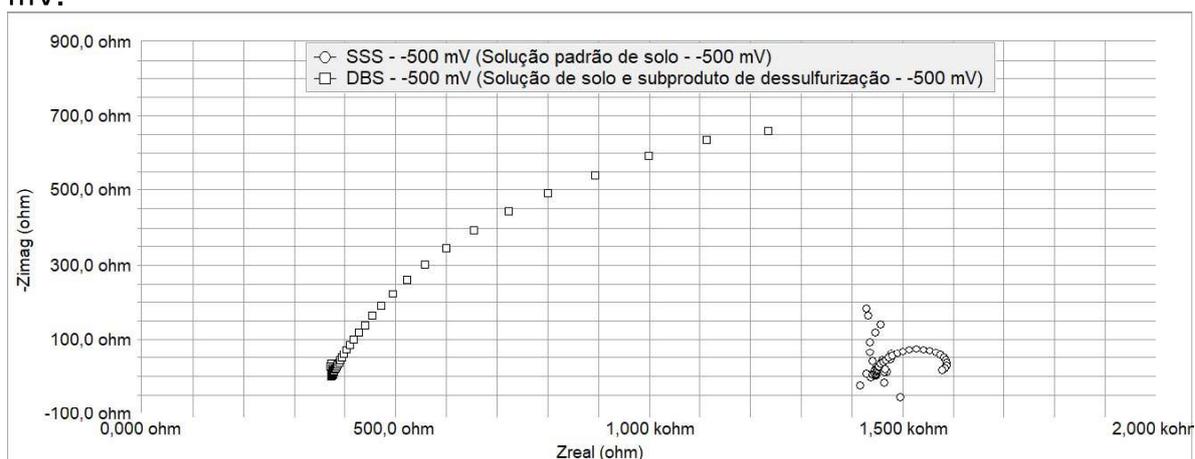
Fonte: Autora (2021).

Figura 27 – Diagrama de Nyquist medidas potenciostaticamente no potencial 0 V (OCP), após 10 dias de exposição às soluções SSSNaCl – 0 V e DBSNaCl – 0 V.



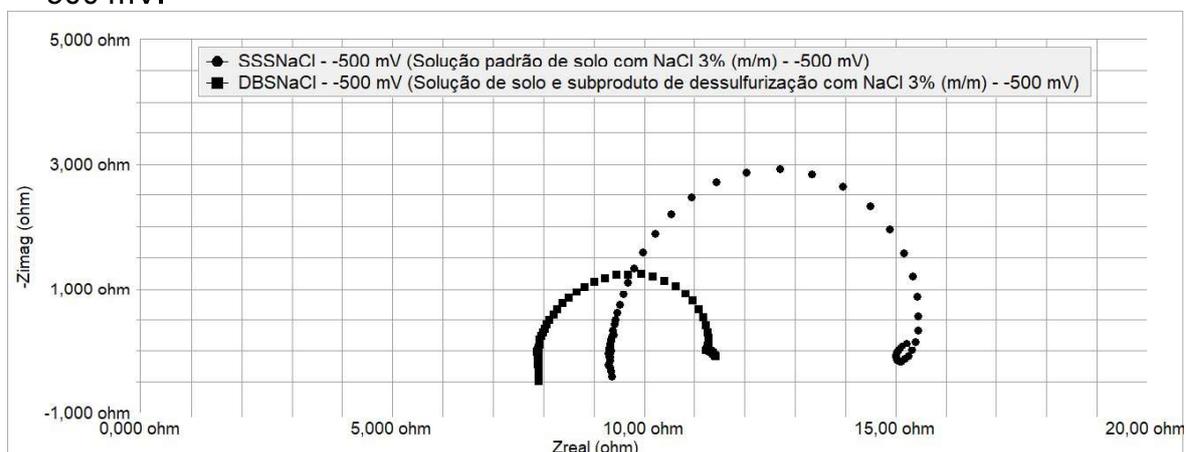
Fonte: Autora (2021).

Figura 28 – Diagrama de Nyquist medidas potenciostaticamente no potencial -500 mV (ECS), após 10 dias de exposição às soluções SSS – -500 mV e DBS – -500 mV.



Fonte: Autora (2021).

Figura 29 – Diagrama de Nyquist medidas potenciostaticamente no potencial -500 mV (ECS), após 10 dias de exposição às soluções SSSNaCl – -500 mV e DBSNaCl – -500 mV.



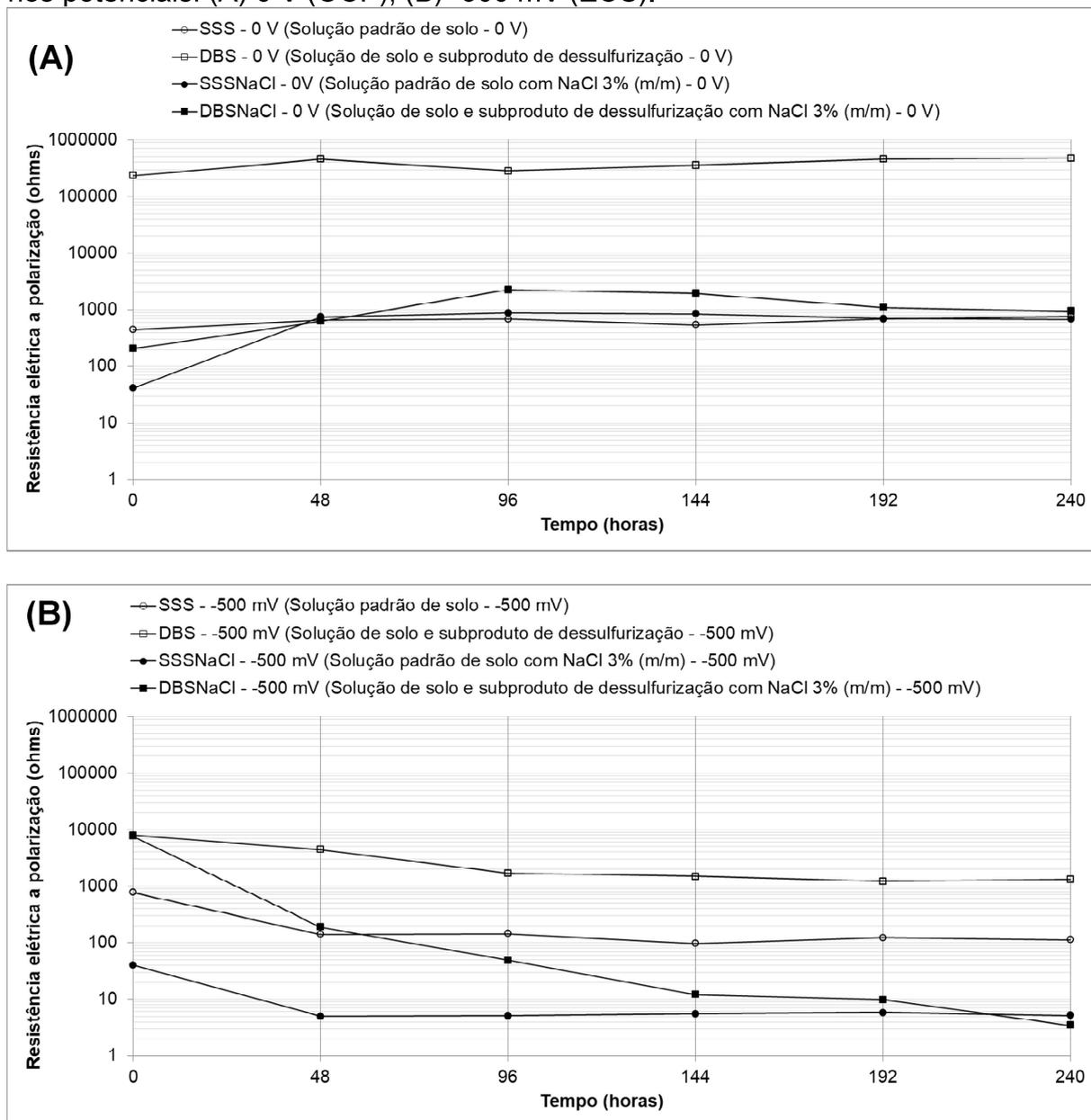
Fonte: Autora (2021).

O arco de baixa frequência (abaixo de 100 Hz) no diagrama de Nyquist está associado ao processo de corrosão na interface aço / solo. O circuito do modelo 1 na Figura 25 representa o processo de corrosão, onde R_s é a resistência do eletrólito e o par paralelo R_p (resistência de polarização) e CPE_{dl} (elemento de fase constante) no arco de baixa frequência, correspondendo à resistência de transferência de carga entre o carbono aço e a solução padrão do solo (GIAROLA *et al.*, 2017).

Para a solução de subproduto da dessulfurização, a impedância assumiu valores maiores, indicando a formação de um filme passivo na superfície do aço carbono. Comparando os resultados de Bode da Figura 23 e Figura 24, observa-se a existência de mais uma constante de tempo. Portanto, um circuito equivalente do Modelo 2 foi usado para representar este processo, conforme esboçado na Figura 25, onde R_s é a resistência do eletrólito, CPE_o é o elemento de fase constante do óxido, que representa a capacitância equivalente do aço carbono, R_o é a transferência de carga do óxido resistência entre o aço carbono e a solução, os elementos R_p e CPE_{dl} representam, respectivamente, a resistência à polarização de transferência de carga do metal e do filme de óxido e a capacitância nesta interface.

As resistências de polarização elétrica obtidas usando os dois modelos de circuitos equivalentes são mostradas na Figura 30. A resistência elétrica mais significativa apresentada ao longo do tempo foi para a solução de subproduto de dessulfuração. Observou-se que a camada passiva formada apresentou resistência à polarização de 470 k Ω ao invés de 0,7 k Ω na solução padrão do solo, após dez dias medida potenciostaticamente no potencial 0 V (OCP).

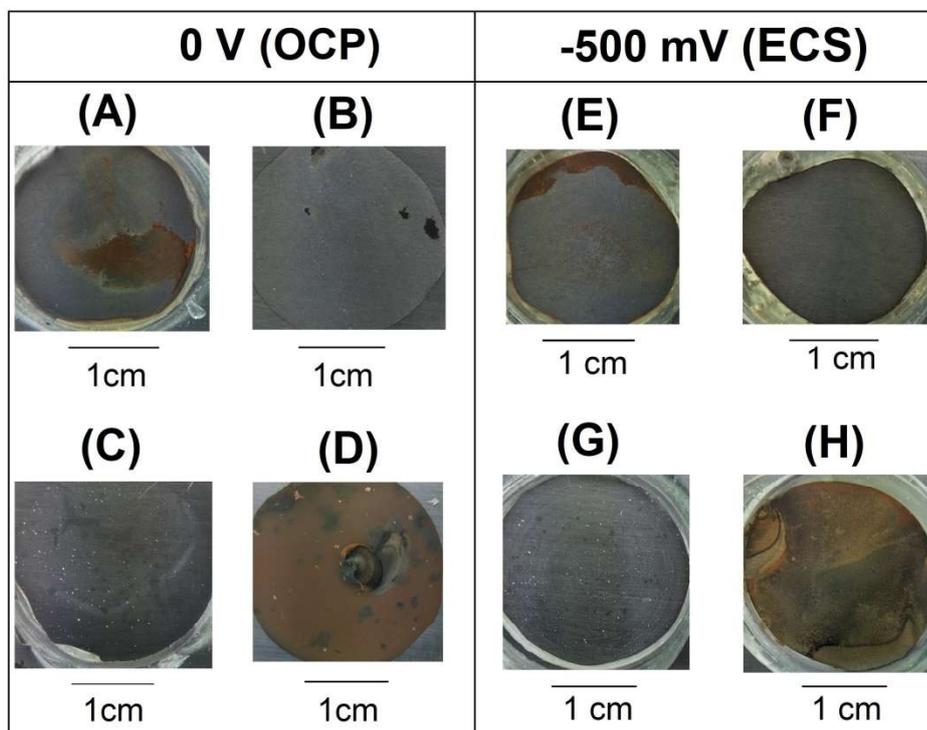
Figura 30 – Comportamento da resistência elétrica a polarização ao longo do tempo nos potenciais: (A) 0 V (OCP); (B) -500 mV (ECS).



Fonte: Autora (2021).

Após os testes de EIS, os cupons foram lavados com água destilada, secos e fotografados, conforme mostrado na Figura 31. Após os ensaios, a superfície dos cupons foi caracterizada por microfotos.

Figura 31 – Cupons imersos em amostras de soluções aquosas medidos potenciostaticamente no potencial 0 V (EOC) e -500 mV (SCE), após 10 dias de exposição: (A) SSS - 0 V; (B) SSSNaCl - 0 V; (C) DBS - 0 V; (D) DBSNaCl - 0 V; (E) SSS - -500 mV; (F) SSSNaCl - -500 mV; (G) DBS - -500 mV; (H) DBSNaCl - -500 mV.



Fonte: Autora (2021).

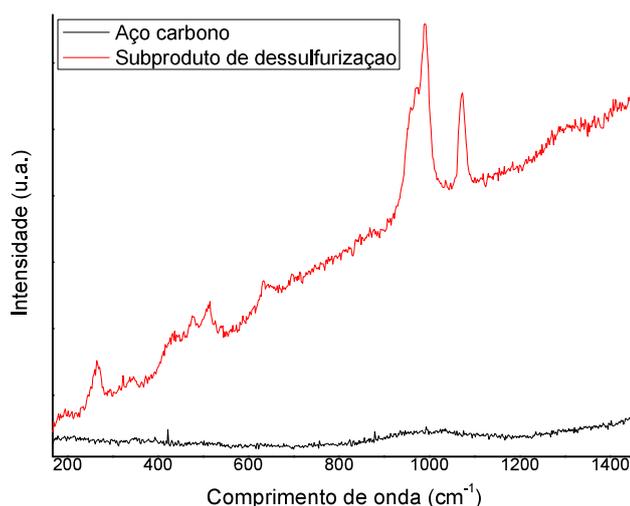
A microespectroscopia Raman é uma técnica adequada para a caracterização de óxidos e (oxi) hidróxidos envolvidos na corrosão do ferro. Esta habilidade pode ser usada para identificar e localizar as fases consideradas ativas nos processos de corrosão e para definir sua ação nos processos de corrosão (MONNIER *et al.*, 2011).

Os diferentes óxidos e (oxi) hidróxidos de ferro que podem se formar nas superfícies do aço durante a corrosão atmosférica são: Lepidocrocita (γ -FeOOH) com estrutura ortorrômbica; Goethita (α -FeOOH) com estrutura ortorrômbica; Magnetita (Fe_3O_4) com estrutura cúbica α ; Maghemita (χ - Fe_2O_3) com uma estrutura cúbica ou trigonal; Hematita (α - Fe_2O_3) com estrutura trigonal; Akaganeita (β -FeOOH) com estrutura monoclinica. Foi observado experimentalmente que magnetita e maghemita estão frequentemente presentes juntas, e por isso é estudada esta mistura binária. Esses autores estudaram os compostos ternários goethita-magnetita-maghemita e akaganeita-magnetita-maghemita, porque foram detectados com mais frequência nas zonas corroídas (DUBOIS *et al.*, 2008).

O trabalho de Zhang *et al.* (2011) descreve um pico em 987 cm^{-1} no espectro Raman de produtos de corrosão em camadas de ferrugem de amostra de aço carbono imersa em eletrólito em 0 h e 24 h e que após 72 h o pico quase desaparece. Os mesmos autores identificaram que os produtos de corrosão após 24 h são lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ (bandas em 250, 380, 526, 651, 1050 e 1304 cm^{-1}). E também descobriram no mesmo estudo que após imersão por 168 h apareceu uma camada compacta preta. A composição dessa camada compacta preta foi então identificada que é composta de magnetita Fe_3O_4 (associada com as bandas em 550 e 674 cm^{-1} do espectro e algumas bandas intermediárias em 250, 380, 1307 cm^{-1} associadas com $\gamma\text{-FeOOH}$ que é gerado a partir da camada externa. Eles também investigaram os resultados Raman em ar ambiente e as bandas medidas em 298, 399, 481, 554, 675 e 1002 cm^{-1} foram associadas à goethita.

A fim de comparar os compostos presentes no aço carbono e o subproduto da dessulfurização antes dos ensaios EIS após 10 dias de exposição, a Figura 32 mostra os espectros Raman obtidos para o aço carbono e o subproduto de dessulfurização. O solo não apresentou sinal Raman.

Figura 32 – Caracterização Raman para substrato (aço carbono) e subproduto de dessulfurização usados em soluções, antes dos ensaios de EIS.

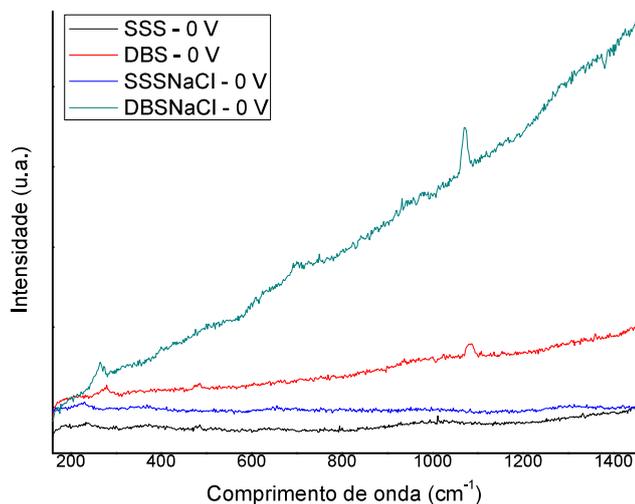


Fonte: Autora (2021).

Enquanto isso, a Figura 33 mostra espectros Raman obtidos potenciostaticamente no potencial 0 V (OCP) para cupons imersos em soluções de

solo padrão (com e sem NaCl 3% (m/m)) e soluções de subproduto de dessulfurização (com e sem NaCl 3% (m/m)).

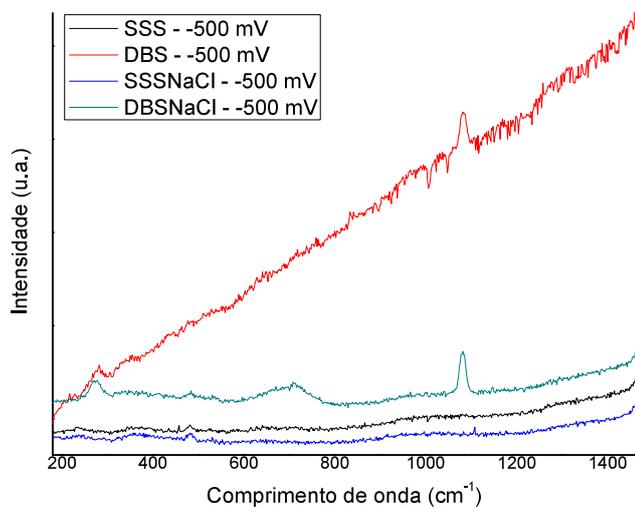
Figura 33 – Espectros Raman em 0 V (OCP).



Fonte: Autora (2021).

Já a Figura 34 mostra os espectros Raman obtidos potenciostaticamente no potencial -500 mV (ECS) para cupons imersos no mesmo tipo de soluções utilizadas no potencial 0 V (OCP), após ensaios de EIS com 10 dias de exposição.

Figura 34 – Espectros Raman em -500 mV (ECS).



Fonte: Autora (2021).

Devido à adição dos agentes cimentícios no solo e o conseqüente aumento do pH no solo, a ferrugem formada no aço pode ser substancialmente modificada. Segundo o Diagrama de Pourbaix para o ferro, os óxidos e hidróxidos de ferro, que tendem a se formar em altos valores de pH, possuem caráter protetor, possibilitando a passivação do ferro ou aço da mesma forma que acontece nas armaduras embutidas no concreto (CÓRDOBA *et al.*, 2011).

Para verificar essa hipótese, foi realizada por espectroscopia Raman uma caracterização dos produtos de corrosão formados em amostras de aço carbono expostas a solução padrão de solo (SSS) e solo modificado com subproduto de dessulfurização (DBS).

Pode-se observar que picos na faixa de 265 e 284 cm^{-1} , 1070 e 1087 cm^{-1} em DBS - 0 V, DBSNaCl - 0V, DBS - -500 mV e DBSNaCl - -500 mV na Figura 33 e Figura 34 são influenciados pela amostra original do subproduto de dessulfurização que tem picos em 265 e 1072 cm^{-1} na Figura 32. No entanto, algumas dessas amostras exibem fluorescência, que é um processo de absorção que causa excitação para um estado eletrônico superior. O sinal de fluorescência é várias ordens de magnitude maior do que a contribuição de Raman e pode ser atribuído a impurezas (como material orgânico) na amostra.

Amostras tratadas potenciostaticamente a -500 mV (ECS), imersas em ambas as soluções de solo padrão (com ou sem NaCl 3% (m/m)), apresentam picos em 481 cm^{-1} mostrados na Figura 34, que parece ser goetita $\alpha\text{-FeOOH}$ de acordo com Zhang *et al.* (2011) (picos em 298, 399, 481, 554, 675 e 1002 cm^{-1}) e Córdoba *et al.* (2011) (picos em 247, 380, 470, 550, 690 cm^{-1}).

Cupons imersos em soluções de subproduto de dessulfurização (com e sem NaCl 3% (m/m)) tratados potenciostaticamente a 0 V (OCP) e -500 mV (ECS) (Figura 33 e Figura 34) mostraram picos entre 1070 e 1081 cm^{-1} , que indica a presença de lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ de acordo com Zhang *et al.* (2011) (picos em 250, 380, 526, 651, 1050 e 1304 cm^{-1}). Segundo Antunes *et al.* (2014), as regiões vermelhas indicam a presença de lepidocrocita, que pode ser observada em DBSNaCl - 0 V e DBSNaCl - -500 mV na Figura 31 (D) e (H).

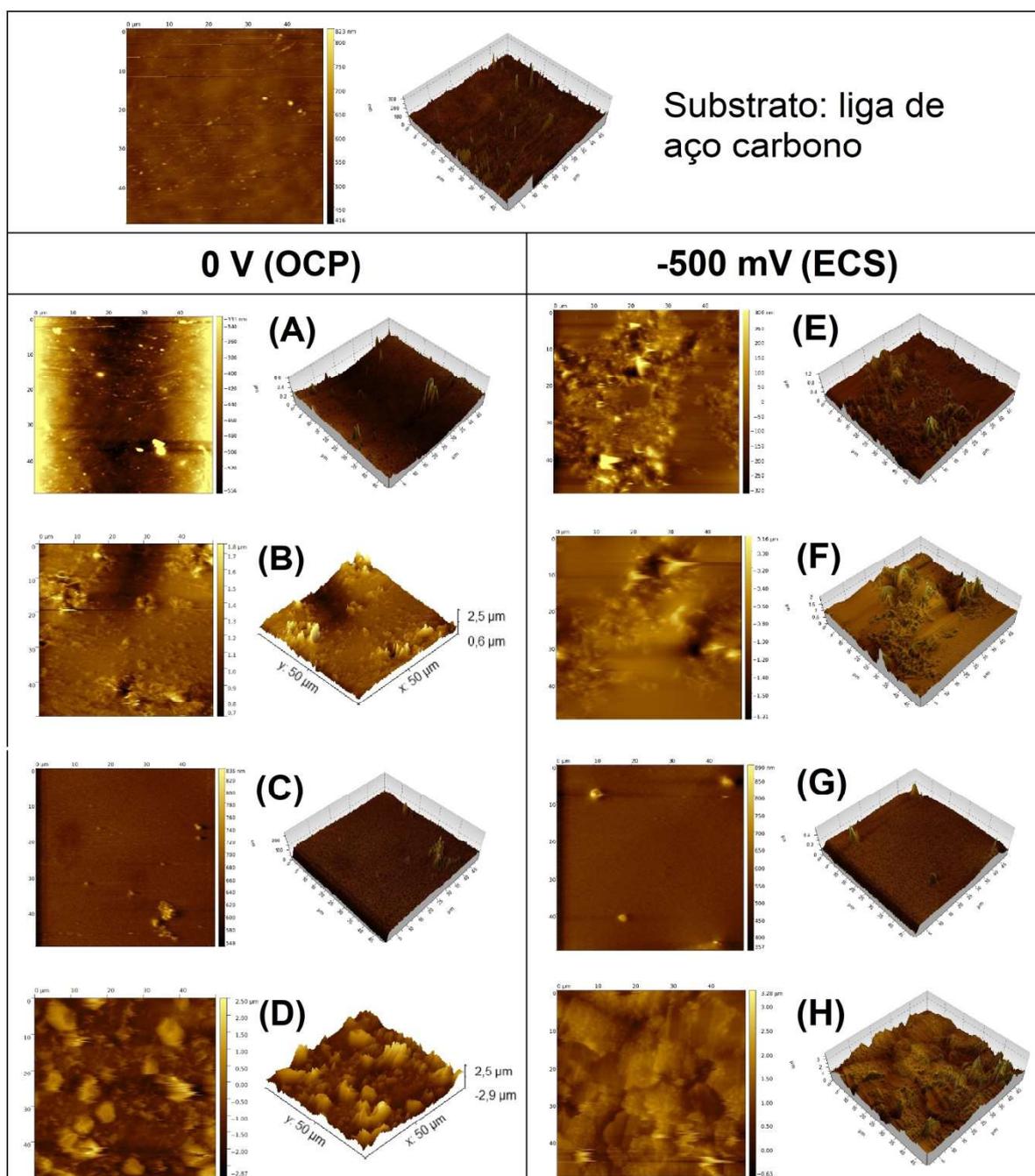
Cupons imersos em DBSNaCl - -500 mV apresentaram picos entre 640 e 750 cm^{-1} na Figura 34, que parecem ser maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), conforme Dubois *et al.* (2008) (bandas grandes entre 650 e 750 cm^{-1}). Segundo Antunes *et al.* (2014), a akaganeita é típica de ambientes com alto teor de cloreto.

Ânions como Cl^- e SO_4^{2-} servem como uma espécie de catalisador na promoção da corrosão do aço carbono em solução, resultando na formação de γ -FeOOH como produto final da corrosão do aço carbono em solução. Em solução, o oxigênio dissolvido afeta fortemente a evolução dos produtos de corrosão do aço carbono. FeOOH pode se transformar em Fe_3O_4 quando o oxigênio é insuficiente, levando à formação de uma camada interna na interface entre a camada externa e o substrato (ZHANG *et al.*, 2011). Segundo Antunes *et al.* (2014), a magnetita é típica de ambientes agressivos.

A microscopia de força atômica é adequada para quantificar a rugosidade de superfícies relativamente lisas e planas, mas os produtos de corrosão são difíceis de estudar por AFM devido à sua rugosidade de superfície (BORCH *et al.*, 2008).

As varreduras de AFM foram realizadas nas regiões de superfície tratadas potenciostaticamente a 0 V (OCP) e -500 mV (ECS). O mapeamento AFM e as medições de rugosidade (RMS) das amostras são apresentados na Figura 35 e na Tabela 11 em solução de solo padrão (Figura 35 (A) e (E)); solução de solo padrão com NaCl 3% (m/m) (Figura 35 (B) e (F)); solução de subproduto de dessulfurização (Figura 35 (C) e (G)); solução de subproduto de dessulfurização com NaCl 3% (m/m) (Figura 35 (D) e (H)).

Figura 35 – Mapeamento AFM: (A) SSS - 0 V; (B) SSSNaCl - 0 V; (C) DBS - 0 V; (D) DBSNaCl - 0 V; (E) SSS - -500 mV; (F) SSSNaCl - -500 mV; (G) DBS - -500 mV; (H) DBSNaCl - -500 mV.



Fonte: Autora (2021).

Tabela 11 – Rugosidade RMS (área de 50 μm x 50 μm).

Amostra	Rugosidade RMS (nm)	Amostra	Rugosidade RMS (nm)
CS	17,24		
SSS – 0 V	6857	SSS - -500 mV	82,67
SSSNaCl – 0 V	131,0	SSSNaCl - -500 mV	190,2
DBS – 0 V	16,05	DBS - -500 mV	29,23
DBSNaCl – 0 V	652,4	DBSNaCl - -500 mV	352,3

Fonte: Autora (2021).

As imagens AFM indicaram que a amostra imersa em solução de subproduto de dessulfurização com NaCl 3% (m/m) (em ambos os potenciais, 0 V (OCP) e -500 mV (ECS)) apresenta alta rugosidade, se comparado à solução de solo padrão, o que pode indicar um crescimento de camada de alta espessura na superfície.

Os ensaios cronopotenciométricos indicam que o potencial de circuito aberto diminui com a adição de NaCl. Os ensaios potencioestáticos indicam que DBS e DBSNaCl induzem a formação de uma camada transpassiva nos potenciais 0 V (OCP) e -500 mV (ECS), respectivamente.

As macrofotos coloridas (cinza e laranja) indicam que a camada superficial pode ser composta por mais de uma substância, espessura ou morfologia. Os espectros Raman e as medições de AFM indicaram o mesmo.

As medições de EIS a 0 V (OCP) para DBS mostraram uma resistência de polarização elétrica de 470 k Ω após dez dias de exposição. A análise Raman indica que esta camada transpassiva superficial pode apresentar a composição exata de lepidocrocita, enquanto medições de AFM desta camada indicam uma rugosidade de 16,05 nm. Por outro lado, a -500 mV (ECS) para DBS, a resistência elétrica de polarização foi de 1,3 k Ω após dez dias de exposição, enquanto que para DBSNaCl não foi representativa. A análise Raman indica que os cupons imersos em DBSNaCl eram compostos basicamente por maghemita e akaganeita (típicas de atmosferas com alto teor de cloreto).

O DBSNaCl apresentou maior rugosidade, segundo as medidas de AFM, nas duas condições (0 V (OCP) e -500 mV (ECS)), cujos valores foram 652,4 nm e 352,3 nm, respectivamente, após dez dias de exposição aos ensaios de EIS.

O Apêndice B apresenta o artigo submetido à publicação.

6 CONCLUSÕES

A adição de subproduto de dessulfurização de uma Usina Térmica ao solo da região localizada no Sul do Brasil (Candiota / RS), provavelmente, induziu a formação de uma camada transpassiva nos ensaios de polarização potencioestática, onde apresentou uma densidade de corrente passiva ($\sim 10 \mu\text{A} / \text{cm}^2$), enquanto esta corrente passiva não foi observada na solução de solo padrão.

Observou-se pelo EIS a formação de uma camada passiva em liga de aço carbono com a solução de subproduto de dessulfurização (DBS) em 0 V (OCP), com resistência à polarização quase 700 vezes maior do que em solução padrão de solo (SSS). Semelhante a isso, em -500 mV (ECS), a resistência de polarização aumentou quase 12 vezes quando comparado SSS com DBS.

Os espectros Raman indicam uma possível composição da camada de óxido de lepidocrocita, quando os cupons foram imersos em DBS tratados com potenciais 0 V (OCP) e -500 mV (ECS), também foi observada em espectros Raman a presença de maghemita e akaganeita quando cupons imersos em DBSNaCl foram tratados com potencial de -500 mV (ECS).

As imagens de AFM apresentaram uma morfologia do óxido formado em DBSNaCl tratado com potencial a 0 V (OCP) e -500 mV (ECS).

As medidas de rugosidade foram aumentadas com a adição de subproduto de dessulfurização, quando comparados SSSNaCl e DBSNaCl tratados com potenciais de 0 V (OCP) e -500 mV (ECS), indicando a formação de uma camada com alta rugosidade devido ao subproduto de dessulfurização com 3% NaCl (m/m).

Soluções com adição de cinza não possuem comportamento inibidor de corrosão pois estão localizadas na região do domínio de corrosão no Diagrama de Pourbaix.

Com base nos experimentos realizados, estima-se que a adição de subproduto de dessulfurização ao solo do Complexo Termelétrico de Candiota reduza a taxa de corrosão em tubulações enterradas.

7 TRABALHOS FUTUROS

Aplicar os resultados obtidos em escala industrial no Complexo Termelétrico de Candiota, a fim de diminuir os custos para substituição de tubulações enterradas e mitigar os danos ambientais da destinação do subproduto de dessulfurização.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADE, Marcus Vinicius Berao; ARAÚJO, Carla Viviane; RODRIGUES, Cristine Fernanda Alves. **Carvões Gonduânicos no Brasil**. Rio de Janeiro: Departamento de Estatigrafia e Paleontologia, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro e Universidade Fernando Pessoa, 2019.

AKKOUICHE, R. *et al.* Influence of soil moisture on the corrosion processes of carbon steel in artificial soil: Active area and differential aeration cells. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 213, p. 698–708, 2016.

AMORIM, Simone Cezar. **O foco na corrosão**. 2012. Universidade Candido Mendes, [S. l.], 2012.

ANDRE, Paul. **Avaliação da resistência à corrosão em função da microestrutura bruta de fusão de liga diluída de Alumínio-Nióbio**. 2018. Universidade de Brasília, [S. l.], 2018.

ANTUNES, Renato Altobelli *et al.* Characterization of corrosion products on carbon steel exposed to natural weathering and to accelerated corrosion tests. **International Journal of Corrosion**, [S. l.], v. 2014, 2014.

AVILA, Luisa Bataglin *et al.* Estudo da Corrosão pelo Solo do Aço Galvanizado: Ensaio Laboratoriais e em Campo. *In*: SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UNIPAMPA, 8., 2016, Uruguaiana. 2016, **Anais [...]**. Uruguaiana: Unipampa, 2016. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/12/1507-14217.html>. Acesso em: 18 dez. 2019.

BARBALAT, M. *et al.* Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and determination of residual corrosion rates under cathodic protection. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 55, p. 246–253, 2012.

BOOTH, G. H.; COOPER, A. W.; WAKERLEY, D. S. Criteria of Soil Agressiveness Towards Buried Metals. **British Corrosion Journal**, [S. l.], v. 2, p. 104–118, 1967.

BOOTH, G. H.; TILLER, A. K. Cathodic Characteristics of Mild Steel in Suspensions of Sulphate-Reducing Bacteria. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 8, p. 583, 1968.

BORCH, Thomas *et al.* Evaluation of Characterization Techniques for Iron Pipe Corrosion Products and Iron Oxide Thin Films. **Journal of Environmental Engineering**, [S. l.], v. 134, n. 10, p. 835–844, 2008.

CASTRO, Dênis de Freitas. **Estudo da corrosão do aço 1020 no solo natural argiloso da Região Amazônica**. 2013. Universidade Federal do Amazonas, [S. l.], 2013.

CENTRO DE CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS, UFSCar. **Polarização Potenciodinâmica**. 2019. Disponível em: <http://www.ccdm.ufscar.br/materiais-metalicos-ensaios-tecnologicos/ensaios-de-corrosao/polarizacao-potenciodinamica/>. Acesso em: 28 set. 2019.

CHARRET, Silviane Franco. **Avaliação do potencial de solos na faixa de dutos na indução da biocorrosão de metais**. 2010. Escola de Química - UFRJ, [S. l.], 2010.

COLE, I. S.; MARNEY, D. The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 56, p. 5–16, 2012.

COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ELÉTRICA (Brasil). **Candiota**. Candiota, RS: CGTEE. Disponível em: <http://cgtee.gov.br/UNIDADES/CANDIOTA/>. Acesso em: 7 dez. 2019.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (Brasil). **Carvão Mineral**. Brasília, DF: CPRM. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Carvao-Mineral-2558.html>. Acesso em: 7 dez. 2019.

CÓRDOBA, V. C. *et al.* Mitigación de la corrosión de estructuras enterradas mediante la modificación de suelos. **Ingeniare**, [S. l.], v. 19, n. 3, p. 486–497, 2011.

COSTA, Rodrigo Cardoso *et al.* **Avaliação da Resistência a Corrosão de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica a Arco: Uma Aplicação em Trocadores de Calor**. 2014. Universidade Estadual de Maringá, [S. l.], 2014.

DUBOIS, F. *et al.* Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt spray experiments. A correlation between the scale composition and the corrosion resistance. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 50, n. 12, p. 3401–3409, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.027>. Acesso em: 20 mar. 2021.

EL-SHAMY, A. M. *et al.* Corrosion and Corrosion Inhibition of Steel Pipelines in Montmorillonitic Soil Filling Material. **Silicon**, [S. l.], v. 10, n. 6, p. 2809–2815, 2018.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (Brasil). **Classificação de Solos**. Brasília, DF: EMBRAPA. Disponível em: <https://www.embrapa.br/solos/sibcs/classificacao-de-solos>. Acesso em: 7 dez. 2019.

FRAUCHES-SANTOS, Cristiane *et al.* The corrosion and the anticorrosion agents. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 293–309, 2014.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GERDAU. **Manual de Aços**. Rio de Janeiro: Gerdau, 2003.

OLIVEIRA, Mara Cristina Lopes de; LAMBERT, Camila Ansorge; ANTUNES, Renato Altobelli. Investigação sobre o efeito da taxa de varredura do ensaio de polarização potenciodinâmica e da concentração de íons cloreto sobre o comportamento de corrosão do aço inoxidável AISI 304. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, **Anais** [...]. Natal: CBECiMat, [S. l.], n. 1, p. 4885–4895, 2016.

OLIVEIRA, José Anderson Machado *et al.* Efeito da densidade de corrente e pH na obtenção da liga Ni-Fe por eletrodeposição. **Revista Materia**, [S. l.], v. 22, n. 1, 2017.

PANNONI, Fábio Domingues. **Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio**. 6. ed. [S.l.]: Gerdau, 2015.

PANOSSIAN, Zehbour. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. 1. ed. São Paulo: IPT, 1993.

PANOSSIAN, Zehbour *et al.* Interpretação de curvas de polarização. *In*: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 2014, **Anais** [...]. Fortaleza: INTERCORR, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/321038376>. Acesso em: 18 out. 2020.

PEDROLO, Débora Regina Strossi *et al.* Síntese e caracterização de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes do carvão de Candiota - RS. *In*: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 10., 2016, Porto Alegre. **Anais** [...]. Porto Alegre, 2016.

PINTO, Erveton Pinheiro; RAMOS, Glenda Quaresma; DA FONSECA FILHO, Henrique Duarte. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. **Estação Científica (UNIFAP)**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 41–50, 2015.

PORTO, M. B.; NEPEL, T. C. M.; ALMEIDA NETO, A. F. Estudo comparativo entre a extrapolação das retas de Tafel e a resistência à polarização linear na determinação da resistência à corrosão da liga Ni-W. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 23., 2018. **Anais** [...]. Foz do Iguaçu: CBECiMat, [S.l.], 2018.

POURBAIX, Marcel. **Atlas of Electrochemical Equilibria in-Aqueous Solutions**. 2. ed. Houston: NACE, 1974.

QUEIROZ, Germana Arruda. **Efeito da microbiota de solos da região de SUAPE na corrosão de cupons de aço carbono API 5LX60**. 2011. Universidade Federal de Pernambuco, [S. l.], 2011.

REIS, Carleane Patrícia Silva. **Processos Capacitivos em Polianilina Analisados pelo Método de Elemento de Fase Generalizado**. 2017. [S. l.], 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/186134/PFSC0331-D.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 jan. 2021.

RESENDE, Cristiane *et al.* Corrosion inhibitor efficiency rating to concrete in environments contaminated with CO₂ and chloride ions. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 699–716, 2017.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, [S. l.], v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.

ROCHA, John Willy da Silva. **Investigação das propriedades elétricas de petróleo por espectroscopia de impedância eletroquímica**. 2017. Universidade Federal do Espírito Santo, [S. l.], 2017.

SANTORO, Perseu Angelo. **Uma análise de espectros de impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala**. 2014. Universidade Estadual de Maringá, [S. l.], 2014.

SANTOS, Adriele *et al.* Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. **Química Nova**, [S. l.], 2019.

SERRA, Eduardo T. Corrosão pelo solo - Parâmetros, critérios de corrosividade e proteção anticorrosiva. **Revista Corrosão e Proteção**, Rio de Janeiro, p. 60, 2018. Disponível em: <http://www.abraco.org.br/src/uploads/2018/10/revista-corrosao-e-protecao-edicao-64.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2020.

SERRA, Eduardo Torres. **Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo**. 1. ed. [S. l.] : Editora Interciência, 2014.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion: Metal/Environment Reactions**. 3. ed. [S. l.]. v.1, 1994.

SILVA, Érika Larissa Rodrigues Da; MELO, Adriana Nery Souto Paz De; SILVA, Suzana Pedroza Da. Avaliação do potencial corrosivo do solo em dutos utilizados para o transporte de água no Sertão de Pernambuco. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 763, 2017.

SILVA, José Maurílio; BRASIL, Simone L. Critério de Avaliação da Corrosividade de Solos baseado na Sobretensão de Hidrogênio. **Corros. Prot. Mater.**, [S. l.], p. 19–25, 2010.

SILVA, Sabrina Neves. **Estudo da Corrosão no Solo de Aços para Dutos Protegidos Catodicamente**. 2007. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2007.

SOUSA, Marcos Antonio Moura de. **Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo**. 2013. [S. l.], 2013.

SOUZA, Amanda R. *et al.* Medidas de potencial de circuito aberto : um experimento para o ensino de Eletroquímica. **Sociedade Brasileira de Química**, [S. l.], v. 1, n. 1c, p. 2005, 2005.

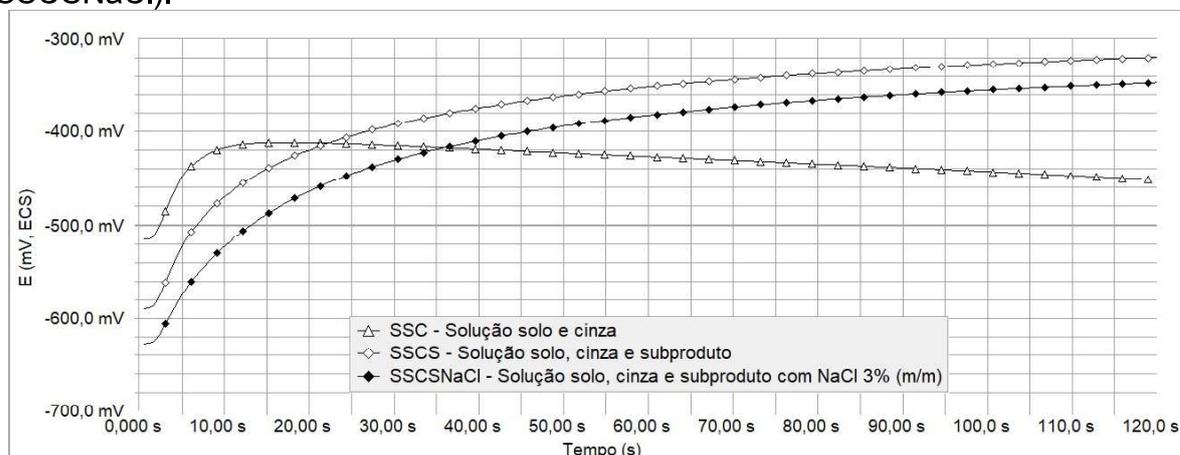
SUGANYA, S.; JEYALAKSHMI, R.; RAJAMANE, N. P. Corrosion behavior of mild steel in an in-situ and ex- situ soil. *In: MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS*, 2018, **Anais [...]**. [S.l.]: Elsevier Ltd, 2018.

VALENTE, Willian Dias Alfradique. **Avaliação da resistência à corrosão em revestimentos de superliga de Níquel usadas para cladeamento**. 2017. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca - CEFET/RJ, [S. l.], 2017.

ZHANG, Xin *et al.* In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ and SO₄²⁻. **Engineering Failure Analysis**, [S. l.], v. 18, n. 8, p. 1981–1989, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.03.007>. Acesso em: 15 abr. 2021.

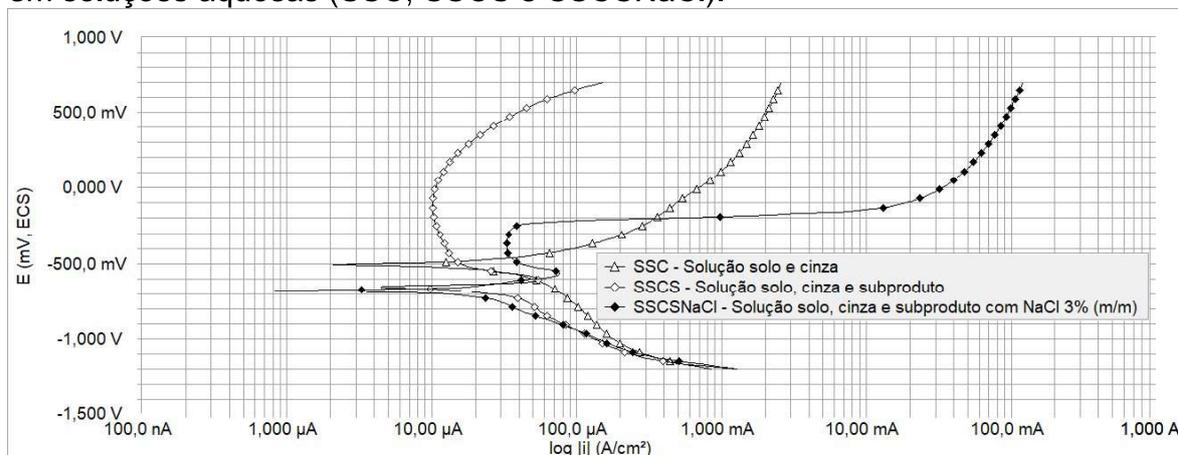
APÊNDICE A – Resultados das soluções sem comportamento inibidor de corrosão

Figura A – Curvas cronopotenciométricas típicas do potencial de circuito aberto em função do tempo para aço carbono imerso em soluções aquosas (SSC, SSCS e SSCSNaCl).



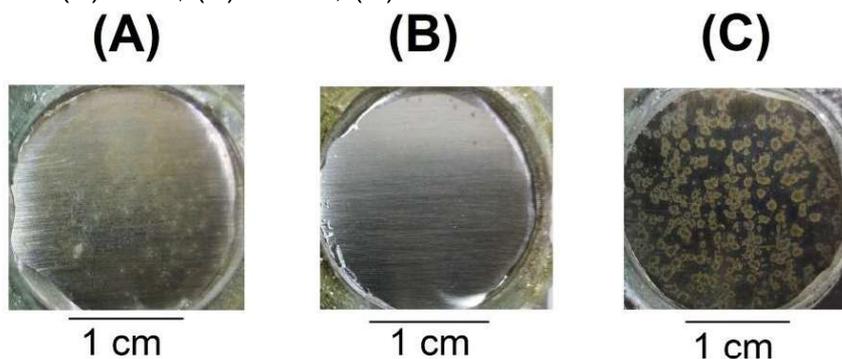
Fonte: Autora (2021).

Figura B – Curvas de polarização potencioestática típicas para aço carbono imerso em soluções aquosas (SSC, SSCS e SSCSNaCl).



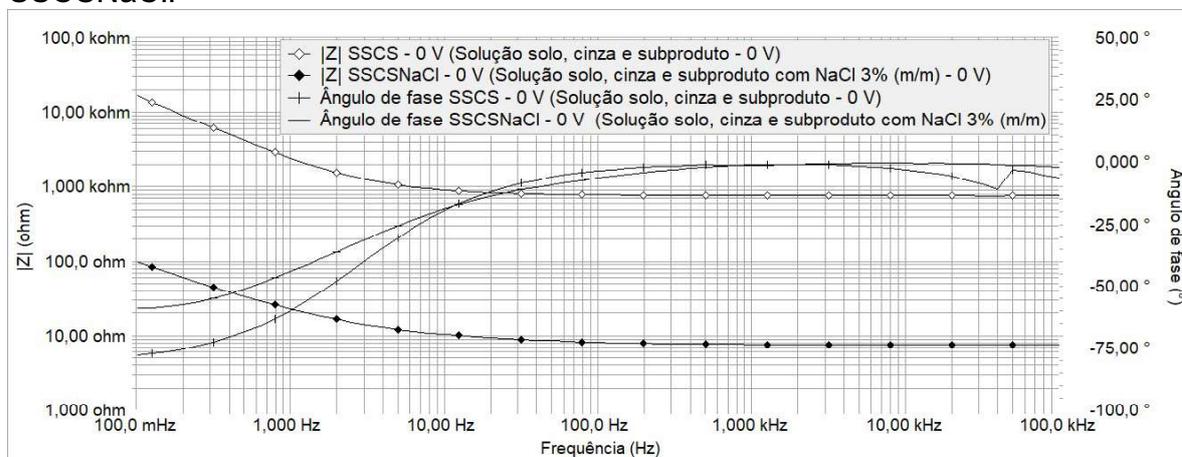
Fonte: Autora (2021).

Figura C – Cupons imersos em amostras de soluções aquosas após polarização potencioestática: (A) SSC; (B) SSCS; (C) SSCSNaCl.



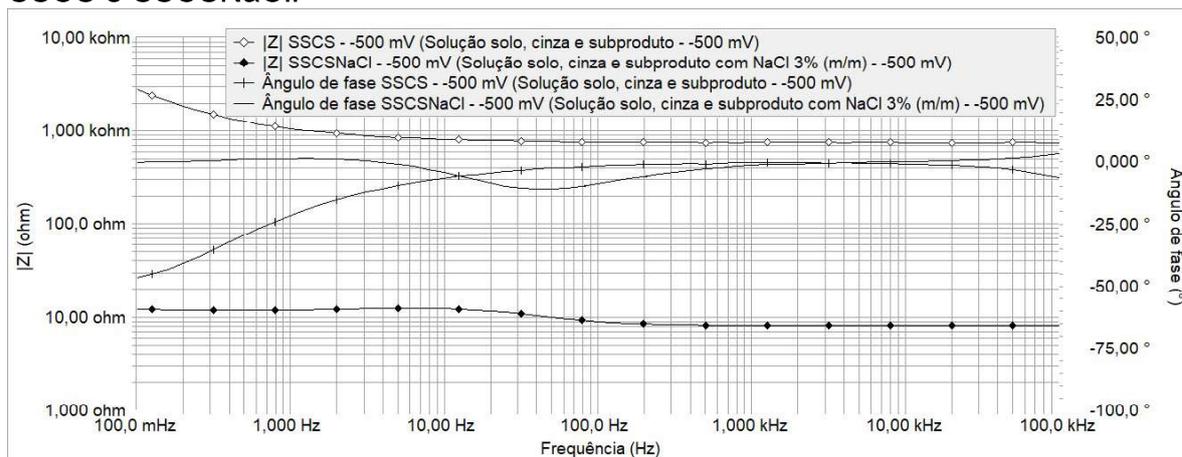
Fonte: Autora (2021).

Figura D – Gráfico de representação do módulo de impedância medida potenciostaticamente no potencial 0 V (OCP), após 10 dias de exposição a SSCS e SSCSNaCl.



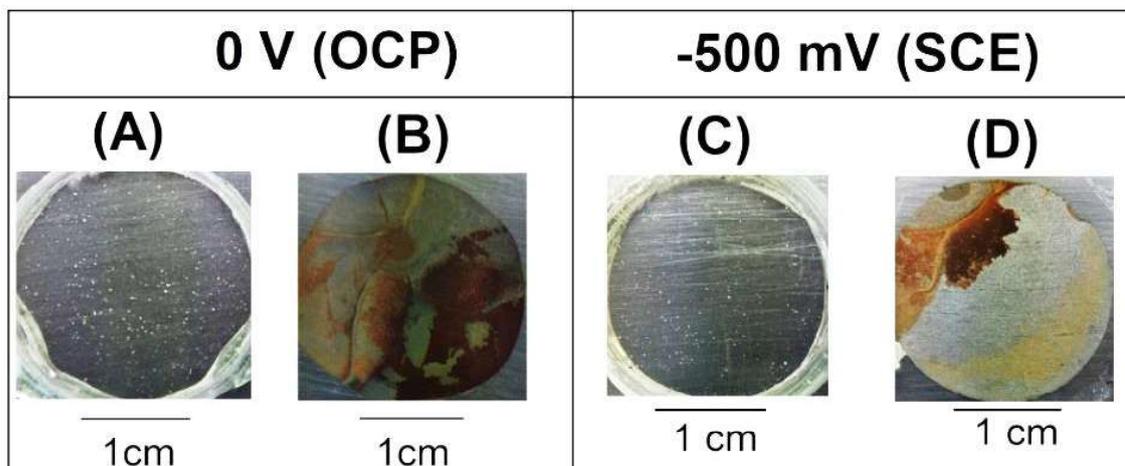
Fonte: Autora (2021).

Figura E – Gráfico de representação do módulo de impedância medida potenciostaticamente no potencial -500 mV (ECS), após 10 dias de exposição a SSCS e SSCSNaCl.



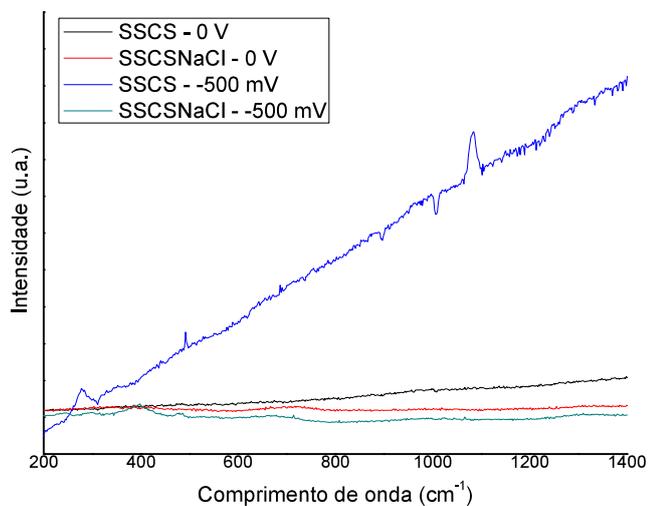
Fonte: Autora (2021).

Figura F – Cupons imersos em amostras de soluções aquosas medidos potenciostaticamente no potencial 0 V (EOC) e -500 mV (ECS), após 10 dias de exposição: (A) SSCS – 0 V; (B) SSCSNaCl – 0 V; (C) SSCS - -500 mV; (D) SSCSNaCl - -500 mV.



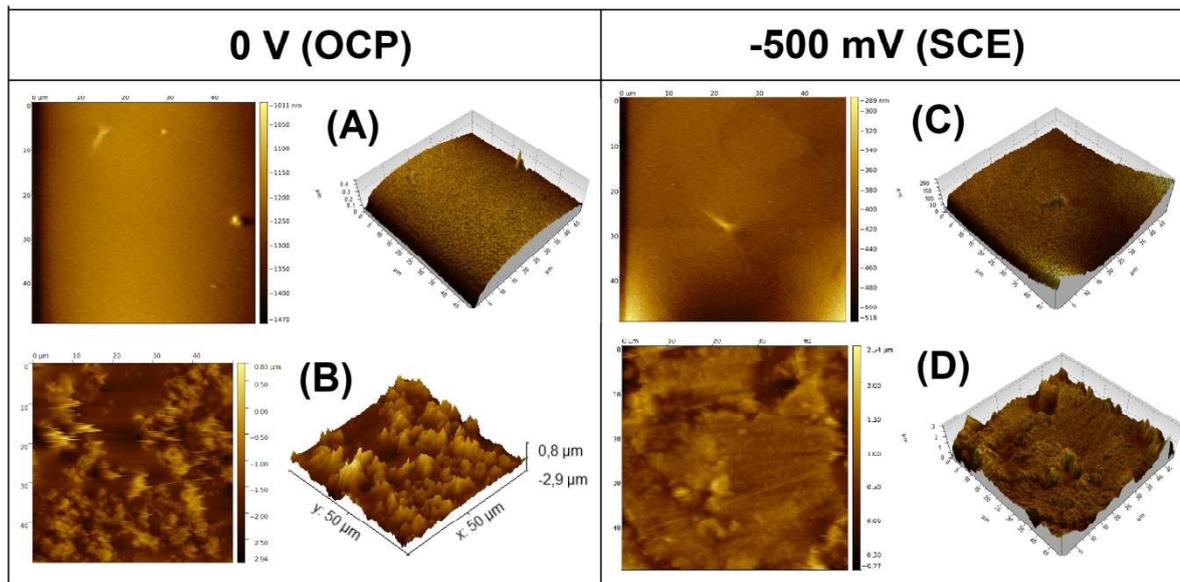
Fonte: Autora (2021).

Figura G – Espectros Raman em 0 V (OCP) e -500 mV (ECS) para SSCS e SSCSNaCl.



Fonte: Autora (2021).

Figura H – Mapeamento AFM: (A) SSCS – 0 V; (B) SSCSNaCl – 0 V; (C) SSCS - -500 mV; (D) SSCSNaCl - -500 mV.



Fonte: Autora (2021).

Tabela A – Rugosidade RMS (área de 50 µm x 50 µm).

Amostra	Rugosidade RMS (nm)	Amostra	Rugosidade RMS (nm)
SSCS – 0 V	58,62	SSCS - -500 mV	24,86
SSCSNaCl – 0 V	417,2	SSCSNaCl - -500 mV	288,7

Fonte: Autora (2021).

APÊNDICE B – *Manuscript*

Corrosion behavior of pipeline carbon steel alloy in an aqueous solution
of soil and waste product of a Thermal Power Plant

1
2 Corrosion behavior of pipeline carbon steel alloy in an aqueous solution of soil and waste
3 product of a Thermal Power Plant

4 Camila Porporatti Rosso ^{1,2}, Matheus Baesso ³, Luciano Vieceli Taveira ³, Eduardo Ceretta
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Moreira ¹, André Gundel ¹, Alexandre Ferreira Galio ¹

1. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM), Universidade
Federal do Pampa (UNIPAMPA), 96400-000, Bagé/RS, Brazil

2. Companhia de Geração e Transmissão de Energia Elétrica do Sul do Brasil (Eletrobras CGT
Eletrosul), 96495-000, Candiota/RS, Brazil

3. Engineering Energy Course, Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Campus Bagé,
96400-000, Bagé/RS, Brazil

ABSTRACT

The corrosion behavior of carbon steel alloy in the soil of the Southern Brazil region (Candiota/RS) mixed with waste products of a Thermal Power Plant was studied. The soil samples were obtained from the ground of the site Candiota/RS, and from the desulfurization waste products of the Thermoelectric Complex. The soil is mainly composed of silt, clay, and sand. Standard soil aqueous solutions were prepared using 200 g/L of sieved soil and another solution containing both sieved soil (100 g/L) and desulfurization by-product (100 g/L). Two other solutions were also prepared by adding 3%wt of NaCl to the first prepared ones in order to have severe corrosion conditions. The corrosion of the carbon steel alloy was evaluated by chronopotentiometry, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The potentiodynamic polarization curves showed a transpassive region with current densities of approximately 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ in the desulfurization by-product solution. The curves in the standard solutions, however, did not exhibit the same behavior. These results suggest that the addition of a desulfurization by-product in the solution probably induced a transpassive layer thus reducing the corrosion rate of the steel alloy in the soil. The EIS has confirmed a considerably higher polarization resistance of 470 k Ω for the transpassive layer

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

than the 0.7 kΩ for the film formed in the standard solution after ten days. Raman spectroscopy indicated that the transpassive layer was composed of lepidocrocite with a roughness of 16.05 nm as measured by Atomic Force Microscopy.

Keywords: corroded pipelines; desulfurization by-product; carbon steel pipelines; waste residue.

1. INTRODUCTION

Buried ferrous water pipes are frequently reported for failures in almost every part of the world, resulting in significant socioeconomic losses (WASIM; DJUKIC, 2021), and corrosion cracking is the most widespread and dangerous type of corrosion fracture in gas and oil mains (VOLOSHYN; ZVIRKO; SYDOR, 2014). Oil and gas pipeline is likely to leak and rupture due to corrosion problems, which seriously impact the safe operation of pipe systems (ZHOU et al., 2016).

The electrolyte composition of the soil primarily determines the chemical composition of the undercoating electrolyte. Moreover, it may also depends on the steel corrosion rate, the activity intensity of various bacteria types under delaminated coating, and other factors (ARABEY et al., 2011). However, the understanding of the external corrosion progress in a buried pipe is not straightforward since the corrosion rate depends on soil parameters such as soil type, soil moisture content, pH and soil resistivity, and pipe material properties. Therefore, the corrosion rate estimation is complex because such rate is location-dependent for buried pipes (RAJEEV; IMTEAZ; GAD, 2020).

In 2016, the National Association of Corrosion Engineers (NACE) International published a document about corrosion costs, estimating that in 2013 the global cost of corrosion was \$2.5 trillion, equivalent to 3.4% of the global GDP (Gross Domestic Product) (ARRIBA-RODRIGUEZ et al., 2018).

Effective corrosion inhibition has a high economic value as the annual corrosion cost is estimated to reach 3–4% GDP in developed countries. In the oil, gas, and chemical industries alone, corrosion is one of the most challenging tasks, costing 170 billion USD per year. In addition to the high costs of corrosion, the health and environmental risks associated with the potential failure of the oil and gas equipment has also driven the

1 development of corrosion-resistant materials and improved corrosion mitigation strategies
2 worldwide (DWIVEDI; LEPKOVÁ; BECKER, 2017).
3

4 There are many ways to avoid or control corrosion hazards: selection of corrosion-resistant
5 or suitable materials, correct design, use of anti-corrosive chemicals, coatings, cathodic
6 protection, control of technological parameters, and what is very important, inspecting and
7 controlling all stages of these actions. The improvement of corrosion management reduces
8 the corrosion risk in the oil, gas, and refining industry and its negative influence on the
9 climate and society (GROYSMAN, 2017).
10

11 According to the results obtained by CÓRDOBA et al. (2011), the most effective anti-
12 corrosive procedure for acid soils is to add 5% of fly-ash or cement to the soil, while for EL-
13 SHAMY et al., (2018) minor additions of CaO up to 0.5 wt. % to the filling material to
14 lowered its corrosivity. The results showed that the corrosion rate of steel is highly reduced
15 by CaO, which is related to the role of CaO in reducing moisture levels and increasing clay
16 alkalinity.
17

18 Cost issues related to the corrosion of pipelines buried in soils from thermal power plants
19 and to the replacement of these degraded materials are usually aggravated by the industrial
20 activity. The coal combustion gases in the Candiota Thermoelectric Complex from Brazil
21 after passing through the desulfurization system, together with the hydrated lime, generate
22 a desulfurization by-product. A 350MW power plant produces around 60 ton of
23 desulfurization by-products per hour, which has no application in the industry as raw
24 material. The purpose of this work is therefore the use of thermal power plants
25 desulfurization by-products as soil conditioning agent, changing the soil pH and thus
26 reducing the corrosion rate of carbon steel alloys used in pipelines.
27

28 2. MATERIALS AND METHODS

29 2.1. MATERIALS

30 For the electrochemical tests carbon steel metallic pipeline of AISI 1020 were cut into
31 coupons with dimensions of approximately 4.5 cm x 2.5 cm x 0.7 cm. The coupons were
32 mechanically polished with silicon carbide sandpaper up to 600 grit and degreased in
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 acetone by hand. An exposed circular area A of approximately 3.80 cm² was delimited in
2 each of the coupons using epoxy resin and a transparent polypropylene cylinder.
3

4 The soil sample was collected using maintenance in a 1-meter depth buried anti-fire water
5 pipe from the Candiota Thermoelectric Complex. The solutions were prepared according to
6 the procedures followed by the Electric Energy Research Center – CEPEL, Brazil (SERRA,
7 2014). The standard soil aqueous solution (SSS) was made with 200 g/L of sieved soil.
8 Another solution (DBS) was prepared by adding sieved soil (100 g/L) and desulfurization
9 by-product (100 g/L). After that in order to accelerate the corrosive process, 3 wt. % NaCl
10 was added to both original solutions (SSSNaCl and DBSNaCl, respectively). Table 1
11 presents initials used to represent the samples and experiments.
12
13
14
15
16
17
18
19
20

21 2.2. ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND pH MEASUREMENTS 22

23 The electrical conductivity of aqueous solutions was measured using the Gehaka®
24 conductivity meter, model CG2000, and pH using the Del Lab® brand micro-processed
25 digital pH meter. These tests were used to evaluate the conductivity changes in the soil
26 solution due to the addition of desulfurization by-products and NaCl. It should be pointed
27 that the pH was measured and adjusted according to the Pourbaix Diagram to form a layer.
28
29
30
31
32
33
34

35 2.3. ELECTROCHEMICAL TESTS 36

37 All electrochemical tests were performed in a GAMRY Reference 3000® potentiostat with a
38 conventional three electrode cell. The electrochemical cell consisted of an Ag || AgCl || KCl
39 (saturated) (Orion®) calomel standard electrode (reference potential of +195 mV_(SHE)), a
40 platinum counter electrode, and an AISI 1020 carbon steel working electrode. All
41 experiments were performed in triplicate, and data were analyzed using Gamry EChem®
42 software.
43
44
45
46
47
48
49
50

51 After one minute of sample conditioning at a potential of -0.7 V, the open-circuit potential
52 was scanned for all solutions during 120 s.
53
54

55 The potential scanning rate adopted for the potentiostat polarization was 10 mV/s, and the
56 applied potential range was from -1.2 V (OCP) to +0.7 V (OCP).
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were performed
2 overlapping AC voltage with an amplitude of 10 mV (RMS) on the open circuit potential
3
4 0 (E_{OCP}) and in the worst condition on the layer formation potential at -500mV (SCE) over a
5
6 frequency range from 100 kHz to 100 mHz. The electrical resistance of the oxide layer
7
8 formed according to the immersion time was obtained by these measurements using an
9
10 equivalent electrical circuit.

11
12 After all electrochemical tests, the samples were washed with distilled water and dried at
13
14 atmospheric pressure and ambient temperature. After that, macro scale optical images
15
16 were made to evaluate the surface morphology. The characterization of coupons by Raman
17
18 spectroscopy and AFM images was used to identify the surface layer chemical composition
19
20 and the small dimensions structures.
21

22 23 2.4. RAMAN SPECTROSCOPY

24
25 After ten days of immersion in solution with and without 3 wt. % NaCl the rust on carbon
26
27 steel coupons surfaces were characterized by Raman Spectroscopy. Measurements were
28
29 done at room temperature using a micro-positioning system B&W Tek® and an Andor
30
31 Shamrock 303i® monochromator. A thermo-electrically charge-cooled back-illuminated
32
33 deep depletion device at - 80°C was used for signal detection, enabling negligible dark
34
35 current. A microscope equipped with an x80 objective lens was used to focus the 532 nm
36
37 excitation laser beam on the sample and collect the Raman signal in the back-scattered
38
39 direction. The excitation power was kept at 0.20 mW· μm^2 to avoid any thermal effects.
40
41 Table 1 shows the composition of the samples investigated. The desulfurization by-products
42
43 and soil were also characterized.
44
45
46

47 48 2.5. ATOMIC FORCE MICROSCOPY

49
50 The surface topography of the specimens shown in Table 1 was examined by atomic force
51
52 microscopy (AFM) (Agilent® Technologies 5500 equipment). Before the analysis, the
53
54 formed rust was removed from the coupon surface with a tape. AFM images were acquired
55
56 at room temperature, in non-contact mode using high-resolution probes SSS-NCL
57
58 (Nanosensors, force constant = 48 N/m, resonance frequency = 154 kHz). Images were
59
60
61
62
63
64
65

1 captured and analyzed using PicoView® 1.14.4 software from Molecular Imaging
2 Corporation and were analyzed using PicoImage® 5.1 in order to evaluate the superficial
3 layer formed after the EIS experiments.
4
5

6 3. RESULTS 7

8 3.1. SOIL AQUEOUS SOLUTIONS 9

10 The pH and electrical conductivity were measured for each solution prepared. SSS and
11 SSSNaCl presented pH 7.91 and 7.97, respectively, while DBS and DBSNaCl presented pH
12 12.64 and 12.39, respectively, demonstrating the alkaline characteristics of DBS.
13
14
15
16

17 Electrical conductivity for SSS and SSSNaCl was 359 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 19790 $\mu\text{S}/\text{cm}$
18 respectively, while DBS and DBSNaCl were 5090 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 19750 $\mu\text{S}/\text{cm}$. It should be
19 pointed that NaCl increases the electrical conductivity of the solution, and induces the
20 acceleration of the corrosive process.
21
22
23
24
25
26

27 3.2. OPEN CIRCUIT POTENTIAL 28

29 Figure 1 shows the results of chronopotentiometric tests for all solutions. The pH value
30 measured was in the range of 8 for SSS and SSSNaCl, while for DBS and DBSNaCl it was
31 in the range of 12.5. The average corrosion potential for SSS stabilized close to -390 mV
32 (SCE) and for SSSNaCl stabilized close to -515 mV (SCE), while for DBS it stabilized close
33 to -320 mV (SCE) and for DBSNaCl stabilized close to -335 mV (SCE).
34
35
36
37
38
39
40

41 The potential value for SSS and SSSNaCl are within the corrosion domain in the Pourbaix
42 electrochemical equilibrium diagram for the Fe/H₂O system at 25 °C, indicating that these
43 solutions can present active dissolution, thermodynamically spontaneous. Meanwhile, the
44 potential value for DBS and DBSNaCl are within the passivity domain, i.e. these solutions
45 could form a passivation layer (GIAROLA et al., 2017). This passivation is related to the
46 addition of the by-product that raised the pH to around 12.5. In this case, an oxide
47 protective film is formed on the steel surface, protecting it from the corrosion process. A
48 similar process occurs by adding the cement, which raises the pH up to 13 (GIAROLA et al.,
49 2017).
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

3.3. POTENTIOSTATIC POLARIZATION

Figure 2 shows the typical potentiostatic polarization curves for all solutions. The formation of a pseudo-passivating layer is clearly observed in DBS and DBSNaCl at current densities of approximately $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectively, however such behavior is not observed in the standards solutions. For the DBS, the pseudo-passivating layer does not keep a constant current density in the potential formation range, while for the DBSNaCl, the layer exhibits stability in a larger potential range, even though both current densities are similar.

After the potentiostatic polarization tests, coupons were washed with distilled water, dried, and photographed, as shown in Figure 3. The visual aspect of DBS showed in (C) is better than SSS showed in (A). It seems that a passivation layer was formed in the DBS.

From the potentiostatic polarization curves, two potentials were chosen to evaluate the formation of a superficial layer versus immersion time using EIS measurements.

3.4. ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Bode diagrams for coupons immersed in all solutions are presented in Figure 4 and Figure 5 after ten days of exposure, which is assumed as the minimal time to form a measurable layer. In Figure 4, the electrochemical parameters were measured potentiostatically on the potential of 0 V (OCP), evaluating the system near the equilibrium potential in solutions without NaCl. On the other hand, in Figure 5, the potential of -500 mV (SCE) was applied, since it is considered the worse condition for the layer formation. The electrical equivalent circuits used to simulate and fit the electrochemical parameters to the EIS data are shown in Figure 6.

The corrosion on the carbon steel immersed in the standard soil solution is controlled by a charge transfer process, as it presents a semicircle in the low-frequency region. Meanwhile, desulfurization by-product solution, at low frequencies, exhibited the straight-line shape, indicating an overlapping of semicircles, related to the charge transfer process and the

1 diffusion process, occurring through the passive layer, since the solution has
2 thermodynamically stable conditions for the oxide film growth. A similar behavior was
3 observed by GIAROLA et al. (2017), using NS4 solution as standard and cement to modify
4 its properties.
5
6

7
8 The low-frequency arc (below 100 Hz) in the Nyquist diagram is associated to the corrosion
9 process at the steel/soil interface. The model 1 circuit in Figure 6 represents the corrosion
10 process, where R_s is the electrolyte resistance and the parallel pair R_p (polarization
11 resistance) and CPE_{dl} (constant phase element) at the low-frequency arc, corresponding to
12 the charge transfer resistance between the carbon steel and the standard soil solution
13 (GIAROLA et al., 2017).
14
15
16
17
18
19
20

21 For the desulfurization by-product solution, the impedance assumed higher values,
22 indicating the formation of a passive film on the carbon steel surface. Comparing the Bode
23 results in Figure 4 and in Figure 5, the existence of one more time constant was observed.
24 Therefore a Model 2 equivalent circuit was used to represent this process as sketched in
25 Figure 6, where R_s is the electrolyte resistance, CPE_o is the constant phase element of the
26 oxide, which represents the capacitance equivalent of carbon steel, R_o is the oxide charge
27 transfer resistance between carbon steel and the solution, the elements R_p and CPE_{dl}
28 represent, respectively, the polarization resistance of charge transfer from the metal and the
29 oxide film and the capacitance at this interface.
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39

40 The electrical polarization resistances obtained using both models of equivalent circuits are
41 shown in Figure 7. The most significant electrical resistance presented all overtime was for
42 the desulfurization by-product solution. It was observed that the formed passive layer
43 presented polarization resistance of 470 k Ω instead of 0.7 k Ω in the standard soil solution,
44 after ten days measured potentiostatically on the potential 0 V (OCP).
45
46
47
48
49
50

51 After the EIS tests, the coupons were washed with distilled water, dried, and photographed,
52 as shown in Figure 8. After the essays, the surface of the coupons was characterized by
53 macro photos.
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

3.5. RAMAN SPECTROSCOPY

Raman micro-spectroscopy is a technique well suited for the characterization of oxides and (oxy)hydroxides involved in iron corrosion, identifying and localizing the active phases and also defining their action in the corrosion processes (MONNIER et al., 2011).

The different iron oxides and (oxy)hydroxides that could be formed onto the steel surfaces during atmospheric corrosion are Lepidocrocite (γ -FeOOH) with an orthorhombic structure; Goethite (α -FeOOH) with an orthorhombic structure; Magnetite (Fe_3O_4) with a cubic structure; Maghemite (χ - Fe_2O_3) with either a cubic or a trigonal structure; Hematite (α - Fe_2O_3) with a trigonal structure; Akaganeite (β -FeOOH) with a monoclinic structure. It has been experimentally observed that magnetite and maghemite are very often present together, and therefore it is studied this binary mixture. DUBOIS et al. (2008) studied the ternary compounds goethite–magnetite–maghemite, and akaganeite–magnetite–maghemite because they were frequently detected in the corroded zones.

The work of ZHANG et al. (2011) described a peak at 987 cm^{-1} on the Raman Spectra of corrosion products in rust layers of carbon steel sample immersed in the electrolyte for 0 h, 24 h, and after 72 h, the peak almost disappeared. The same authors identified that the corrosion products of 24 h was lepidocrocite γ -FeOOH (bands at 250, 380, 526, 651, 1050, and 1304 cm^{-1}). Furthermore, in the same study, the authors found that a black compact layer appeared after immersion for 168 h. The black compact composition layer was identified as composed of magnetite (Fe_3O_4). The associated magnetite bands are at 550 and 674 cm^{-1} at Raman spectrum and some mid-strong bands at 250, 380, 1307 cm^{-1} associated with γ -FeOOH, generated from the outer layer. They also investigated the Raman results in the air environment, and bands measured at 298, 399, 481, 554, 675, and 1002 cm^{-1} were associated with goethite.

Figure 9 shows the Raman spectra obtained for carbon steel and desulfurization by-product before EIS experiments. The soil did not present a Raman signal. Meanwhile, Figure 10 shows Raman spectra obtained potentiostatically on the potential 0 V (OCP) for coupons

1 immersed in standard soil solutions (with and without 3 wt. % NaCl) and desulfurization by-
2 product solutions (with and without 3 wt. % NaCl). In contrast, Figure 11 shows the Raman
3 spectra obtained potentiostatically on the potential -500 mV (SCE) for coupons immersed in
4 the identical solutions used on potential 0 V (OCP), after EIS essays for ten days exposure.
5
6

7
8 Since cementitious agents addition in the soil increases its; the rust formed in the steel can
9 be modified substantially. According to Pourbaix Diagram for iron, the oxides and
10 hydroxides of iron, which tend to form at high pH values, have a protective character,
11 enabling the passivation of the iron or steel, in the same way as in the reinforcing steel
12 embedded in concrete (CÓRDOBA et al., 2011).
13
14
15
16
17

18
19 In order to verify this hypothesis, a characterization of the corrosion products formed on
20 carbon steel samples exposed to standard soil solution (SSS) and modified soil with
21 desulfurization by-product (DBS) was carried out using Raman spectroscopy.
22
23
24
25

26 It can be observed that peaks in the range of 265 and 284 cm^{-1} , 1070 and 1087 cm^{-1} in DBS
27 - 0 V, DBSNaCl - 0V, DBS - -500 mV, and DBSNaCl - -500 mV in Figure 10 and in Figure
28 11 are influenced by the original sample of desulfurization by-product that has peaked at
29 265 and 1072 cm^{-1} as shown in Figure 9. However, some of these samples exhibit
30 fluorescence, an absorption process that causes excitation to a higher electronic state. The
31 fluorescence signal is several orders of magnitude larger than Raman contribution and can
32 be attributed to impurities (such as organic material) in the sample.
33
34
35
36
37
38
39
40
41

42 Samples treated with potentiodynamic at -500 mV (SCE), immersed in both standard soil
43 solutions (with or without 3 wt. % NaCl), present peaks at 481 cm^{-1} as shown in Figure 11,
44 that seems to be goethite α -FeOOH according to ZHANG et al. (2011) (peaks at 298, 399,
45 481, 554, 675 and 1002 cm^{-1}) and CÓRDOBA et al. (2011) (peaks at 247, 380, 470, 550,
46 690 cm^{-1}).
47
48
49
50
51

52 Coupons immersed in desulfurization by-product solutions (with and without 3 wt. % NaCl)
53 treated potentiodynamically at 0 V (OCP), and -500 mV (SCE) in Figure 10 and in Figure 11
54 showed peaks between 1070 and 1081 cm^{-1} , which indicates the presence of lepidocrocite
55 γ -FeOOH according to ZHANG et al. (2011) (peaks at 250, 380, 526, 651, 1050 and 1304
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

cm⁻¹). According to ANTUNES et al. (2014), red regions indicate the presence of Lepidocrocite, which can be observed in DBSNaCl – 0 V and DBSNaCl - -500 mV in Figure 8 (D) and (H).

Coupons immersed in DBSNaCl - -500 mV presented peaks between 640 and 750 cm⁻¹ in Figure 11, which seem to be maghemite (γ -Fe₂O₃) and akaganeite (β -FeOOH), according to DUBOIS et al. (2008) (large bands between 650 and 750 cm⁻¹). According to ANTUNES et al. (2014), akaganeite is typical of atmospheres with high chloride contents.

Anions such as Cl⁻ and SO₄²⁻ serve as a kind of catalyst in promoting the corrosion of carbon steel in solution, resulting in the formation of γ -FeOOH as the final corrosion product of carbon steel in solution. Under solution, dissolved oxygen strongly affects the evolution of corrosion products for carbon steel. FeOOH could transform into Fe₃O₄ when oxygen is insufficient, leading to the formation of the inner layer in the interface between the outer layer and substrate (ZHANG et al., 2011). According to ANTUNES et al. (2014), magnetite is typical of aggressive atmospheres.

3.6. AFM

Atomic Force Microscopy is suitable for quantifying roughness of relatively smooth and flat surfaces, but corrosion products are difficult to study by AFM because of their surface roughness (BORCH et al., 2008).

AFM scans were performed on the surface regions treated with two potentiostatic polarization (0 V (OCP) and -500 mV (SCE)). The AFM mapping and roughness measurements (RMS) of samples are presented in Figure 12 and Table 2 at standard soil solution (Figure 12 (A) and (E)); standard soil solution with 3 wt. % NaCl (Figure 12 (B) and (F)); desulfurization by-product solution (Figure 12 (C) and (G)); desulfurization by-product solution with 3 wt. % NaCl (Figure 12 (D) and (H)).

The AFM images indicated that sample immersed in desulfurization by-product solution with 3 wt. % NaCl (in both potentiodynamic, 0 V (OCP) and -500 mV (SCE)) presents high roughness, if compared with standard soil solution, which could indicate a high thickness layer growth on the surface.

4. DISCUSSION

The chronopotentiometry experiments indicate that the open circuit potential decrease by NaCl addition. The potentiostatic essays indicate that DBS and DBSNaCl induct the formation of a transpassive layer on 0 V (OCP) and -500 mV (SCE) potentials, respectively.

The colorized macro-photos (gray and orange colors) indicate that the superficial layer could be composed of more than one substance, thickness, or morphology. Raman spectra and AFM measurements indicated the same.

The EIS measurements at 0 V (OCP) for DBS showed an electrical polarization resistance of 470 k Ω after ten days of exposure. The Raman analysis indicates that this superficial transpassive layer can present the exact composition of Lepidocrocite, while AFM measurements of this layer indicate a roughness of 16.05 nm. On the other hand, at -500 mV (SCE) for DBS, the electrical polarization resistance was 1.3 k Ω after ten days of exposure, while in DBSNaCl, it was not representative. Raman analysis indicates that coupons immersed in DBSNaCl was composed basically of maghemite and akaganeite (typical of atmospheres with high chloride contents).

DBSNaCl presented higher roughness, according to the AFM measurements, in both conditions (0 V (OCP) and -500 mV (SCE)), whose values were 652.4 nm and 352.3 nm, respectively, after ten days of exposure to EIS essays.

5. CONCLUSIONS

The addition of desulfurization by-product of a Thermal Power Plant to the soil of the region located in South of Brazil (Candiota/RS) probably, induced a formation of a transpassive layer in the potentiodynamic polarization essays, where it presented a passive current density ($\sim 10 \mu A/cm^2$). In contrast, this passive current was not observed on the standard soil solution.

The macro-photos can indicate pitting corrosion on the samples after potentiostatic polarization essays.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

It was observed by EIS the formation of a passive layer in carbon steel alloy with the desulfurization by-product solution (DBS) in 0 V (OCP), with a polarization resistance almost 700 times higher than in standard soil solution (SSS). Similarly, in -500 mV (SCE), the polarization resistance increased almost 12 times when compared SSS to DBS.

The Raman spectra indicate that the surface layer is constituted of lepidocrocite γ -FeOOH, when coupons were immersed in DBS treated with 0 V (OCP) and -500 mV (SCE); it was also observed in the Raman spectra the presence of maghemite and akaganeite when coupons immersed in DBSNaCl were treated with -500 mV (SCE) potential.

The AFM images presented a morphology of the formed oxide in DBSNaCl treated with potentiodynamic at 0 V (OCP) and -500 mV (SCE). The AFM roughness measurements increased by adding desulfurization by-product, i.e., DBSNaCl treated with 0 V (OCP) and -500 mV (SCE) potentials. The roughness shift indicates that the layer with high roughness is due to desulfurization by-products with 3 wt. % NaCl in solution DBSNaCl.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful to the Eletrobras CGT Eletrosul for the supply of samples to this work and the possibility of doing this work. This work was partially funded by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Fund Code 001.

REFERENCES

- 1
2
3 ANTUNES, Renato Altobelli et al. Characterization of corrosion products on carbon steel
4 exposed to natural weathering and to accelerated corrosion tests. **International Journal of**
5 **Corrosion**, [s. l.], v. 2014, 2014.
6
7
8
9
10 ARABEY, A. B. et al. Effect of corrosion medium composition on rate of crack growth in X70
11 pipeline steel. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, [s. l.], v. 47, n. 2, p.
12 236–245, 2011.
13
14
15
16 ARRIBA-RODRIGUEZ, Lorena De et al. Methods to evaluate corrosion in buried steel
17 structures: A review. **Metals**, [s. l.], v. 8, n. 5, 2018.
18
19
20
21 BORCH, Thomas et al. Evaluation of Characterization Techniques for Iron Pipe Corrosion
22 Products and Iron Oxide Thin Films. **Journal of Environmental Engineering**, [s. l.], v. 134, n.
23 10, p. 835–844, 2008.
24
25
26
27
28 CÓRDOBA, V. C. et al. Mitigación de la corrosión de estructuras enterradas mediante la
29 modificación de suelos. **Ingeniare**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 486–497, 2011.
30
31
32
33 DUBOIS, F. et al. Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt
34 spray experiments. A correlation between the scale composition and the corrosion resistance.
35 **Corrosion Science**, [s. l.], v. 50, n. 12, p. 3401–3409, 2008. Disponível em:
36 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.027>>
37
38
39
40
41
42 DWIVEDI, Deepak; LEPKOVÁ, Kateřina; BECKER, Thomas. Carbon steel corrosion: a review
43 of key surface properties and characterization methods. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 8, p.
44 4580–4610, 2017.
45
46
47
48
49 EL-SHAMY, A. M. et al. Corrosion and Corrosion Inhibition of Steel Pipelines in Montmorillonitic
50 Soil Filling Material. **Silicon**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 2809–2815, 2018.
51
52
53
54 GIAROLA, Joseane Moreira et al. Estudo e proposição de soluções sintéticas de solos para
55 avaliação da corrosividade do aço x65. **Revista Materia**, [s. l.], v. 22, n. 4, 2017.
56
57
58
59 GROYSMAN, A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical
60
61
62
63
64
65

industry. **Koroze a Ochrana Materialu**, [s. l.], v. 61, n. 3, p. 100–117, 2017.

MONNIER, Judith et al. A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 42, n. 4, p. 773–781, 2011.

RAJEEV, Pathmanathan; IMTEAZ, Monzur; GAD, Emad. Effect of Soil Corrosion in Failures of Buried Pipelines. **Proceedings of International Structural Engineering and Construction**, [s. l.], v. 2, n. 1, 2020.

SERRA, Eduardo Torres. **Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo**. 1. ed. [s.l.] : Editora Interciência, 2014.

VOLOSHYN, V. A.; ZVIRKO, O. I.; SYDOR, P. Ya. Influence of the compositions of neutral soil media on the corrosion cracking of pipe steel. **Materials Science**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 44–47, 2014.

WASIM, Muhammad; DJUKIC, Milos B. Corrosion induced failure of the ductile iron pipes at micro- and nano-levels. **Engineering Failure Analysis**, [s. l.], v. 121, n. December 2020, p. 105169, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.105169>>

ZHANG, Xin et al. In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ and SO₄²⁻. **Engineering Failure Analysis**, [s. l.], v. 18, n. 8, p. 1981–1989, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.03.007>>

ZHOU, Qi et al. Estimation of corrosion failure likelihood of oil and gas pipeline based on fuzzy logic approach. **Engineering Failure Analysis**, [s. l.], v. 70, p. 48–55, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2016.07.014>>

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

List of tables and figures:

Table 1 – Substrate and solutions nomenclature used in the experiments.

Table 2 – Roughness RMS (area of 50 μm x 50 μm).

Figure 1 – Chronopotentiometric curves typical of the open circuit potential as a function of time for carbon steel immersed in aqueous solutions (SSS, SSSNaCl, DBS, DBSNaCl).

Figure 2 – Typical potentiostatic polarization curves for carbon steel immersed in aqueous solutions: (A) SSS and DBS; (B) SSSNaCl and DBSNaCl.

Figure 3 – Coupons immersed in aqueous solutions samples: (A) SSS; (B) SSSNaCl; (C) DBS; (D) DBSNaCl.

Figure 4 – Impedance module representation plots measured potentiostatically on the potential 0 V (OCP), after 10 days exposure: (A) SSS – 0 V and DBS – 0 V; (B) SSSNaCl – 0 V and DBSNaCl – 0 V.

Figure 5 – Impedance module representation plots measured potentiostatically on the potential -500 mV (SCE), after 10 days exposure: (A) SSS – -500 mV and DBS – -500 mV; (B) SSSNaCl – -500 mV and DBSNaCl – -500 mV.

Figure 6 – EIS equivalent circuits used to simulate the electrochemical effects on the coupons immersed in: Model 1 for both standard soil solutions (SSS and SSSNaCl) and Model 2 for both desulfurization by-product solutions (DBS and DBSNaCl).

Figure 7 – Behavior of polarization electrical resistance over time on the potential: (A) 0 V (OCP): SSS – 0 V, SSSNaCl – 0 V, DBS – 0 V and DBSNaCl – 0 V; (B) -500 mV (SCE): SSS – -500 mV, SSSNaCl – -500 mV, DBS – -500 mV and DBSNaCl – -500 mV.

Figure 8 – Coupons immersed in aqueous solutions samples measured potentiostatically on the potential 0 V (E_{oc}) and -500 mV (SCE), after 10 days exposure: (A) SSS – 0 V; (B) SSSNaCl – 0 V; (C) DBS – 0 V; (D) DBSNaCl – 0 V; (E) SSS – -500 mV; (F) SSSNaCl – -500 mV; (G) DBS – -500 mV; (H) DBSNaCl – -500 mV.

Figure 9 – Raman characterization for subtracting (carbon steel) and desulfurization by-product used in solutions, before EIS essays.

Figure 10 – Raman spectra in 0 V (OCP): SSS – 0 V, DBS – 0 V, SSSNaCl – 0 V and DBSNaCl – 0 V.

Figure 11 – Raman spectra in -500 mV (SCE): SSS – -500 mV, DBS – -500 mV, SSSNaCl – -500 mV and DBSNaCl – -500 mV.

Figure 12 – AFM mapping: (A) SSS – 0 V; (B) SSSNaCl – 0 V; (C) DBS – 0 V; (D) DBSNaCl – 0 V; (E) SSS – -500 mV; (F) SSSNaCl – -500 mV; (G) DBS – -500 mV; (H) DBSNaCl – -500 mV.

Abbreviated Nomenclature	Potential Applied	Solution	Nomenclature
CS	-	-	Carbon Steel
SSS – 0 V	0 V (OCP)	Without NaCl	Standard Soil Solution
SSSNaCl – 0 V		With 3%wt NaCl	Standard Soil Solution with 3%wt NaCl
DBS – 0 V		Without NaCl	Desulfurization By-product Solution
DBSNaCl – 0 V		With 3%wt NaCl	Desulfurization By-product Solution with 3%wt NaCl
SSS – -500 mV	-500 mV (SCE)	Without NaCl	Standard Soil Solution
SSSNaCl – -500 mV		With 3%wt NaCl	Standard Soil Solution with 3%wt NaCl
DBS – -500 mV		Without NaCl	Desulfurization By-product Solution
DBSNaCl – -500 mV		With 3%wt NaCl	Desulfurization By-product Solution with 3%wt NaCl

Sample	Roughness RMS (nm)	Sample	Roughness RMS (nm)
CS	17.24		
SSS – 0 V	68.57	SSS - -500 mV	82.67
SSSNaCl – 0 V	131.0	SSSNaCl - -500 mV	190.2
DBS – 0 V	16.05	DBS - -500 mV	29.23
DBSNaCl – 0 V	652.4	DBSNaCl - -500 mV	352.3

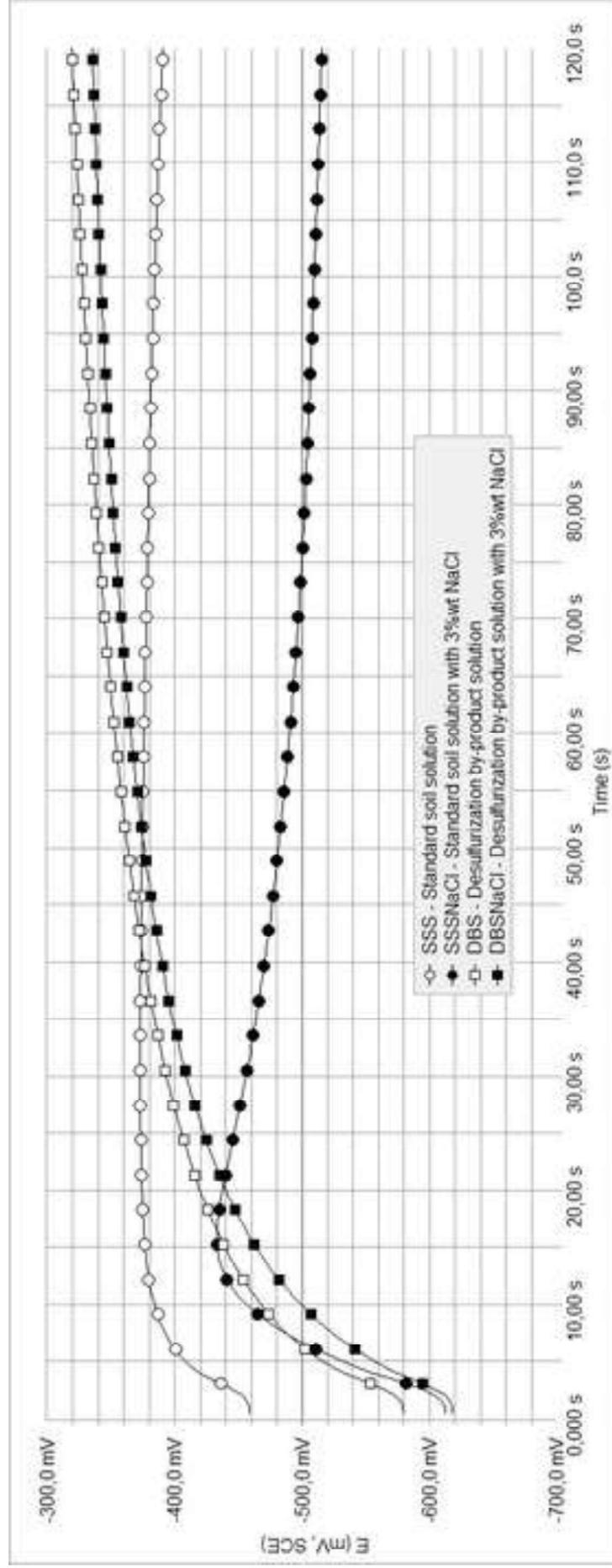
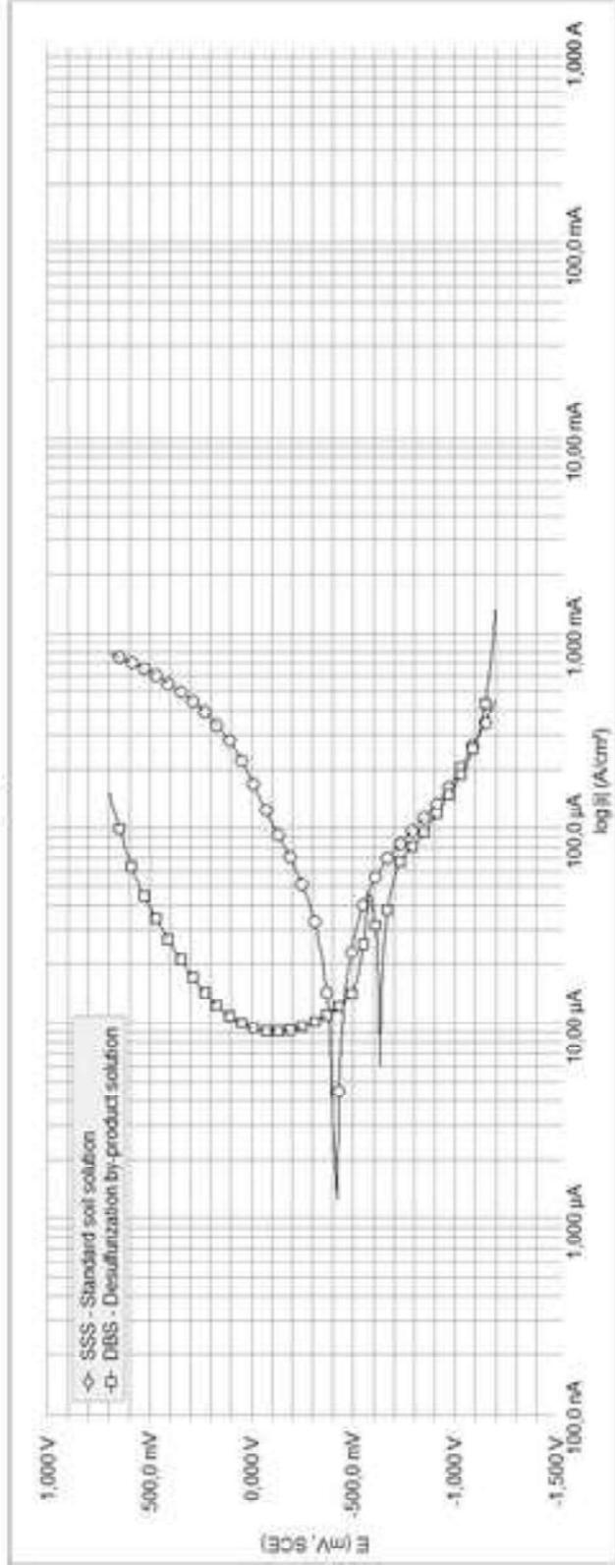
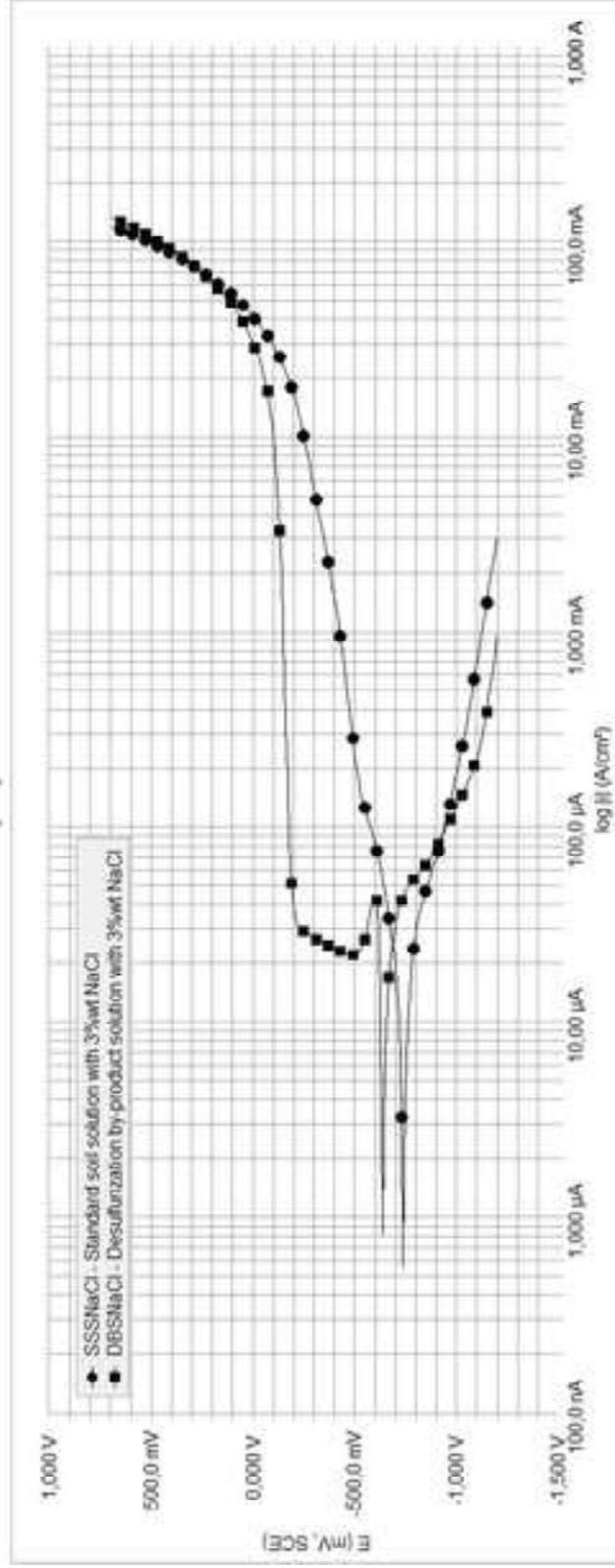


Figure 1

(A)



(B)



(A)



1 cm

(B)



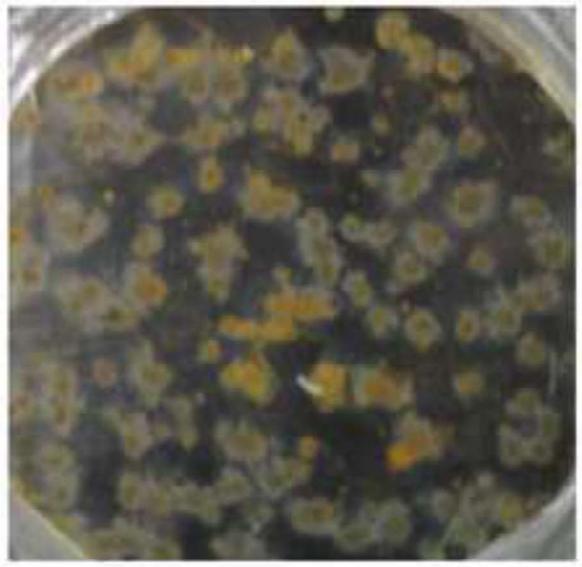
1 cm

(C)



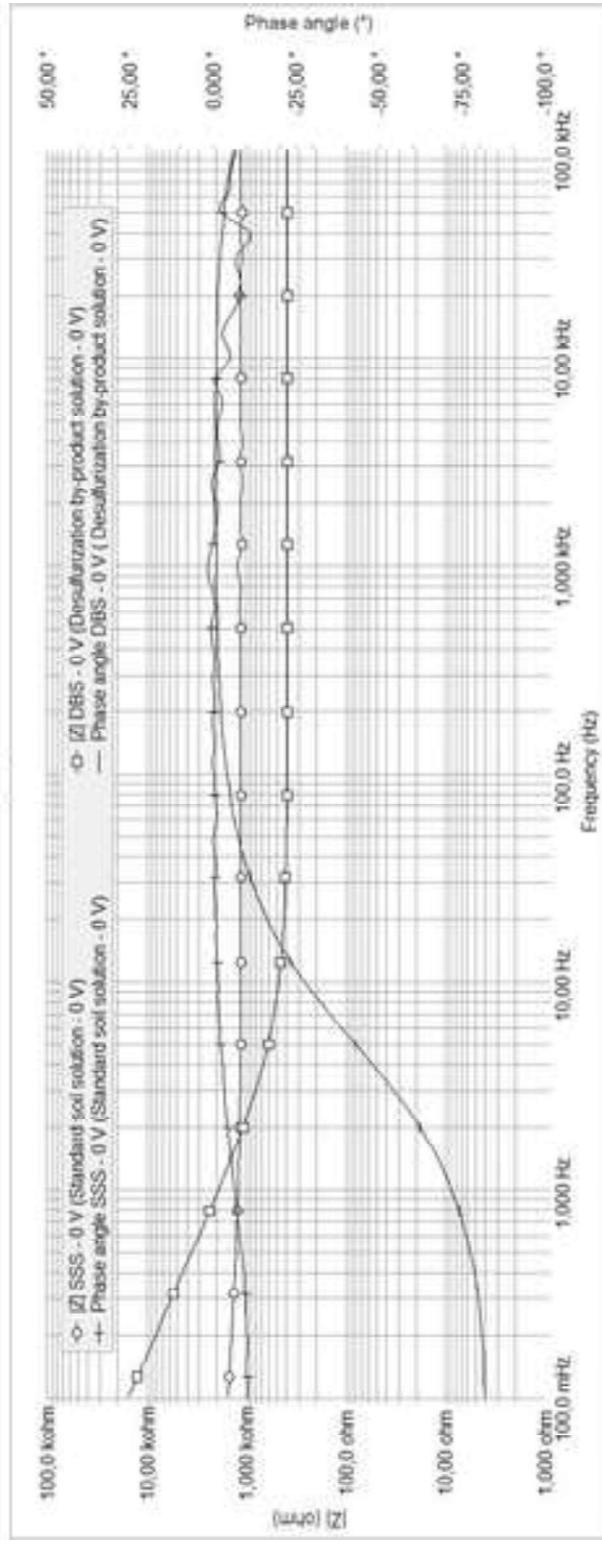
1 cm

(D)

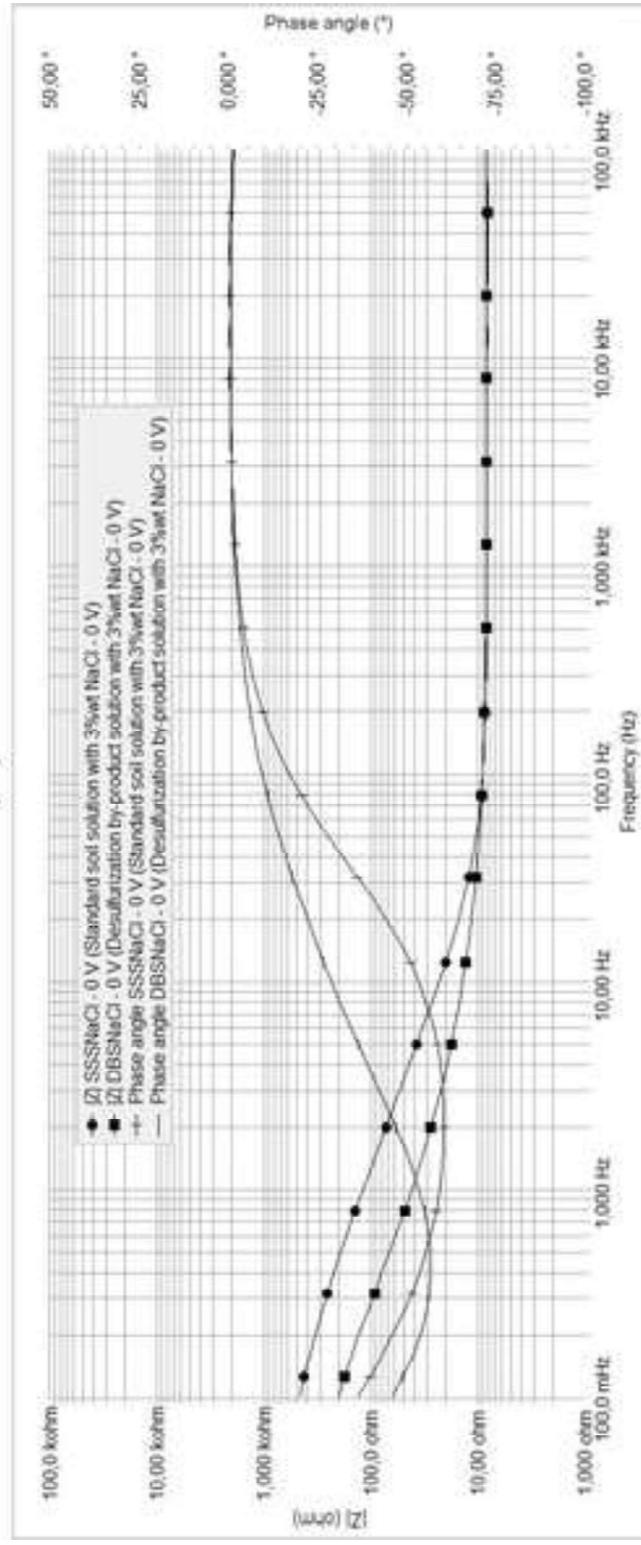


1 cm

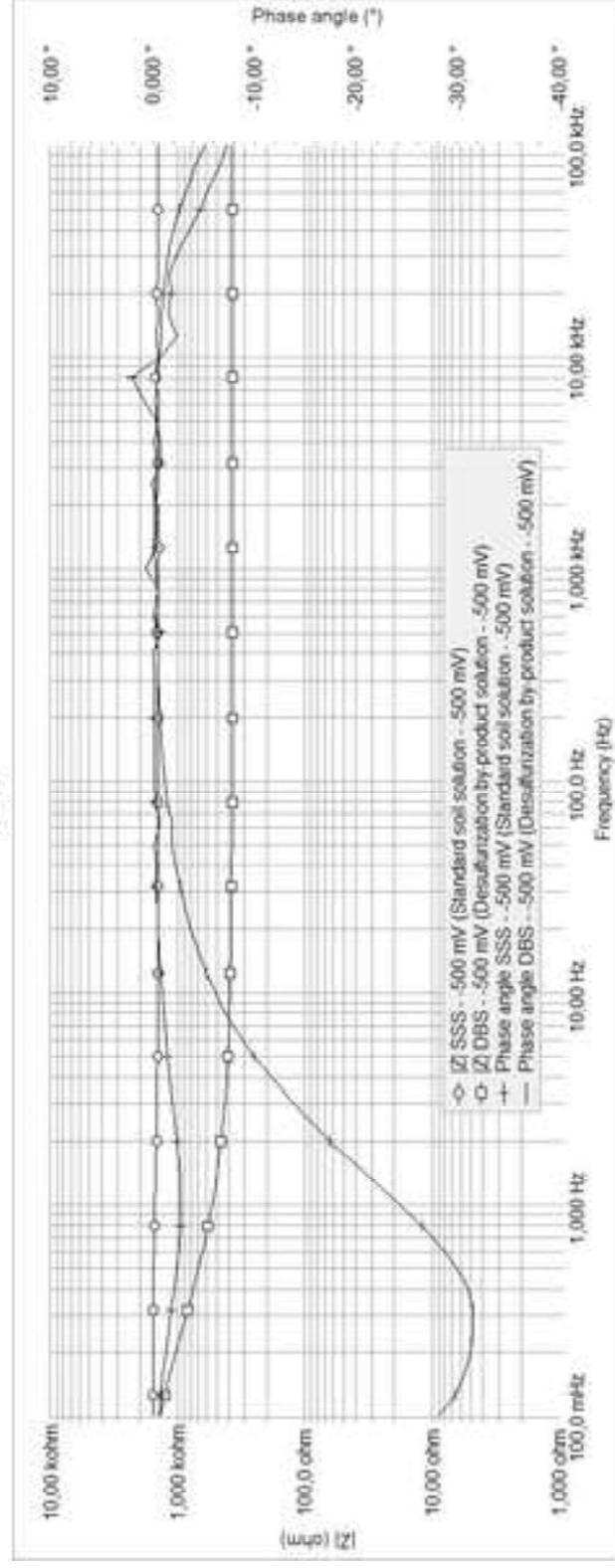
(A)



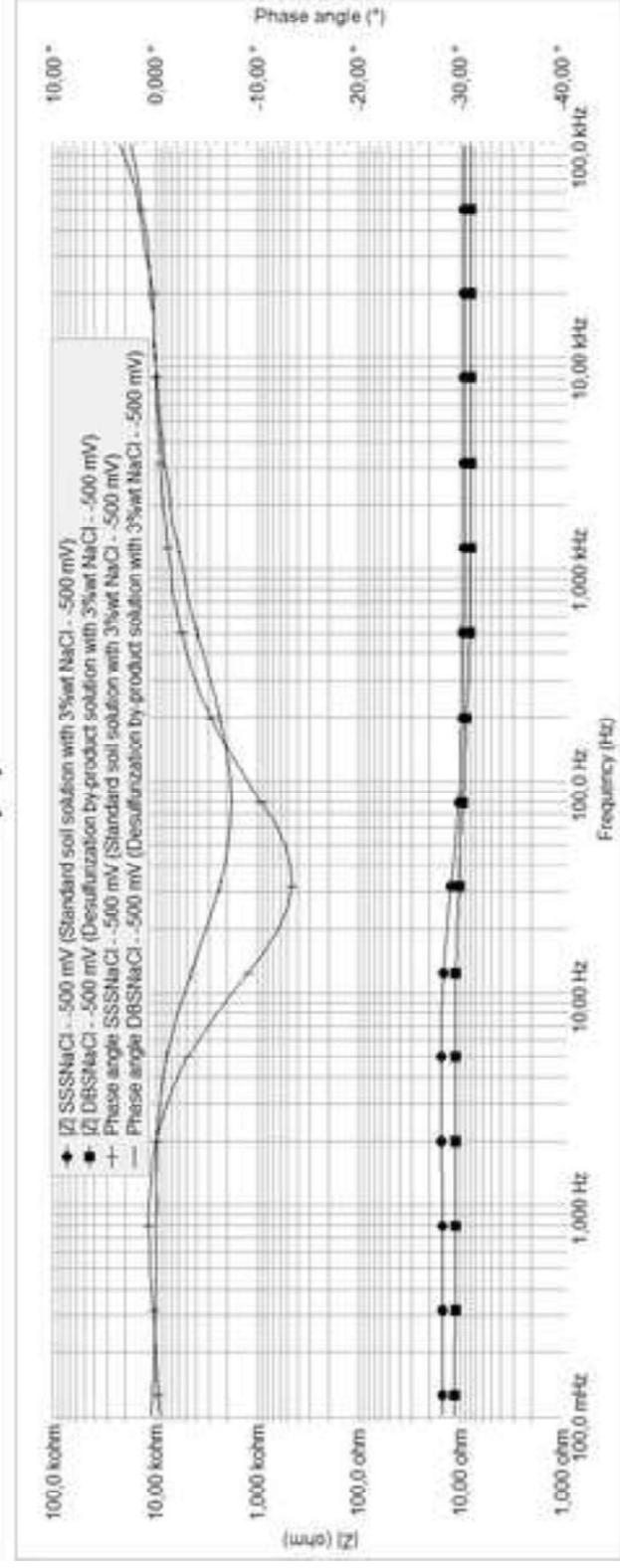
(B)

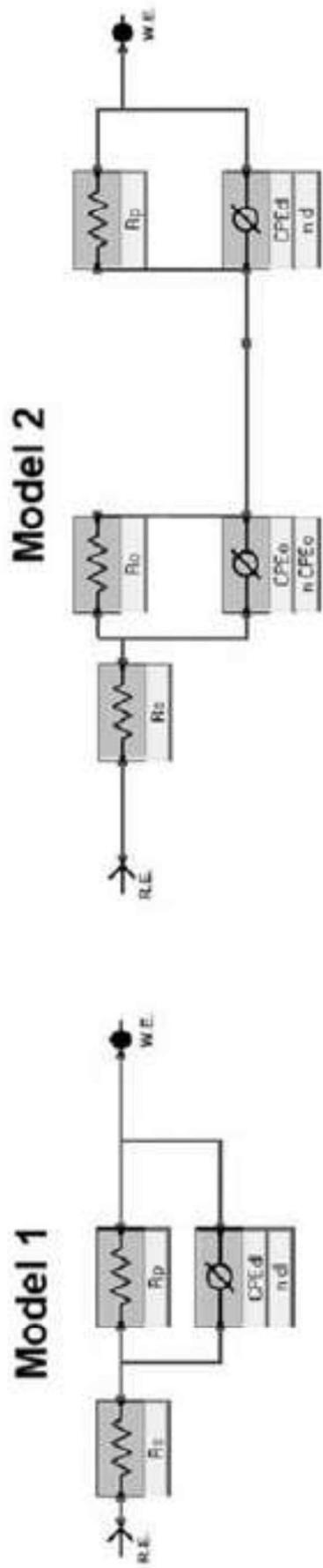


(A)

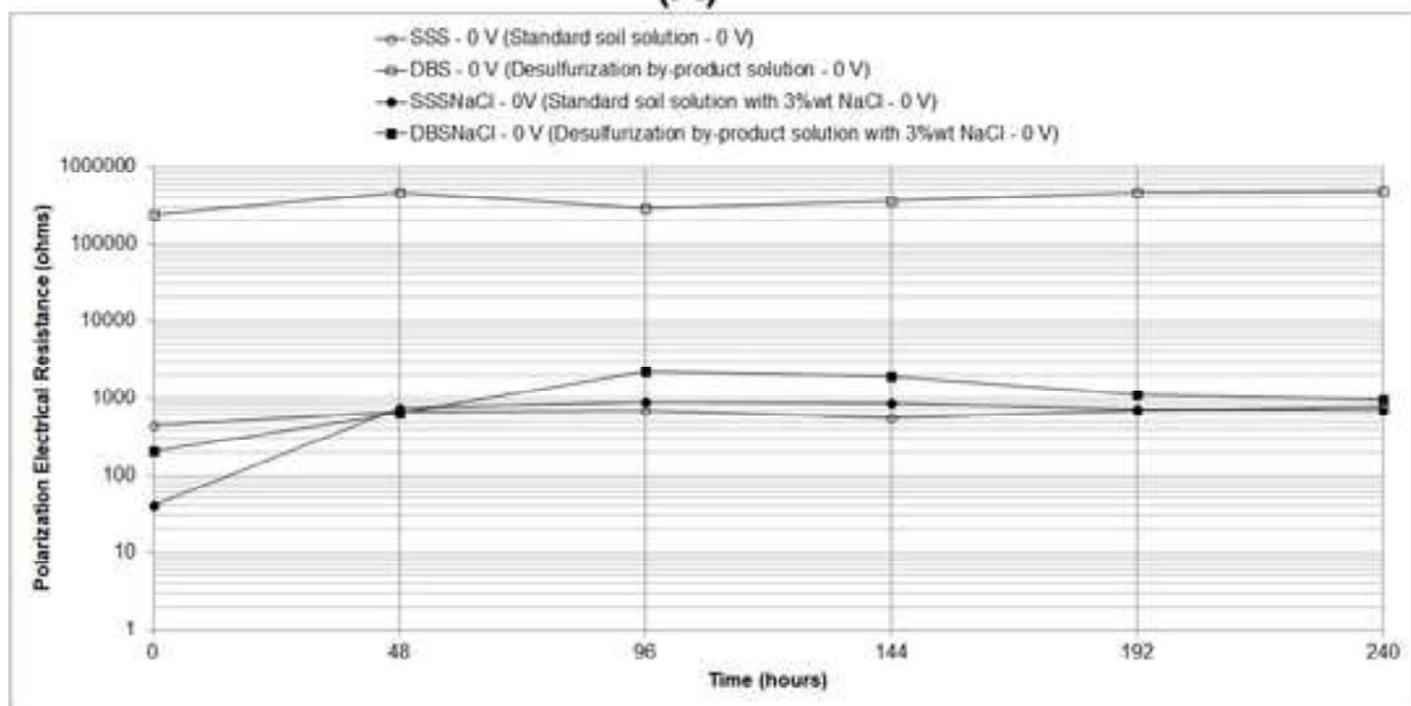


(B)





(A)



(B)

