



COPPE/UFRJ

INFLUÊNCIA DE SAIS INSOLÚVEIS DE CARBONATO PRECIPITADOS NO
CONTROLE DA CORROSÃO DE ESTRUTURAS ENTERRADAS DE AÇO CARBONO
SOB PROTEÇÃO CATÓDICA

Carlos Alberto Martins Ferreira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Maio de 2010

INFLUÊNCIA DE SAIS INSOLÚVEIS DE CARBONATO PRECIPITADOS NO
CONTROLE DA CORROSÃO DE ESTRUTURAS ENTERRADAS DE AÇO CARBONO
SOB PROTEÇÃO CATÓDICA

Carlos Alberto Martins Ferreira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Profa. Leila Yone Reznik, D.Sc.

Profa. Eliane D'Elia, D.Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MAIO DE 2010

Ferreira, Carlos Alberto Martins

Influência de Sais Insolúveis de Carbonato Precipitados no Controle da Corrosão de Estruturas Enterradas de Aço Carbono Sob Proteção Catódica/ Carlos Alberto Martins Ferreira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XVI, 125 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 115-125.

1. Tubulação. 2. Descolamento Catódico. 3. Carbonato. 4. Polarização Catódica. 5. Revestimento. I. Ponciano, José Antônio da Cunha. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

À Sagradas Famílias do Céu e da Terra

AGRADECIMENTOS

A Deus Pai todo poderoso, a Jesus, seu único filho e Nosso Senhor e ao Espírito Santo, pelas bênçãos derramadas.

A Nossa Senhora, Maria, mãe de Jesus e dos homens, pelo carinho e amor.

A São José, pai adotivo de Jesus, sempre silencioso em suas decisões.

A meus Pais, por tanto amor, por todo apoio e sempre acreditando nos meus sonhos.

A minhas Irmãs, pelo seu amor, pela compreensão e pela amizade.

Aos amigos do GOU São José e do Universidades Renovadas pelas orações e amizade.

Ao professor José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, pela confiança depositada, pelas oportunidades e pela orientação, sempre preocupado em uma pesquisa de qualidade.

Ao professor Lúcio Sathler, pelos ensinamentos e orientações.

Ao professor. Miranda, pelos conhecimentos compartilhados

Ao técnico Alecir, pela confecção dos corpos-de-prova, pelos quebra galhos, por sua alegria e pelas boas conversas.

Ao técnico Flávio, pela confecção das células para realização dos ensaios, fotos e pelos bate papos descontraídos.

A todos os alunos do laboratório que tive a oportunidade do convívio e da troca de experiências

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INFLUÊNCIA DE SAIS INSOLÚVEIS DE CARBONATO PRECIPITADOS NO
CONTROLE DA CORROSÃO DE ESTRUTURAS ENTERRADAS DE AÇO CARBONO
SOB PROTEÇÃO CATÓDICA

Carlos Alberto Martins Ferreira

Maio/2010

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho é demonstrado que a presença de sais insolúveis de carbonato no solo pode ser importante para proteger uma tubulação enterrada quando ocorre uma falha no revestimento externo e o metal fica em contato direto com o meio corrosivo. Esse efeito é devido a sais de carbonato presentes no solo que precipitam sobre as falhas de revestimentos de tubulações que estão protegidas por um sistema de polarização catódica. Esta precipitação do sal atua como uma barreira e atenua as reações de corrosão, reduzindo o potencial eletroquímico, mesmo em condições onde a polarização catódica é inexistente. As soluções sintéticas foram preparadas com base em dados da literatura sobre a composição do solo e foram utilizadas para realizar os testes experimentais como curvas de polarização anódica e catódica. Espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada para avaliar a dinâmica de precipitação. Outro ensaio feito foi o de permeação de hidrogênio para analisar a eficiência de bloqueio com a formação dos sais. Os revestimentos externos utilizados foram: Epóxi Líquido, Fuel Bond Epoxy (FBE) e Polietileno tripla camada (PE3L). Os resultados mostram a persistência do potencial eletroquímico na interface solo/aço próximo à região de imunidade quando a polarização catódica é desligada. A partir da análise dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, um aumento da resistência de polarização ao longo do tempo foi observado com a deposição dos sais insolúveis de carbonato.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INFLUENCE OF INSOLUBLE CARBONATE SALTS PRECIPITATION ON
CORROSION CONTROL OF UNDERGROUND CARBON STEEL STRUCTURES
UNDER CATHODIC PROTECTION

Carlos Alberto Martins Ferreira

May/2010

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work it is demonstrated that the presence of insoluble carbonate salts in the soil may be important to protect buried pipe when the external coating fails and the metal is in direct contact with the corrosive environment. This effect is due to the presence of carbonate salts present in the soil that precipitate on the failures of pipe coatings under the influence of the cathodic polarization system. Salt precipitation acts as a barrier and attenuates the corrosion reactions by reducing the electrochemical potential even under conditions in which there is no cathodic polarization. Synthetic solutions were prepared based on literature data about soil composition and were used to perform experimental tests like anodic and cathodic polarization curves. Electrochemical impedance spectroscopy was carried out to evaluate the dynamic of precipitation. Hydrogen permeation was also performed in order to analyze the blocking efficiency of the formed precipitate. The external coatings used were: Liquid Epoxy, Fuel Bond Epoxy (FBE) and Triple Layer Polyethylene (PE3L). The results show the maintainance of the electrochemical potential of the soil/steel interface close to the protection limit when the cathodic polarization is switched off. From the analysis of the electrochemical impedance spectroscopy results, an increase of the polarization resistance with carbonate salt deposition was observed.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS	xvi
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo	1
CAPÍTULO 2. PROPOSTA DE TRABALHO	3
CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Solo	5
3.1.1. Natureza do Solo	6
3.1.2. Métodos Para se Avaliar a Corrosividade do Solo	7
3.1.2.1. Umidade	8
3.1.2.2. Condições Microbiológicas	9
3.1.2.3. Potencial Redox	10
3.1.2.4. Resistividade	11
3.1.2.5. Sais Solúveis	12
3.1.2.6. pH	13
3.1.3. Calcificação	22
3.1.3.1. Componentes da Calcificação	24
3.1.3.2. Mecanismos da Calcificação	25
3.1.3.3. Características da Calcificação	26
3.1.3.4. Nódulos	29
3.2. Sistemas de Proteção	36
3.2.1. Revestimento Orgânico	36
3.2.1.2. Aderência do Revestimento	38
3.2.1.3. Permeabilidade	38

3.2.2. Falha do Metal Revestido	42
3.2.3. Proteção Catódica	44
3.2.3.1. Proteção Catódica por Anodos Galvânicos	47
3.2.3.2. Proteção Catódica por Corrente Impressa	46
3.3. Descolamento Catódico	49
3.3.1. Mecanismos do Descolamento Catódico	54
3.4. Técnicas Experimentais e Teóricas	56
3.4.1. Polarização	56
3.4.2. Impedância Eletroquímica	57
3.4.3. Permeação de Hidrogênio	58
3.4.4. DCVG	59
CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.2. Ensaios de Laboratório	64
4.3. Caracterização dos Materiais	65
4.4. Solução Sintética	67
4.5. Métodos Experimentais	71
4.5.1. Ensaios de Polarização Catódica	73
4.5.2. Ensaios de Impedância Eletroquímica	77
4.5.3. Ensaios de Permeação de Hidrogênio	77
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
5.1. Solução Sintética	83
5.2. Carbonatação	86
5.3. Ensaios Eletroquímicos	88
5.4. Permeação de Hidrogênio	103
CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO	111
CAPÍTULO 7. TRABALHOS FUTUROS	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Parâmetros que determinam a corrosividade de um solo	7
Figura 2: Modelo geral da terra com o sistema multifásico Bio-Abiótico	8
Figura 3: Medidas da resistividade do solo em função da umidade	9
Figura 4: Faixa extrema de pH para a maioria dos solos minerais e faixas comumente encontradas em solos de regiões úmidas e áridas	17
Figura 5: Nódulos de CaCO_3 em Jaguarão – RS	30
Figura 6: perfil do solo com CaCO_3 acumulado	30
Figura 7: Correlação entre a porcentagem de CaCO_3 e o pH obtido dos sedimentos de manguezais de Icapuí – CE	34
Figura 8: Representação esquemática do Modelo de Revestimento Permeável (PCM)	40
Figura 9: Esquema de reações químicas e eletroquímicas no PCM	41
Figura 10: Precipitação de minerais de carbonato sob o revestimento asfáltico	42
Figura 11: Dependência do tempo do potencial aplicado sob a superfície de um tubo sob o revestimento descolado (5-mm de espessura) como função da porosidade do revestimento. O potencial do tubo-solo é de $-1.58 V_{\text{CSE}}$	43
Figura 12: Proteção catódica com anodo galvânico	44
Figura 13: Proteção catódica por corrente impressa	45
Figura 14: Esquema de descolamento catódico de um material revestido	50

Figura 15: Área descolada dos revestimentos base coal tar, base de petróleo e fita plástica de polietileno após 30 dias	53
Figura 16: Curva obtida em ensaio de permeação de hidrogênio. Fases: (1) Obtenção de corrente residual de passivação; (2) Curva de permeação (estado transiente); (3) Estado estacionário	59
Figura 17: Esquema simplificado do funcionamento da técnica DCVG	60
Figura 18: Seções de tubulação revestidas com Epóxi Líquido, FBE e PE3L, respectivamente	65
Figura 19: Falha nos revestimentos de 7 mm	71
Figura 20: Célula que foi colada às tubulações e que conteve a solução para os testes	72
Figura 21: Sistema montado para os ensaios nas tubulações revestidas com FBE e o PE3L	72
Figura 22: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H ₂ O a 25°C	76
Figura 23: Equipamentos utilizados para os ensaios de permeação	78
Figura 24: Uma visão mais próxima da célula de permeação com os detalhes do ensaio	79
Figura 25: Seção de tubulação jateada, antes da pintura da área não exposta, com a fita colada para isolar a área de 90 cm ² que seria exposta	80
Figura 26: Seção de tubo com a parte interna pintada	80
Figura 27: Seção de tubo com a área exposta de 90 cm ² para o ensaio	81
Figura 28: Sistema de ensaio de permeação de hidrogênio	82

Figura 29: Uma visão mais próxima da célula para o sistema de ensaio de permeação de hidrogênio	82
Figura 30: Difrátograma de raios X do precipitado obtido sobre a superfície do metal após o ensaio de permeação com a Solução FP1	87
Figura 31: Curvas catódicas obtidas do aço X60 nos meios que são as soluções sintéticas descritas nas Tabelas 17 e 18, além do teste com a solução NS4	89
Figura 32: Frequência das medidas de pH da superfície de contato metal-solo	92
Figura 33: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H ₂ O a 25°C com as regiões onde o metal se encontra no início do experimento e após 2 meses de ensaio	94
Figura 34: Influência da presença dos sais de carbonato na densidade de corrente catódica durante a aplicação da polarização catódica para a solução FP1	95
Figura 35: Empolamento do revestimento Epóxi Líquido, sem e com falha, após um dia de ensaio de polarização catódica da seção do duto	96
Figura 36: Característica dos revestimentos FBE e PE3L, respectivamente, com falha de 7 mm, após 2 meses de ensaio de polarização catódica	98
Figura 37: Variação de E_{off} com o tempo	98
Figura 38: Diagrama de Nyquist para o ensaio na tubulação revestida com FBE, com falha	100
Figura 39: Diagrama de Nyquist para o ensaio na tubulação revestida com PE3L, com falha	101
Figura 40: Medidas de E_{off} do metal obtidas com o tempo	102

Figura 41: Valores das correntes estacionárias dos ensaios de permeação de hidrogênio pelo aço ASTM A516 G60 utilizando as soluções FP1 e FP2	105
Figura 42: Corpo-de-prova, com o precipitado, após o ensaio na célula de Devanathan utilizando a solução FP1	107
Figura 43: Área interna de 90 cm ² do duto que ficou exposta após o ensaio de permeação com a formação do depósito de carbonato oriundos da solução FP1	108
Figura 44: Aparência do revestimento Epóxi Líquido e FBE, respectivamente, das seções de duto, após o ensaio de permeação com a área interna exposta	109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Sistema Internacional para descrição da textura do solo	6
Tabela 2: Relação entre a corrosividade do solo e a resistividade	11
Tabela 3: Classificação de acidez e basicidade de solos de acordo com uma faixa de pH proposta por pedólogos franceses	16
Tabela 4: Parâmetros segundo Steinrath para se avaliar a corrosividade do solo	20
Tabela 5: Índice total da agressividade do solo segundo Steinrath	21
Tabela 6: Classificação dos calcários	28
Tabela 7: Valores de pH e concentração de carbonato em solos	31
Tabela 8: Tipos de tensão sofridos pelo revestimento aplicado em tubulações enterradas e suas características ao longo de toda sua vida útil	35
Tabela 9: R_{po} , Q_c e R_{ct} para os revestimentos base coal tar, base de petróleo e fita plástica de polietileno após 30 horas	53
Tabela 10: R_{po} , Q_c e R_{ct} para os revestimentos base coal tar, base de petróleo e fita plástica de polietileno após 4 dias	54
Tabela 11: Estados eletroquímicos de defeitos no revestimento	61
Tabela 12: Análise da espessura dos revestimentos Epóxi Líquido, FBE, PE3L nas tubulações utilizadas neste estudo usando um medidor eletrônico	65
Tabela 13: Composição química (% peso) do aço API X60	66
Tabela 14: Composição química (% peso) do aço ASTM A516 G60	66

Tabela 15: Composição de diversos solos apresentados de acordo com as concentrações obtidas na literatura	68
Tabela 16: Composição de diversos solos apresentados de acordo com as concentrações obtidas na literatura (continuação)	69
Tabela 17: Soluções sintéticas (SS) de solo preparadas em laboratório com suas respectivas composições, concentrações e valor de pH	84
Tabela 18: Valores das soluções sintéticas utilizadas neste estudo	85
Tabela 19: Sais que podem ter precipitado sobre a superfície do aço polarizado catodicamente com seus respectivos valores de K_{ps} a 25 °C	87
Tabela 20: Potencial médio de corrosão do aço, potencial de equilíbrio H/H^+ , potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} para $Fe^{2+} = 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$ na condição aerado das soluções sintéticas das amostras de solo	90
Tabela 21: Fluxo de correntes dos ensaios de permeação pelo hidrogênio no aço ASTM A516 G60 utilizando as soluções sintéticas FP1 e FP2 a 500mV abaixo do E_{corr}	106

LISTA DE ABREVIATURAS

A/A: Status eletroquímico Anódico/Anódico
A/C: Status eletroquímico Anódico/Catódico
API: American Petroleum institute
BTD: Baixa Taxa de Deformação
C/C: Status eletroquímico catódico/catódico
CIS: Close Interval Survey – Potencial passo a passo
Cu/CuSO₄: Eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre
DCVG: Direct current Voltage Gradient – Gradiente de Voltagem de Corrente Contínua
 $E_{0(Fe^{2+})}$: Potencial de equilíbrio Fe/Fe²⁺ em função da atividade dos íons Fe²⁺
 E_{corr} : Potencial de corrosão
 E_{off} : Potencial *off*
ECS: Eletrodo de referência de calomelano saturado
EPH: Eletrodo Padrão de Hidrogênio
FBE: Fuel Bond Epoxy
FEM: Força Eletromotriz
Hg/HgSO₄: Eletrodo de referência de mercúrio/sulfato mercurioso
 K_{ps} : Constante do Produto de Solubilidade
LPR: Linear Polarization Resistance – Polarização Linear
N/C: Status eletroquímico Neutro/Catódico
OCP: Open Potential Circuit - Potencial de Circuito Aberto
PE3L: Polietileno Tripla Camada
 Q_c : Capacitância do Revestimento
 R_{ct} : Resistência à Transferência de Carga
 R_{po} : Resistência do Revestimento
SPC: Sistema de Proteção Catódica

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Objetivo

O estudo do solo como meio corrosivo é considerado de grande importância em função do elevado número de tubulações e reservatórios instalados sob ele. A instalação subterrânea é considerada como aquela que apresenta maiores vantagens em termos de segurança, no caso de sistemas de armazenamento, e menor impacto ambiental, no caso de sistemas de transporte. Apesar disso, a possibilidade de corrosão pelo solo dessas estruturas deve ser sempre considerada, embora haja dificuldade de acesso para inspeção.

A importância relativa dos processos de corrosão dependerá do tipo de solo em que a estrutura se encontra. Essas estruturas, em geral, são de aço carbono revestido externamente. Para se determinar a ação corrosiva de um solo é necessária a verificação inicial de sua natureza, isto é, de suas características físico-químicas, das condições microbiológicas e posteriormente, das condições que podem determinar ações corrosivas mais ou menos intensas sobre as estruturas enterradas.

PONCIANO (2004) verificou que o solo, se comparado a outros meios como atmosfera e a água do mar, apresenta maior dificuldade de classificação no que se refere à sua corrosividade potencial, em função de sua complexidade.

Para evitar o contato direto do metal com o solo, sendo este o eletrólito no processo de corrosão eletroquímica, aplica-se um revestimento externo à estrutura. Esta proteção pode ser complementada pela aplicação de proteção catódica, a qual, de modo eficaz e econômico permitiria evitar o processo corrosivo, principalmente em locais em que o revestimento apresente defeitos. A proteção catódica, de forma geral, pode ser feita pelo uso de corrente impressa ou de anodos de sacrifício. A proteção por corrente impressa ocorre quando uma diferença de potencial é aplicada por uma fonte externa através do solo entre um conjunto de anodos e a tubulação, impondo um potencial catódico no qual a reação de oxidação do metal não ocorre segundo princípios termodinâmicos básicos. Já a proteção por anodos de sacrifício metais menos nobres do que o ferro que irão se oxidar, protegendo a estrutura enterrada.

A aplicação da proteção catódica, juntamente com o revestimento externo, pode levar ao processo denominado descolamento catódico que representa uma das causas mais comuns de falhas em revestimentos orgânicos aplicados sobre tubulações enterradas onde o revestimento que protege o metal do contato com o meio é descolado devido à formação de substâncias na interface metal/revestimento.

As condições do solo podem comprometer a performance do sistema de proteção catódica. Por exemplo, a condutividade elétrica do solo é um fator determinante para a eficiência de um sistema de proteção. Uma elevada resistividade do solo, provocada por graves secas ou outros fatores, pode resultar em diminuição da estruturas de aço enterradas.

CAPÍTULO 2

PROPOSTA DE TRABALHO

Neste trabalho foi analisado como a presença de sais insolúveis de carbonato no solo pode ser importante para proteção de tubulações que apresentem falhas em seus revestimentos e que podem ocorrer quando segmentos de dutos são submetidos à impactos durante transporte, armazenamento ou aterramento, fazendo com que o metal fique em contato direto com o meio. Estes sais poderão formar uma barreira mecânica sobre a falha, evitando o processo de corrosão. Será analisada a eficiência de proteção de superfícies metálicas com sais de carbonato, presentes no solo, que se formam sobre uma falha de um revestimento em uma tubulação, no período em que esta se encontra sob a influência de sistema proteção catódica. À medida que este sistema está sendo aplicado, o meio corrosivo se torna mais básico, favorecendo à precipitação destes sais. Com isso, durante uma falha ou interrupção na geração de corrente do sistema de proteção catódica, o material estará protegido do contato com o meio corrosivo mais severo, por um determinado tempo. Este fator reduz a necessidade de uma pronta intervenção para manutenção do revestimento, evitando uma operação de custo elevado e com impacto ambiental considerável, já que depende de escavação com exposição direta e acesso ao duto revestido.

Foram propostas, neste trabalho, soluções sintéticas de solo que foram preparadas a partir de soluções já utilizadas em diversos estudos que simulam este meio, buscando-se assim uma composição que possa representar um solo comum para análises em laboratório. As soluções de solos que apresentaram em sua composição sais de carbonato e bicarbonato foram as escolhas para este trabalho. A presença destes sais é comum em solos rochosos ou solos condicionados para controle de pH (comum na agricultura). A aplicação de um sistema de proteção catódica para a proteção de tubulações enterradas, favorece a formação destes sais sobre a área do metal exposto, oriunda de uma falha no revestimento protetor. Estes sais bloqueiam mecanicamente a falha, evitando assim o contato do metal com solo e a possível geração de hidroxila e gás hidrogênio que são favoráveis ao processo de descolamento catódico e à permeação de hidrogênio, minimizando assim o descolamento do revestimento e a formação de trincas no metal.

Os ensaios de impedância eletroquímica realizados neste trabalho foram importantes para comprovar a formação e a eficiência de proteção destes sais formados. Seções de tubulação com revestimentos Epóxi Líquido, FBE (Fuel Bond Epoxy) e o Polietileno Tripla Camada (PE3L), usados largamente na proteção de tubulações, foram utilizados neste estudo. Nestes revestimentos foram promovidas falhas para que o metal ficasse exposto ao meio. Também foi realizado ensaio de permeação de hidrogênio que demonstra como a presença de sais de carbonato minimiza o fluxo de corrente de permeação, sendo um fator importante para a vida útil do aço utilizado.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Solo

O solo é um corpo vivo, de grande complexidade e muito dinâmico. Como já foi referido, tem como componentes principais a fase sólida (matéria mineral e matéria orgânica), a água e o ar, na designada componente "não sólida". Deve, pois, ser encarado como uma interface entre o ar e a água (entre a atmosfera e a hidrosfera), sendo imprescindível à produção de biomassa. Assim, o solo não pode ser encarado como um corpo inerte, não se tratando do mero local onde assentamos os pés, ou do simples suporte para habitações e outras infraestruturas indispensáveis ao Homem (VICÊNCIO *et al.*, 2003).

O estudo do solo, como um meio corrosivo, deve ser feito devido ao grande número de tubulações enterradas como oleodutos, gasodutos, adutoras e tanques de combustíveis e de armazenamento, em geral. A corrosão provocará desgaste do material das tubulações e dos tanques contendo combustíveis, sendo possível a ocorrência de perfurações que provoquem vazamentos e, como consequência, a contaminação do solo, de lençóis freáticos, com a possibilidade de incêndios e explosões (GENTIL, 1996).

A corrosividade de um solo pode ser definida como a capacidade do ambiente em produzir e desenvolver o fenómeno da corrosão. O solo tem sua definição como um eletrólito, e isto pode ser compreendido pela teoria eletroquímica (TRABANELLI *et al.*, 1972).

3.1.1. Natureza do Solo

De acordo com o pedólogo LEPSCH (2002), o solo é a coleção de corpos naturais dinâmicos, que contém matéria viva, e é resultante da ação do clima e da biosfera sobre a rocha, cuja transformação em solo se realiza durante certo tempo e é influenciada pelo tipo de relevo. O solo é constituído de sólidos, líquidos e gases. É uma mistura de cascalhos, areia, silte e argila. O gás em maior abundância é o CO₂, que é dissolvido em água, formando ácido carbônico.

A cor do solo é capaz de fornecer indicações com relação ao grau de aeração e a presença e incorporação de matéria orgânica proveniente da decomposição de vegetais. Outro fator característico é a textura de um horizonte (camadas de solo bem definidas) que está relacionada com as quantidades relativas de argila, silte e areia, determinada pelo tamanho das partículas (SERRA, 1982). Estas partículas podem ser classificadas de acordo com o tamanho (diâmetro), como pode ser visto na Tabela 1:

Tabela 1: Sistema Internacional para descrição da
textura do solo (BRADFORD, 2002)

Classificação	Tamanho da Partícula (diâmetro em mm)
Areia grossa	2,00 – 0,20
Areia fina	0,20 – 0,02
Silte	0,02 – 0,002
Argila	< 0,0002

A formação do solo depende do clima, material parental que lhe deu origem, atividade biológica, topografia e do tempo. Para o clima a quantidade de precipitação é o maior fator: áreas com alto índice pluviométrico apresentam solo ácido. Materiais orgânicos no solo são degradados por microorganismos, produzindo ácidos orgânicos. Os solos de campina são escuros, sendo compostos por 4 a 8% de matéria orgânica e são mais ácidos que os solos com floresta (0,3 – 3% de matéria orgânica) (BRADFORD, 2002).

3.1.2. Métodos Para se Avaliar a Corrosividade do Solo

ROBINSON (1993), assim como FITZGERALD III (1993), definem várias características físico-químicas que afetam a corrosividade de um solo, tais como: teor de oxigênio, sais dissolvidos, pH, elementos formadores de ácidos, concentrações de cloretos, sulfatos e sulfetos, resistividade, acidez total, potencial redox, sólidos voláteis, entre outros.

Os parâmetros que determinam a corrosividade de um solo podem ser vistos na Figura 1, onde é feita uma relação entre esses parâmetros.

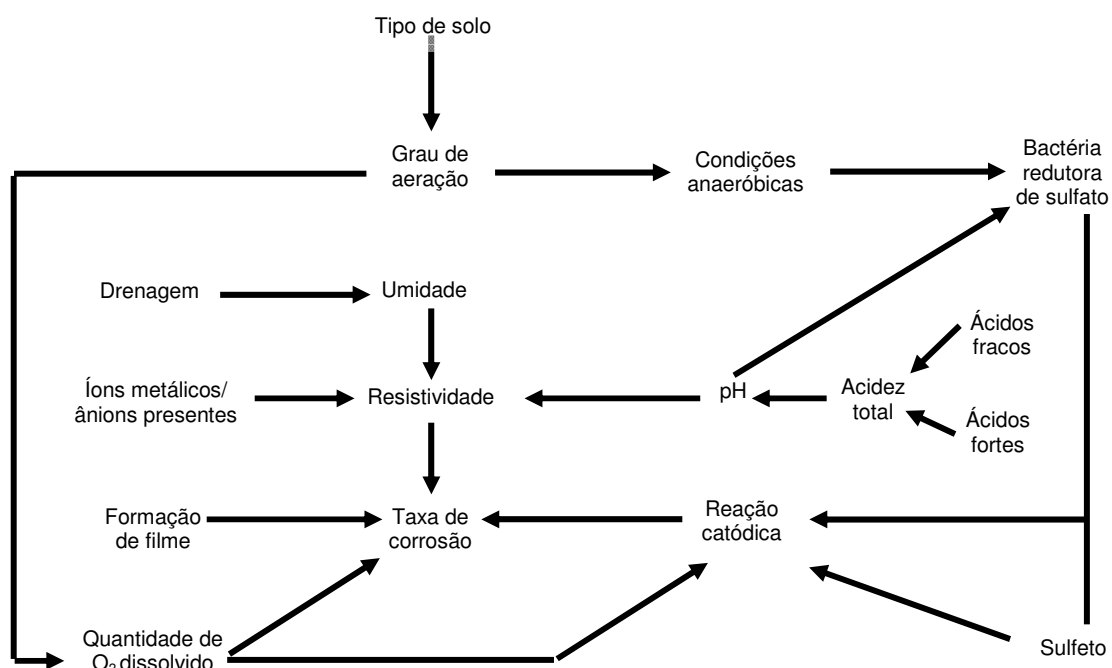


Figura 1: Parâmetros que determinam a corrosividade de um solo (ROBINSON, 1993)

Segundo estudos feitos por TARGULIAN e KRASILNIKOV (2007), muitos fluxos multifásicos, ciclos, reações de troca que operam no sistema solo não são completamente fechadas e reversíveis, eles produzem gases, líquidos, sólidos e produtos residuais (Figura 2). As soluções (parte solúvel) e gases do solo são facilmente renovados por troca com o meio ambiente e, devido às microestruturas sólidas do solo, estes serão mantidos e gradualmente acumulados no solo, formando assim estruturas sólidas características e, em longo prazo, "Vida": húmus, argilominerais, porosidade, horizontes, etc.

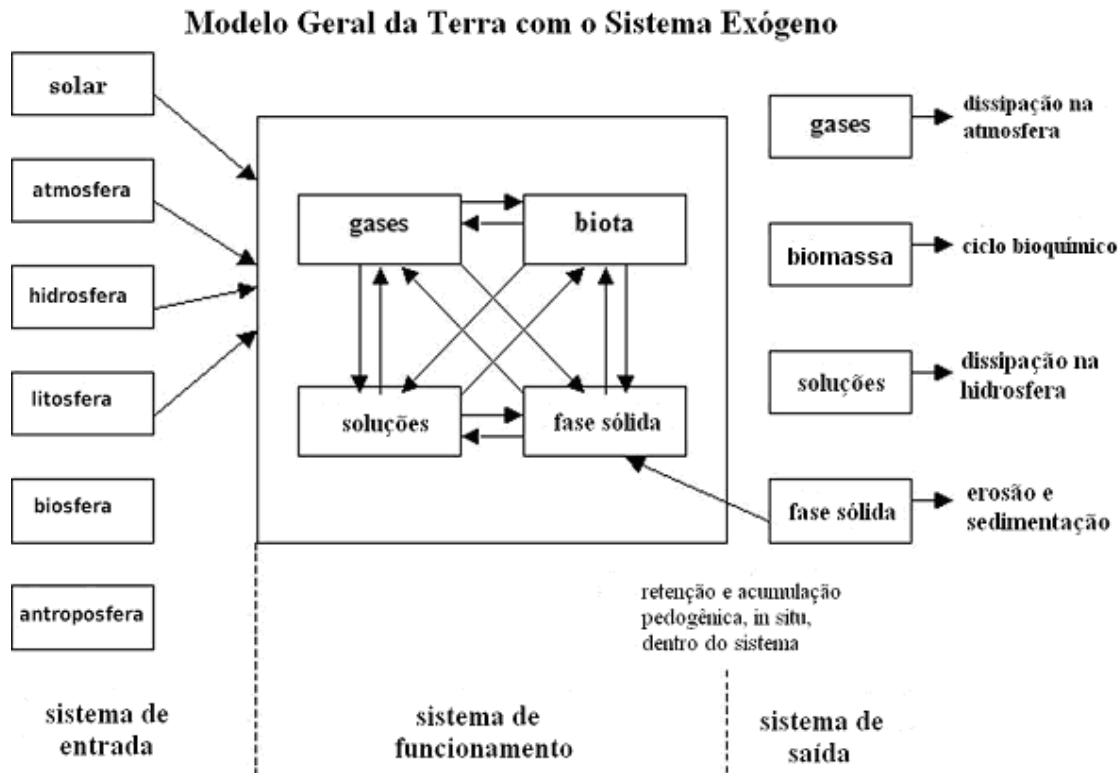


Figura 2: Modelo geral da terra com o sistema multifásico Bio-Abiótico
(TARGULIAN E KRASILNIKOV, 2007)

3.1.2.1. Umidade

Tanto TRABANELLI *et al.* (1972) quanto BELMOKRE e MERIMAM (1999) concordam que a umidade é importante no estudo da corrosividade do solo, porque há uma relação inversa da umidade com a resistividade. Para solos mais úmidos, há um decréscimo da resistividade, criando condições para a corrente fluir em seu meio.

A relação da resistividade em função da umidade é apresentada na Figura 3, podendo ser vista a relação inversa entre esses dois parâmetros.

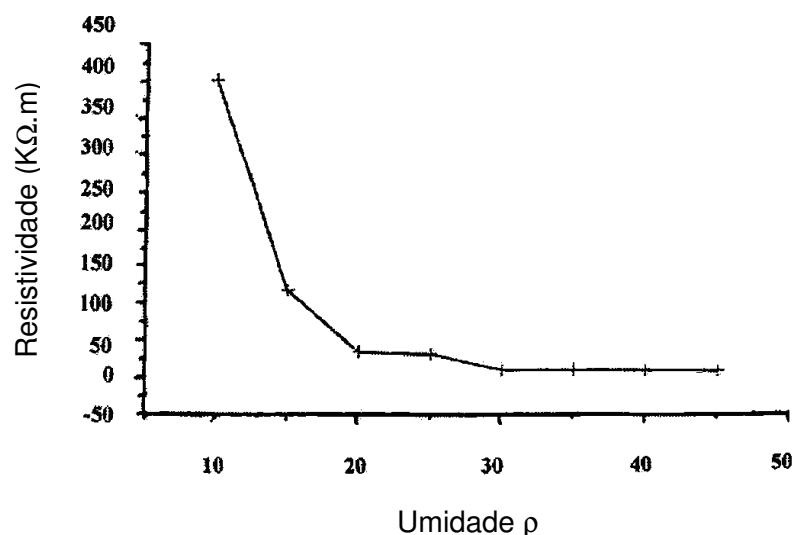


Figura 3: Medidas da resistividade do solo em função da umidade
(BELMOKRE E MERIMAM, 1999)

A umidade relativa do ar também é um fator importante a ser considerado. Caso esta seja elevada, haverá uma menor possibilidade de evaporação da água que está presente no solo.

A umidade é um fator importante para a consistência do solo, conforme cita ZIMBACK (2003) em seu estudo que diz respeito ao comportamento do solo a diferentes teores de umidade. Assim, considera-se o comportamento do solo quando seco, úmido ou molhado. Quando seco, o solo apresenta dureza elevada; quando úmido, apresenta a da friabilidade elevada; e, quando molhado, as de plasticidade e da pegajosidade. Estas propriedades são muito importantes quando se considera o trabalho mecânico do solo, visto que ao se arar ou se gradear um solo duro (seco) ou plástico e pegajoso (molhado) teremos sérios prejuízos ao plantio na utilização do solo quando comparado ao trabalho efetuado quando o solo está friável (úmido).

3.1.2.2. Condições Microbiológicas

Microorganismos como algas, fungos ou bactérias, que formam grandes colônias, criam uma região de concentração de oxigênio entre as colônias que se fixam sobre o metal. A corrosão ocorre simplesmente porque se forma uma célula de aeração diferencial. A bactéria fixa-se firmemente na superfície do metal por uma massa de polissacarídeo (ROBINSON, 1993).

DE BERRY *et al.* (1991) relatam que, em 1990 a Radian Corporation iniciou testes eletroquímicos para definir o papel dos microorganismos na corrosão externa de tubulações pintadas e protegidas catodicamente. Em um potencial mais negativo, observou-se um maior percentual de população microbiana de bactéria redutora de sulfato (BRS), e como consequência, um aumento da evolução de hidrogênio. Um estudo feito pela Universidade Johns Hopkins indica que ligas metálicas que mantinham um potencial de -1,2V (Cu/CuSO₄) apresentavam maior crescimento de bactérias na superfície do que amostras mantidas à potencial -0,85V ou menor.

3.1.2.3. Potencial Redox

Esse parâmetro indica a “proporção” entre as substâncias oxidantes e redutoras presentes no solo. A medição do potencial redox permite uma avaliação quantitativa da tendência do sistema ser um mais oxidante ou mais redutor. Sua medida consiste na determinação do potencial de um eletrodo de platina, usando como referência um eletrodo de calomelano saturado (MAGALHÃES *et al.*, 1992).

O cálculo do potencial redox (E_h) é feito através da expressão

$$E_h = E + 0,250 + 0,06 (\text{pH} - 7,0) \quad (1)$$

Onde: E_h – potencial redox no pH 7,0 (escala-padrão de hidrogênio) em (V); E – potencial medido em eletrodo de platina contra o calomelano (em V) e pH – medido em campo.

O potencial pode mudar sob a influência do pH ou na presença de íons complexantes. Diante disso, se faz necessário monitorar as variações nos E_h com o pH ($E_0 = f(\text{pH})$). Com isto, é importante salientar que o E_h , quando diminui em cerca de 59,1 mV, o pH sofre aumento de uma unidade.

A medida do potencial oxidação-redução é considerada de grande importância segundo ROBINSON (1993) para se tentar identificar as condições do solo que podem suportar as bactérias anaeróbias, tais como as bactérias redutoras do sulfato. Pode-se, então, ter a estimativa para uma quantidade de agentes redutores presentes numa amostra de solo.

3.1.2.4. Resistividade

Um dos critérios simples para avaliação da corrosividade do solo é dado pela sua resistividade, a qual depende da natureza e da quantidade de sais dissolvidos no solo, sendo também afetada pela umidade, pela temperatura, pela compactação do solo e pela presença de materiais inertes como rocha e cascalho (DE BERRY *et al.*, 1991).

Projetos de proteção catódica são geralmente baseados na resistividade do solo para determinar a corrente necessária a ser impressa pelos retificadores. Os resultados obtidos por PONCIANO e BUENO (2003) mostram que a variação da resistividade do solo ocorre em pequenas distâncias e com variações de grandes magnitudes. Alguns outros estudos confirmam estes dados (ROMANOFF, 1957 e SERRA, 2007).

A determinação da resistividade tem sido largamente utilizada para se indicar a tendência de um solo a promover a corrosão em estruturas de metal. Quando uma tubulação atravessa solos com diferentes resistividades haverá a formação de célula de corrosão entre as áreas de alta e baixa resistividade. A parte da tubulação localizada na área de baixa resistividade torna-se anódica em relação à seção da tubulação enterrada na área de mais alta resistividade. A variação de resistividade ao longo de um trecho é tão importante quanto o seu valor absoluto (ROBINSON, 1993). A relação da resistividade com a corrosividade do solo é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2: Relação entre a corrosividade do solo e a resistividade (ROBINSON, 1993)

Corrosividade do Solo	Resistividade (Ω.cm)
Severamente corrosivo	0 a 500
Muito corrosivo	500 a 1000
Corrosivo	1000 a 3000
Moderadamente corrosivo	3000 a 10000
Levemente corrosivo	10000 a 25000
Pouco corrosivo	Acima de 25000

3.1.2.5. Sais Solúveis

A expressão "sais solúveis" abrange um grande número de cátions como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} e ânions Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} presentes no solo sob forma dissolvida em solução de solo ou de forma cristalinizada. Quando presentes em quantidades suficientes no solo, estes sistemas pertencem aos chamados grupos de solos salinos halomorfos, salisolos ou solos salínicos, dependendo do sistema de classificação utilizado (INRA, 1995). Para além destes principais ânions, os nitratos, boratos ou arsênicos também são encontrados em alguns sistemas, por vezes, em proporções elevadas.

Em estudos feitos por FERREIRA (2005), um grande número de cátions e ânions foi encontrado em solos coletados da Região de Araxá (Minas Gerais – Brasil) e de solos do Continente Antártico, próximos à estação Comandante Ferraz da Marinha do Brasil. Além do grande número de sais solúveis, também foram encontradas variações em suas concentrações, o que mostra a heterogeneidade de um solo. Porém, a partir deste estudo foi possível observar que alguns íons estão presentes em concentrações baixas, podendo ser desconsiderados para composição de um solo sintético, sendo de maior valia a preparação de solução com os íons que sejam mais comuns.

Dos sais presentes em um solo, os que são mais solúveis e mais comuns de serem encontrados são a halita ou cloreto de sódio - NaCl , a silvinita ou cloreto de potássio - KCl , sulfato de sódio – Na_2SO_4 (thenardita), sulfatos de potássio e magnésio – K_2SO_4 e MgSO_4 (blondita) de forma hidratada (LOYER, 1991).

Terrenos sob irrigação também freqüentemente exibem características salinas (salinidade secundária ou antrópica) que podem ser induzidas pela fertilização, pela baixa qualidade da água utilizada ou pelas más práticas agrícolas, particularmente, na ausência de drenagem (BOUTEYRE E LOYER 1995; QADIR *et al.*, 2001). Regiões eruptivas de petróleo ou marinhas podem ser uma das fontes de salinidade do meio, assim como do formado por sedimentos, estando, principalmente sob a forma cristalina.

Os sais solúveis são importantes para a compreensão e a avaliação do estudo de tubulações enterradas que sofrem o fenômeno de corrosão. TRABANELLI *et al.* (1972) considera teores de cloreto, sulfato e sulfeto como sendo os mais importantes.

Segundo ROBINSON (1993), os íons cloreto têm grande poder de alterar a corrosividade do solo devido ao seu pequeno tamanho, sendo muito importante a determinação de sua concentração. Assim, como no estudo de corrosão em regiões salinas, este íon, mesmo em pequenas concentrações, pode causar ativação do processo de corrosão, afirmativa esta que foi confirmada por FERREIRA *et al.* (2005) em seus estudos.

Outro íon citado de grande importância é o sulfato. A presença destes íons é freqüentemente associada a altas concentrações de materiais orgânicos. Por outro lado, ambientes contendo bactérias redutoras de sulfato favorecem a redução do íon sulfato a sulfeto. Este íon é encontrado em solos anaeróbicos, podendo contribuir para um severo estado de corrosividade (ROBINSON, 1993).

3.1.2.6. pH

Para testar a acidez e pH do solo “*in situ*” é necessário utilizar a Norma ASTM G51 (1995) que define métodos, testes e equipamentos para se medir o pH. As condições assumidas pela Norma ASTM G51 não se verificam na prática porque, quando se retira uma amostra do solo, esta sofre alterações que certamente influenciarão as suas condições físicas, podendo implicar em que os parâmetros analíticos determinados não representem os valores reais.

O pH caracteriza o ambiente físico de um solo, sendo este o resultado da presença de H^+ que sofre a influência dos diferentes componentes do meio. Levando-se em consideração a heterogeneidade deste meio, alguns fatores podem ser considerados e serão visto a seguir (PANSU E GAUTHEYROU, 2006):

- Uma grande quantidade de ácidos orgânicos ou inorgânicos, assim como as bases solúveis, tem influência direta na variação do pH;
- Sais de características ácidas ou básicas podem influenciar no valor do pH, mesmo que de forma moderada;
- Sais neutros, ou solos com sais complexos, mas com baixa presença de carbonato de cálcio, levam a um pH próximo do neutro;

- Elementos como alumínio e ferro favorecem a acidez do solo devido à hidrólise ácida de seus cátions, ou a partir da formação de complexos;
- Em determinados solos, a presença de carbonato de magnésio resulta em altos valores de pH, ou seja, pH em torno de 9. Sais sódicos carbonatados resultam em valores mais altos de pH, podendo exceder à 10;
- Mistura de sais sulfatados resultantes da oxidação de ácido sulfídrico de mangues (solos ácidos sulfatados) altera os valores de pH;
- Na presença de carbonato de cálcio, em um sistema aberto com pressão atmosférica parcial de CO_2 , o equilíbrio é estabelecido em torno de pH 8,4 em suspensão de solo; a pressão de CO_2 pode atingir valores mais elevados, especialmente em horizontes profundos, o que afeta significativamente o equilíbrio do pH.

No solo, o sistema é geralmente mais dependente da pressão e do CO_2 sobre os elementos envolvidos em troca iônica (íons H^+ , íons metálicos). A variação de pH também é favorecida pela formação de tampões a partir de trocas constantes entre o solo e a sua solução. No entanto, é essencial considerar o pH a partir de uma medição dinâmica causada por diferentes equilíbrios que podem ser estabelecidos em diversos momentos, influenciada por fatores internos e externos ao meio.

Algumas observações sobre os aspectos ambientais no solo podem enfatizar diversos conceitos relativos ao pH:

- A acidez ou alcalinidade real é expressa pela concentração de prótons dissociados na solução do solo.
- Acidez resultante de prótons fixados por troca iônica e susceptível de se mover depois da troca com sais neutros (ex. KCl).
- A acidez potencial é expressa pela acidez (medido em condições de saturação) de sulfetos (solos ácidos sulfatados) ou, em geral após deslocamento de todas as funções do solo ácido por hidrólise.
- Ao tamponamento que limita as variações do pH pela contínua troca entre o solo e a sua solução, fator determinante do grau de diluição e da qualidade da troca complexa

(tipo de argila e taxa de saturação). De um ponto de vista agrônomo, o pH é inicialmente um indicador do estado de fertilidade do solo. Para uma escolha eficiente de produtos químicos a serem utilizados se faz necessária a determinação correta do valor do pH.

A melhor faixa de solubilidade dos sais está entre pH 5,5 e 6,5. Abaixo de pH 5,5, alguns elementos podem ser tóxicos (por exemplo, alumínio ou manganês livres). Outros elementos podem não estar livres (por exemplo, fósforo), ou podem, por vezes, ser fixados na fase sólida. Acima de 6,5, outros elementos podem não estar disponíveis (por exemplo, oligoelementos). O conhecimento do pH do solo também torna possível a escolha de culturas, por exemplo, de plantas como o chá ou café, ou plantas com células neutrofílicas (PANSU E GAUTHEYROU, 2006).

Finalmente, o pH fornece informações úteis que permitem a escolha de ação corretiva que pode variar de acordo com as características do solo, tendo como exemplo os seguintes meios:

- Com um fertilizante que seja acidificante (por exemplo, sais de amônia), neutralizante ou alcalinizante (por exemplo, salitre, amoníaco);
- Adubo ou a alteração para aumentar ou diminuir o pH e melhorar a fertilidade de solos cultivados (por exemplo, calcário);
- Adição de sais que favoreçam a hidrólise ou a precipitação no meio.

Para pedólogos franceses, baseado na referência INRA (1995), a classificação do solo em ácido e básico, de acordo com as faixas propostas, é apresentada na Tabela 3, a seguir:

Tabela 3: Classificação de acidez e basicidade de solos de acordo com uma faixa de pH proposta por pedólogos franceses (INRA, 1995)

pH	Classificação
Inferior a 3,5	Hiperácido
3,5 – 5,0	Muito Ácido
5,0 – 6,5	Ácido
6,5 – 7,5	Neutro
7,5 – 8,7	Básico
Superior a 8,7	Muito Básico

Segundo PANSU e GAUTHEYROU (2006), solos com pH extremo são fortemente influenciados por sais, resultando em solos muito ácidos, os sulfatados, ou solos altamente alcalinos, os carbonatados. No entanto, convém ter em mente que "o pH do solo", segundo critérios definidos pelos cientistas do solo, representa apenas o pH de uma solução em equilíbrio com o mesmo.

Uma faixa extrema de pH para a maioria dos solos minerais e faixas comumente encontradas em solos de regiões úmidas e áridas é apresentada por FIGUEIREDO (1989) na Figura 4. Por este esquema é possível observar que os solos podem ter variações significativas em seu pH, devido aos tipos de minerais que os compõem. Com o aumento na concentração de gases como CO₂ na atmosfera, leva-se a crer que haverá uma maior ocorrência de solos ácidos, tanto pela ação da chuva ácida, quanto pela absorção desses gases diretamente pelo solo.

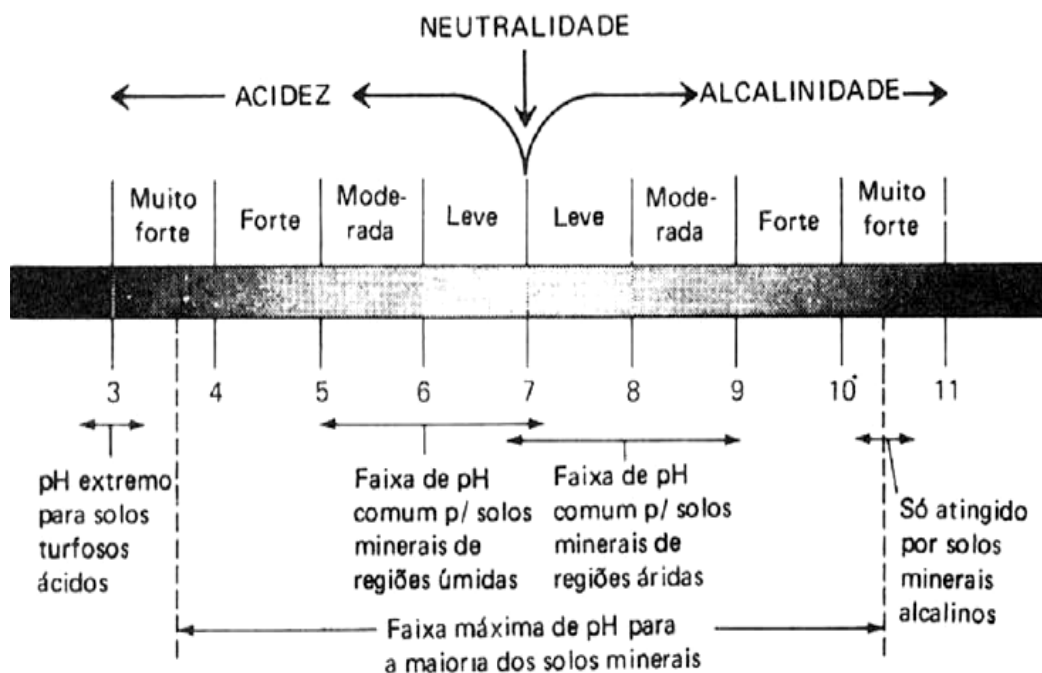


Figura 4: Faixa extrema de pH para a maioria dos solos minerais e faixas comumente encontradas em solos de regiões úmidas e áridas (FIGUEIREDO, 1989)

ROBINSON (1993) analisou a influência do pH do solo, verificando que raramente o pH de um solo é inferior a 5 ou está acima de 8. Solos com pH igual a 5 contribuem para severa corrosão do material enterrado. Estes solos contêm plantas ácidas decompostas e árvores coníferas. Ainda complementa que solos com pH acima de 8 podem conter altas concentrações de sais dissolvidos resultando em uma baixa resistividade, sendo estes solos conhecidos como solos alcalinos que apresentam altas concentrações de sódio e potássio. O solo calcário apresenta altas concentrações de magnésio e de cálcio. Solos com pH entre 6 e 7,5, ou seja, próximo do neutro, são mais comuns. Estes solos suportam a presença de bactérias redutoras de sulfato quando na ausência do oxigênio.

O ciclo dos nutrientes do solo é afetado diretamente pela acidez e esta tem alguns outros aspectos ambientais importantes a serem levados em consideração, como por exemplo, as fontes de acidez são as seguintes (ULRICH, 1991):

- Remoção de cátions por precipitação, quando estão em excesso, devido à ação da evaporação/transpiração ou lixiviação de cálcio e magnésio;

- Liberação de íons de hidrogênio, devido à decomposição de compostos orgânicos presentes no meio, para troca de cátions básicos com íons hidrogênio nas raízes, levando à formação de ácido a partir de fertilizantes;
- Reação de hidrogênio com íons da argila: o íon hidrogênio provoca uma desagregação nas partículas de argila, liberando substâncias tóxicas como o alumínio.

De acordo com estudos feitos por SEVINK *et al.* (1998), a acidez do solo é geralmente caracterizada pelo pH de sua solução. As formas da acidez do solo são as seguintes:

- Acidez ativa: refere-se apenas à presença de H^+ (não por Al^{3+} na solução do solo).
- Acidez trocável: inclui Al^{3+} trocáveis, bem como troca de H^+ . Normalmente existe uma pequena quantidade em solos minerais ácidos, mas é mais abundante nos solos orgânicos. Ela pode ser extraída com uma solução salina neutra não tamponada, com os seguintes sais KCl, $CaCl_2$, ou NaCl.
- Acidez residual: este é composto de ácidos fracos que não podem ser substituídos por solução salina tamponada neutra e H^+ .

Descritos por PARKINS *et al.* (1994), solos de pH acima de 8 contêm carbonato e bicarbonato (CO_3^{2-} e o HCO_3^- respectivamente).

Muitos são os problemas em solos alcalinos, alguns deles podem ser vistos a seguir, segundo descritos por CARROW *et al.* (2002):

1. A presença elevada de elementos como cálcio e magnésio tornam ausente a presença de elementos como fósforo, principalmente com abundância de sais como $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$, dentre outros.

2. Solos alcalinos apresentam deficiência de ferro, manganês, principalmente em solos arenosos. Com o aumento do pH, estes elementos têm seu estado de oxidação aumentado, favorecendo a formação de compostos como óxidos e hidróxidos específicos.

3. A deposição de calcita (CaCO_3) e magnesita (MgCO_3), especialmente em solos arenosos, pode limitar potencialmente a infiltração de água neste meio. Entretanto, isto ocorrerá preferencialmente em regiões áridas.

4. Alguns pesticidas são menos eficientes em pH alcalino.

Como pôde ser visto, fatores como a presença de sais solúveis, a umidade, a resistividade e a variação do pH são critérios de extrema importância para análise da corrosividade de um solo. Para tanto, estes fatores podem ser tratados em conjunto, levando a uma melhor classificação quanto à ação corrosiva deste meio.

Disponível em literatura e proposto por Steinrath em TRABANELLI *et al.* (1972) há o método mais completo para avaliar a corrosividade do solo, onde se atribui índices parciais para cada parâmetro físico-químico que influenciaria esta corrosividade. Um somatório dos índices é feito com o intuito de se definir a agressividade total do solo estudado. Os parâmetros físico-químicos e seus respectivos índices parciais são apresentados na Tabela 4. O Índice total da agressividade do solo, segundo Steinrath, é apresentado na Tabela 5.

Tabela 4: Parâmetros segundo Steinrath para se avaliar a corrosividade do solo (TRABANELLI *et al.*, 1972)

Parâmetros do Solo	Índice Parcial	Parâmetros do Solo	Índice Parcial
Resistividade		Cloreto	
(ohm.cm)		(mg/kg)	
> 12000	0	< 100	0
12000 a 5000	-2	100 a 1000	-1
5000 a 2000	-1	> 1000	-4
< 2000	-4		
Potencial Redox		Sulfeto	
(mV/eph)		(mg/kg)	
< 400	+2	Ausente	0
400 a 200	0	< 0,5	-2
200 a 0	-2	> 0,5	-4
0	-4		
pH		Sulfato	
		(mg/kg)	
> 5	0	< 200	0
< 5	-1	200 a 300	-1
		> 300	-2
Umidade (%)			
< 20	0		
> 20	-1		

Tabela 5: Índice total da agressividade do solo segundo Steinrath (TRABANELLI *et al.*, 1972)

Classificação do Solo	Índice Total de Agressividade
Sem agressividade	0
Pouca agressividade	-1 à -8
Média agressividade	-8 à -10
Alta agressividade	< -10

O método proposto por Steinrath é interessante, pois engloba vários fatores físico-químicos importantes em um processo corrosivo, não necessitando de muito tempo para sua determinação. Possibilita definir graus de correlação entre a agressividade específica do solo e a corrosividade em relação ao aço, identificando os pontos críticos nos seguimentos monitorados.

Para o autor, torna-se claro, embora não explicita a presença de Bactéria Redutora de Sulfato (BRS) como um dos fatores que pretendeu avaliar a influência no processo corrosivo em função da estrutura de pesos relativos aos parâmetros de potencial redox, concentração de sulfato e concentração de sulfeto. Em função dessa premissa, da observação de bons índices de correlação entre medidas de potencial redox em campo, concentração de BRS, em solos preponderantemente alagados (lamas), e da dificuldade de se realizar medidas em determinadas situações, foi criado o critério de Steinrath modificado (BAPTISTA e MAGALHÃES, 2002) utilizando a concentração de BRS (NMP/g) em lugar de determinação do potencial redox (mV/eph).

3.1.3. Calcificação

A calcificação é o processo através do qual o carbonato de cálcio e/ou magnésio é formado no solo. Estes sais acumulam-se na subsuperfície dos horizontes dos solos, em regiões de baixa umidade, semi-áridas ou áridas. A este acúmulo dá-se o nome de *cimentação*. Com isso, ocorrerá uma impermeabilidade do solo aonde, efetivamente, aumentará a concentração de sólidos em suspensão, favorecendo a redução da permeação de gases e limitando a penetração de raízes de plantas (BOETTINGER, 2006).

A presença e ausência de sais de carbonato são importantes na análise da composição do solo. Fatores como umidade, pH do meio e concentração destes sais são importantes para a preparação das soluções sintéticas que possam simular este meio. Os sais de carbonato mais comum encontrados em solo são:

1. Calcita, CaCO_3
2. Magnesita, MgCO_3
3. Dolomita, $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$

Segundo CARROW *et al.* (2002) algumas características de solos com carbonato são apresentados em seus estudos:

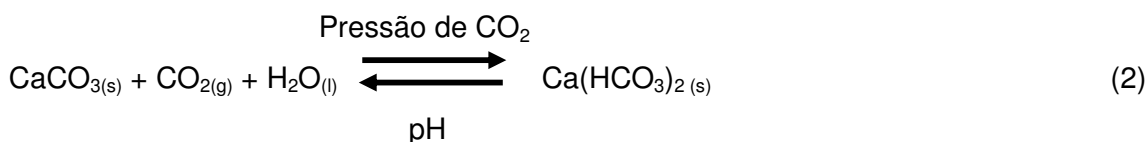
- Solos que apresentam sais de carbonato são chamados de calcários, sendo estes grandes responsáveis pela variação no pH no meio, tanto na sua formação, quanto na sua dissolução. Estes solos apresentam elevados teores de CaCO_3 e MgCO_3 . O CaCO_3 , podendo surgir naturalmente, sendo depositado a partir de água ou resultante de conchas do mar que foram depositadas ao longo dos anos e misturadas ao solo. Esta categoria inclui areias calcárias formadas por diversos meios. Solos calcários são mais susceptíveis a apresentar diversos problemas nutricionais, especialmente na deficiência de fósforo e ferro. Estes solos são muito comuns em climas áridos.

- Caliche é um solo calcário de superfície ou numa zona próxima a ela. Pode ser fortemente cimentada por CaCO_3 e/ou MgCO_3 que foram precipitados a partir da solução do solo, geralmente como um resultado da água de irrigação que apresenta alto teor de carbonato. Um solo caliche recém-formado normalmente contém uma baixa percentagem de CaCO_3 e/ou MgCO_3 .

- Solo cálcico é um solo calcário com horizonte maior do que 15 cm de profundidade, apresentando um teor de carbonato 15% maior do que a caliche. Logo, este tipo de solo, apresenta um alto teor de CaCO_3 e/ou MgCO_3 .

- Solo gípsico apresenta teores de CaSO_4 e MgSO_4 maiores do que 5% em relação ao caliche. Se a cimentação for eficiente, a percolação da água pode ser inibida.

Para o PANSU e GAUTHEYROU (2006), a desagregação de carbonato da rocha mãe leva à progressiva eliminação de Ca^{2+} e Mg^{2+} , variando também de acordo com o processo de formação dos carbonatos nos solos como formas de areias, siltes e crostas. Solos altamente porosos, com cerca de um micron de tamanho de poro, resultam do enriquecimento de areias finas e de siltes em contato com a água carregada de CO_2 . Solos do tipo giz e marga também apresentam certa porcentagem de carbonato (solo essencialmente de argila misturada com carbonato de cálcio, altamente valorizado como um condicionamento ou adubo). Menos porosos são os solos de areia e cascalho que apresentam partículas mais grosseiras da compactação do calcário. Desagregação por plantas e microrganismos também podem favorecer a formação de carbonatos, além de processos bioquímicos sob a combinação de raízes e de ácidos orgânicos. Concentrações e precipitações de carbonatos podem ser observadas nas proximidades das raízes e até mesmo dentro delas, mesmo em climas não muito úmidos. Quando carbonato de cálcio é abundante, especialmente na forma de partículas muito finas, a sua superfície reativa é extensa, induzindo particularmente a uma elevada reatividade. Carbonato de cálcio pode combinar com a fase orgânica e modificar processos de deterioração. Solos resultantes de giz ou marga calcário, em especial, podem causar a saturação do solo com íons Ca^{2+} , de acordo com a reação:



3.1.3.1. Componentes da Calcificação

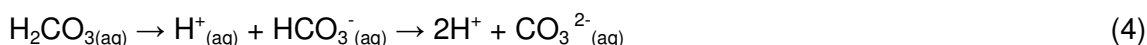
Segundo BOETTINGER (2006), para que ocorra a calcificação no solo, fontes de carbonato de cálcio e/ou magnésio devem existir, ou de íons que precipitam para formar os sais insolúveis. O cálcio e o magnésio são os cátions necessários; o bicarbonato e os carbonatos são os ânions necessários.

A fonte mais direta de carbonato para a calcificação é o solo calcário, oriundo de materiais parentais que já contenham os carbonatos. Exemplos incluem calcário, arenitos e sedimentos não consolidados de rochas calcárias. Entretanto, a calcificação pode ocorrer em solos que não contenham materiais parentais calcários. Para ambientes áridos e semi-áridos, a fonte de carbonato vem da deposição eólica de sedimentos calcários finamente divididos sobre a superfície (REHEIS *et al.*, 1995).

O gás carbônico é outra fonte de bicarbonato e carbonatos em solos. Este gás possui uma pressão parcial mais elevada no solo do que na atmosfera devido à respiração das raízes e plantas, além de microorganismos heterotróficos. Este gás dissolve-se em água, formando o ácido carbônico como visto na Equação 3.



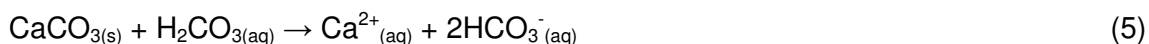
O ácido carbônico é um ácido fraco que se dissocia para formar o bicarbonato, que por sua vez se dissocia fracamente para formar carbonato:



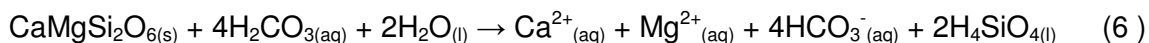
A presença dessas espécies em solo é dependente do pH. Bicarbonato é a espécie predominante em soluções da maioria dos solos, enquanto o ácido carbônico predomina em solos extremamente ácidos e os carbonatos em solos extremamente alcalinos.

3.1.3.2. Mecanismos da Calcificação

De acordo com estudos apresentados por LAL (2006), a calcificação pode ocorrer segundo alguns passos. O primeiro passo na calcificação é a degradação química dos minerais em horizontes superiores, em solos que contenham materiais parentais calcários que recebam depósitos calcários eólicos. O carbonato de cálcio pode dissolver-se, alguns autores chamam este processo de “descalcificação”. A dissolução do CaCO_3 é acelerada pela presença de ácidos fracos em soluções de solo, porque o CaCO_3 se associa prontamente com o H^+ para formar o bicarbonato. O ácido carbônico é o solvente para dissolver o CaCO_3 em sistemas naturais (Equação 5).

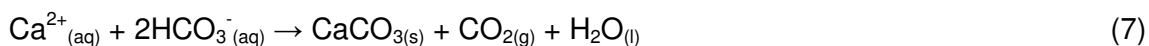


O ácido carbônico também acelera a dissolução de minerais silicatos primários em solos e em outros sistemas naturais. Por exemplo, a diopisita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) pode sofrer o mesmo processo pelo ácido carbônico em soluções de solo para produzir Ca^{2+} , Mg^{2+} , bicarbonato e ácido silícico, o que pode ser visto na Equação 6.



A segunda etapa da calcificação envolve a movimentação de íons cálcio, magnésio e bicarbonato em solução pelos horizontes do solo, onde as condições permitem a precipitação química do carbonato. Devido à precipitação atmosférica ser limitada em climas áridos e semi-áridos, produtos oriundos da dissolução mineral não são efetivamente liberados do solo. Íons cálcio, magnésio e bicarbonato movem-se para baixo juntamente com a solução percolante para os horizontes mais profundos. Porém, as propriedades e processos do solo afetam a magnitude e direção do fluxo de água (saturada ou insaturada), tendo ainda a influência onde o carbonato irá precipitar e acumular. Alternativamente, a solução de solo pode subir à superfície em climas áridos, semi-áridos, ou sazonalmente secos, em resposta ao gradiente potencial vindo da abundância de água no subsolo e à evaporação da água de solos.

A terceira etapa na calcificação envolve a precipitação química de carbonato de cálcio, esta etapa é definida por alguns autores como *processo de calcificação*, que se explicita na Equação 7.



A retirada de água aumenta diretamente a concentração de Ca/Mg e bicarbonato em solo, causando a precipitação destes carbonatos. O decaimento da pressão parcial de CO₂ irá aumentar a precipitação dos carbonatos, no caso da penetração da solução em climas áridos e semi-áridos, em horizontes mais profundos. Horizontes mais profundos são geralmente mais secos e possuem pressões parciais de CO₂ mais baixas devido à redução da atividade biológica. Estas condições por si só podem favorecer a precipitação dos carbonatos. Porém, a remoção de água por raízes e plantas através da respiração diretamente causam a precipitação dos sais de carbonato. Outro fator a ser considerado é a evapotranspiração de água que também causa a precipitação destes sais em solos onde as soluções movem-se para cima, em direção ao interior de horizontes mais secos que possuem maior concentração de raízes de plantas (BOETTINGER, 2006).

Microorganismos do solo exercem um papel importante na precipitação de carbonato de cálcio pedogenético (o processo pedogenético descreve o processo de formação e ou evolução do solo). Horizontes ricos em cálcio são formados pela excreção deste elemento por algumas bactérias e fungos. Se o solo é suficientemente alcalino e úmido, o CO₂ é liberado por microorganismos heterotróficos e plantas para formar bicarbonato. O íon Ca²⁺ excretado se combina com o bicarbonato em solução para precipitar carbonato de cálcio no meio em que ocorrerão estas reações. A precipitação contínua de carbonatos insolúveis em intervalos de profundidade por centenas, ou milhares de anos, resulta no acúmulo deste sal. A forma mineralógica de carbonato de cálcio pedogenético é quase que exclusivamente calcita, incluindo aquela que é precipitada por micróbios (REHEIS *et al.*, 1995).

3.1.3.3. Características da Calcificação

A morfologia dos sais de carbonato é variada. Carbonatos podem ser disseminados ou finamente dispersos, através da matriz do solo, de forma que sua detecção visual não seja perceptível. Os carbonatos podem ser segregados em espécies morfológicamente visíveis na forma de filamentos e nódulos irregulares. Pode ocorrer como revestimentos em grãos de areia ou fragmentos de rocha (BOETTINGER, 2006).

Em solos sem cascalho, que possuem poros menores e um volume total de poros maiores, o carbonato de cálcio é primeiramente disseminado e então aparece como filamentos e revestimentos em grãos de areia. Nódulos de carbonato se formam e aumentam em abundância e tamanho com o tempo. O solo, entre os nódulos, eventualmente é preenchido com o carbonato insolúvel e efetivamente liga e cimenta o horizonte. Neste estágio, em ambos os solos (com e sem cascalho), o movimento da solução permeando para regiões abaixo é restrito e o carbonato se acumula nas partes superiores dos horizontes ligados, formando uma camada laminada e forte (RABENHORST *et al.*, 1986).

O condicionamento do solo é chamado de **calagem**, que consiste em uma etapa do preparo do solo para cultivo agrícola na qual se aplica calcário com os objetivos de elevar os teores de cálcio e magnésio, neutralizar o alumínio trivalente (elemento tóxico para as plantas) e corrigir o pH do solo, para um desenvolvimento satisfatório das culturas. A acidez do solo é um problema comum a quase todas as regiões brasileiras, e a tendência, se não for corrigida, é ampliar-se sobretudo nas regiões de solos arenosos sujeitos a altas precipitações e cultivos intensivos.

Alguns benefícios da calagem, citados por De MUNER *et al.* (2007), são apresentados a seguir:

- Elevação do pH do solo;
- Fornecimento de cálcio e magnésio como nutrientes;
- Diminuição ou eliminação dos efeitos tóxicos do alumínio, manganês e ferro, dentre outros.

A quantidade de calcário a ser aplicada ao solo deve ser em função de (De MUNER *et al.*, 2007) :

- Nível de acidez do solo;
- Tipo de cultura;
- Textura do solo (arenoso ou argiloso);

- Teor de cálcio e magnésio no solo;
- Qualidade do calcário.

A aplicação do calcário com uma relação Ca:Mg de 3:1, segundo De MUNER *et al.* (2007), é adequada para a maioria das culturas. Antes da aplicação deve ser feita a análise do solo para saber a quantidade e o tipo de calcário adequado. O calcário deve ser uniformemente distribuído sobre a superfície do solo, manualmente ou por meio de máquinas, e então incorporado com arado e grade até a profundidade de 20 cm. Uma super calagem é tão prejudicial quanto a acidez elevada porque provoca a precipitação de nutrientes do solo como zinco, ferro, cobre na forma de hidróxido.

A classificação dos calcários, segundo De Muner *et al.* (2007) é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Classificação dos calcários segundo De MUNER *et al.* (2007)

Calcário	% CaO	% MgO
calcítico	45 - 55	< 5
magnesiano	31 - 32	5 - 12
dolomítico	25 – 40	> 12

As formas de acúmulo de carbonato com o tempo são diferentes em solos de cascalho e sem cascalho. Em solos com cascalho, o carbonato primeiramente aparece como um revestimento fino e descontínuo sobre fragmentos de rocha, onde a água flui preferencialmente. Com o acúmulo durante o tempo, os revestimentos tornam-se contínuos, seguidos pelo preenchimento de carbonato nos interstícios dos fragmentos de rocha. Eventualmente, carbonato pode ligar os interstícios e efetivamente cimentar o solo, reduzindo o fluxo de água, gás e soluto através do horizonte (LAL, 2006).

3.1.3.4. Nódulos

Segundo o MANUAL TÉCNICO DE PEDOLOGIA (2007), os nódulos tratam-se de formações endurecidas ou pelo menos mais endurecidas que a matriz do solo, facilmente destacáveis desta, com formato e dimensões variadas e origem na maioria das vezes indefinida. Concreções distinguem-se dos nódulos pela organização interna. Concreções são camadas concêntricas facilmente perceptíveis. Nódulos carecem de uma organização interna.

A descrição deve incluir informações sobre quantidade, tamanho, dureza, forma, cor e natureza dos nódulos e concreções, usando os termos conceituados a seguir:

- **Quantidade:**

Muito pouco - menos que 5% do volume

Pouco - 5 a 15% do volume

Freqüente - 15 a 40% do volume

Dominante - mais que 40% do volume

- **Tamanho:**

Pequeno - menor que 1 cm de diâmetro

Grande - maior que 1 cm de diâmetro

- **Dureza:**

Macio - pode ser quebrado entre o polegar e o indicador

Duro - não pode ser quebrado entre os dedos

- **Natureza:**

Deve ser mencionada a natureza presumida do material do qual o nódulo ou a concreção é formado. Exemplo: concreções carbonáticas.

Um exemplo de nódulo de carbonato de cálcio formado pode ser visto na Figura 5. Este foi formado em Jaguarão – RS.



Figura 5: Nódulos de CaCO_3 em Jaguarão – RS
(Manual Técnico de Pedologia, 2007)

O perfil do solo com acúmulo de CaCO_3 no subsolo pode ser visto na Figura 6. Este solo foi formado em época seca e de clima semi-árido. O carbonato age como revestimento e filamentos em rochas e se difunde entre elas. O CaCO_3 é concentrado abaixo da descontinuidade entre texturas horizontais.

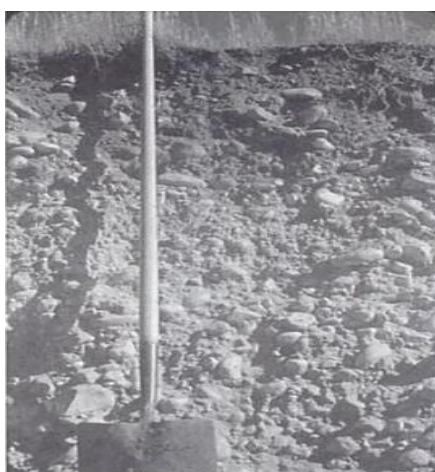


Figura 6: perfil do solo com CaCO_3 acumulado
no subsolo (LAL, 2006)

Para KIEHL (1979), os solos que têm o pH entre 5,8 e 7,5 tendem a ser livres de problemas do ponto de vista do crescimento de plantas. Abaixo do pH 5, poderá haver deficiência de elementos cálcio, magnésio, fósforo, molibdênio, boro, alumínio, manganês, zinco e outros metais pesados. Solos com o pH entre 8,0 e 8,5 podem indicar a presença de sais carbonato de cálcio e/ou magnésio e baixas disponibilidades dos elementos fósforo, manganês, zinco e cobre.

Os estudos feitos por NAGY e KÓNYA (2006) em amostras de solo de diferentes regiões da Hungria apresentaram diferentes variações nos valores de pH e de concentração de carbonato. Nos solos em que apresentavam pH mais básico é possível observar a presença de sais de carbonato. Todas as amostras de solo foram secadas ao ar e passadas através de uma peneira de 2 mm antes da análise. Os valores são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de pH e concentração de carbonato em solos (NAGY e KÓNYA, 2006)

Amostra	Tipo de solo	pH	Carbonato (%)
Agyagosszergény	Solo prado calcário	7,5	1,3
Ebes	Solo florestal marron com argila	6,6	-
Eger	Solo úmido	6,3	-
Gagyvendégi	Solo florestal marrom com argila	6,0	-
Hajdúböszörmény	Solo de prado	6,5	-
Homokszentgyörgy	Solo florestal marrom com argila	4,8	-
Jármi	Areia com humus	4,5	-
Jászladány	Solo prado argiloso	7,5	2,2
Karcag	Prado solonetz	6,7	-
Nagyhörcsök	Calcário chernozem	7,9	12,3
Órbottyán	Solo calcário arenoso	7,7	3,3
Ragály	Solo florestal ácido marrom com argila	4,3	-
Aranyosapáti	Solo argiloso	8,4	5,0
Záhony	Solo arenoso	8,0	-
Dombrád	Solo argiloso	8,4	-
Tiszabercel	Solo argiloso	7,7	1,0
Tiszaeszlár	Solo argiloso	8,7	1,0
Tiszalök	Solo arenoso	9,0	2,0
Tiszavasvári	Solo argiloso	8,7	11,0

A ocorrência de cimentação é responsável pela existência de vários horizontes endurecidos denominados genericamente horizontes pães (duripã, petroplintita, etc.) (MANUAL TÉCNICO DE PEDOLOGIA, 2007). O grau de cimentação detectado deve ser descrito conforme segue:

- **Fracamente cimentado** - a massa cimentada é quebradiça, podendo ser quebrada com as mãos;
- **Fortemente cimentado** - a massa cimentada é menos quebradiça, não sendo possível sua quebra nas mãos, mas pode ser quebrada facilmente à martelo;
- **Extremamente cimentado** - a massa cimentada não é quebradiça, não enfraquece sob prolongado umedecimento e apresenta uma dureza tão elevada que para quebrá-la é necessário um golpe vigoroso com o martelo.

A cimentação pode se dar tanto de forma contínua quanto descontínua no horizonte ou camada do solo. O registro do grau de cimentação deve preferencialmente ser feito junto à descrição da consistência de cada horizonte ou camada. Exemplo: material fortemente cimentado, muito duro, muito firme, plástico e pegajoso.

De acordo com o PANSU e GAUTHEYROU (2006), os carbonatos são abundantes na biosfera terrestre e compreendem um grupo dos minerais com mais de 130 espécies, sendo que as principais formas são as seguintes:

- Na presença de Ca^{+2} (CaCO_3 , calcita, assim como aragonita, vaterita e algumas formas poliméricas raras).
- Na presença de Mg^{2+} (MgCO_3 , magnesita, lansfordita e forma substituída $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, a dolomita).
- Na presença de Na^+ (Na_2CO_3 , por exemplo, natron, termonatrita).
- Na presença de Fe^{2+} (FeCO_3 , siderita e de formas substituídas como a ankerita (Fe-Ca-Mg-Mn)).

Muitos compostos de carbonato são formados por dois ou três elementos metálicos em sua composição. PANSU e GAUTHEYROU (2006) comentam que, segundo CHAMAYOU e LEGROS (1990), os carbonatos foram formados durante várias épocas geológicas sob a ação de fatores físicos, químicos e bioquímicos, particularmente durante a transição do período jurássico ao cretáceo.

Segundo WILMOTT e JACK (2000), os carbonatos, mesmo em pequenos volumes de calcário, dolomita, ou magnesita vão dissolver-se no solo ao longo do tempo para saturar a solução do solo. O carbonato dissolvido será a solução-tampão no meio natural de pH alcalino. Exposição do aço à solução saturada de carbonato, alcalinamente induzida por reação eletroquímica de um sistema de proteção catódica efetivo, formará um precipitado branco e de dureza elevada (por exemplo, calcita, dolomita ou magnesita), sobre a superfície metálica. Esses sais fortemente aderentes formam uma camada protetora e impermeável sobre o aço, indicando simultaneamente, uma proteção catódica eficaz e a redução de corrosão do material.

Segundo estudos feitos por NETO *et al.* (2008), foi detectada uma importante correlação entre o teor de CaCO_3 e o pH, que pode ser observada na Figura 7. Observa-se que para um teor de carbonato acima de aproximadamente 7%, ocorre um aumento significativo de pH. Este sal foi observado nos sedimentos de manguezais de Icapuí-CE, podendo ter sua origem possivelmente relacionada com as características alcalinas do substrato do manguezal que propicia à precipitação de CaCO_3 através dos íons dissolvidos com maior abundância nas águas.

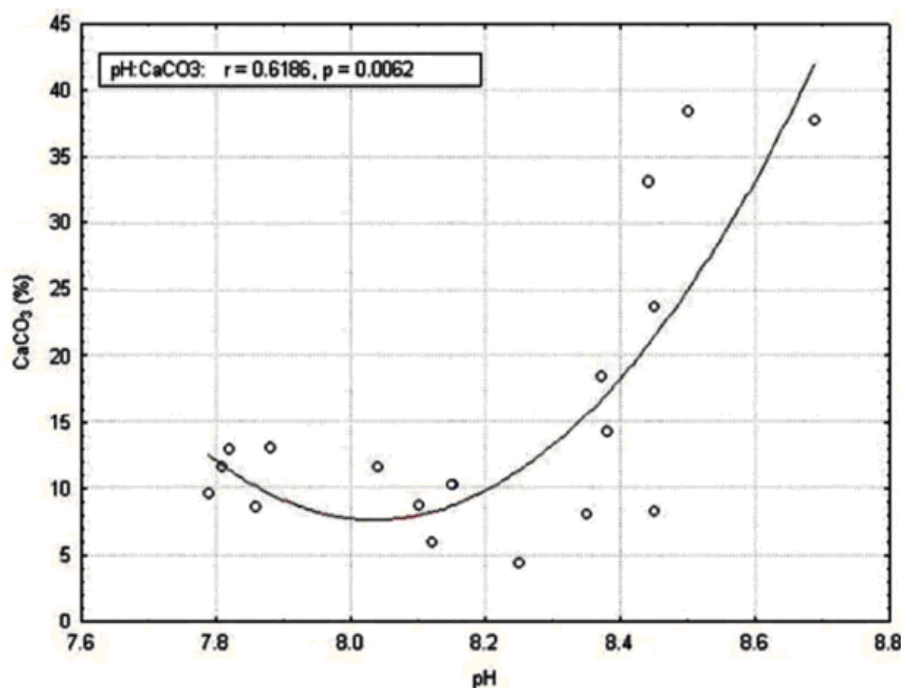


Figura 7: Correlação entre a porcentagem de CaCO₃ e o pH obtido dos sedimentos de manguezais de Icapuí – CE (NETO *et al.*, 2008)

Uma forma comum de controle do pH do solo é pela adição de sais de carbonato. Estudos feitos por diversos autores (ZIGLIO *et al.*, 1995 e KAWAZAKI *et al.*, 1999) descrevem que os materiais corretivos mais utilizados na neutralização da acidez dos solos são os calcários dolomítico (CaCO₃ + MgCO₃) e calcítico (CaCO₃).

Tendo o solo como ambiente de nosso estudo, é de suma importância que seja compreendido tanto em suas características físicas quanto químicas. Além disso, o conhecimento do revestimento e suas características são importantes para se obter informações mais seguras sobre a eficiência na proteção das estruturas enterradas, que têm em conjunto, normalmente, a utilização de revestimentos e de proteção catódica.

BACCHI (2004) comenta que o ambiente induz na tubulação e no revestimento vários tipos de tensões. Estudos devem ser realizados para definir a configuração correta da tubulação por inteiro, considerando a sua estrutura, o seu revestimento, as válvulas que a compõem e acessórios em geral, os reparos de todos os tipos, incluindo os do revestimento usado e a realização do sistema de proteção catódica.

São resumidas na Tabela 8 as tensões e as características que um revestimento teria em face delas, sem o comprometimento de sua eficiência.

Tabela 8: Tipos de tensão sofridos pelo revestimento aplicado em tubulações enterradas e suas características ao longo de toda sua vida útil (BACCHI, 2004)

Estágio de Trabalho	Tipo de Tensão	Características
Transporte e Armazenamento de Elementos Revestidos	- Impacto; - Abrasão; - Carga; - Exposição;	- Adesão; - Resistência à Impacto; - Resistência à Abrasivo; - Resistência à Compressão; - Estabilidade ao Ultravioleta; - Resistência ao Calor;
		- Adesão; - Resistência à Tração; - Resistência à Impacto; - Flexibilidade; - Resistência ao Calor/Frio; - Resistência à Abrasão;
Construção e Aterramento de Tubulação	- Resfriamento; - Tensão de corte; - Impacto; - Abrasão;	- Flexibilidade; - Adesão; - Resistência à Tração; - Resistência à Compressão;
Teste Operacional	- Expansão Hidrostática; - Peso da Tubulação;	- Adesão; - Resistência à Tração; - Resistência à Compressão;
Operação	- Tensão do Solo; - Variação da Temperatura; - Agressividade do Ambiente; - Proteção Catódica;	- Adesão; - Resistência à Tração; - Resistência ao Descolamento Catódico; - Resistência a Microorganismos; - Estabilidade Química; - Impermeabilidade a água, oxigênio e vapor d'água; - Variação Térmica; - Resistência Elétrica; - Resistividade do Revestimento;

3.2. Sistemas de Proteção

Os sistemas de proteção aplicáveis aos metais em contato com o solo são os revestimentos metálicos, inorgânicos, orgânicos e a proteção catódica.

Dutos enterrados estão sujeitos à corrosão devido ao contato do metal com o meio. RIBEIRO e CAPASCIUTTI (2003) consideram que um sistema de proteção contra corrosão externa composta de um revestimento de alta qualidade, aliado a uma ótima aplicação e a um sistema de proteção catódica eficaz, garante que o duto fique protegido mantendo sua integridade.

3.2.1. Revestimento Orgânico

O revestimento orgânico, juntamente com um pré-tratamento da superfície, é o método mais comum de proteção para objetos e estruturas metálicas. O papel do revestimento é historicamente um dos mais antigos métodos de proteção. O desempenho e utilidade do revestimento são definidos pela proteção contra a destruição da superfície do metal.

KOEBSCH *et al.* (2003) descrevem em seu trabalho, as principais etapas de homologação de revestimentos de tubos adotado pela Petrobrás, com seu controle, seus critérios de aceitação e especificações junto aos revestimentos dos tubos. O processo de homologação de uma planta de revestimento se divide em quatro etapas:

- I - Qualificação do procedimento de aplicação;
- II – Testes laboratoriais com os materiais de revestimento;
- III – Teste na planta durante a aplicação do revestimento;
- IV – Teste na planta com o revestimento aplicado.

O desempenho do revestimento depende de cinco fatores para a sua vida útil: Fabricação, Aplicação, Transporte, Instalação e Campo de Operação, segundo estudos feitos por PAPA VINASAM (2004).

BACCHI *et al.* (2004) citam que a seleção de um revestimento deve levar em consideração condições na qual a tubulação será usada durante seu tempo de vida. Por esta razão, alguns fatores devem ser considerados:

- Transporte e logística do local;
- Presença de campo elétrico externo;
- Características do solo;
- Acessibilidade para que a estrutura possa ser protegida;
- Condições ambientais durante a aplicação, transporte, conservação e instalação;
- Vida útil da estrutura e custo de manutenção.

Considerando os critérios gerais citados acima, o revestimento tem sido selecionado a fim de maximizar, particularmente, as seguintes propriedades:

- Um isolamento elétrico seguro, longo e duradouro;
- Um efeito de barreira ao longo do tempo contra a mistura de água e oxigênio;
- Resistência ao descolamento devido aos efeitos da proteção catódica;
- Alta, longa e duradoura adesão ao aço em grande variação de temperatura;
- Alta resistência a danos devido à operação e exposição à UV;
- Alta resistência a tensões ambientais;
- Capacidade de ser reparado em campo.

3.2.1.2. Aderência do Revestimento

A aderência do revestimento ao substrato e entre as camadas de revestimentos é o principal parâmetro que descreve as propriedades protetoras do revestimento. A perda de aderência leva a uma perda da ação protetora do mesmo.

Segundo MISZCZYK e SCHAUER (2005), os mecanismos tradicionais para o teste de aderência do revestimento e sua mudança com o tempo de exposição são diretos, porém, dão informações meramente qualitativas. Por este motivo, há uma real necessidade de se estudar novos métodos que mostrem quantitativamente a evolução da adesão e de sua perda.

De acordo com PAPAVINASAM (2004), a aderência é caracterizada por um grande número de forças que unem o revestimento ao substrato. A aderência e remoção são dependentes da mesma força, incluindo condições da superfície, geometria da superfície, umidade e fragilidade do revestimento.

3.2.1.3. Permeabilidade

Já é conhecido que todo polímero não é completamente impermeável à água e ao oxigênio. A exata relação entre a permeabilidade do polímero e sua habilidade protetora não é bem compreendida. Algumas razões dadas para a permeabilidade são (SANGAJ e MALSHE, 2004):

1. O revestimento orgânico é uma complexa mistura de resina, pigmento, solventes e aditivos. Destes, a resina é o principal constituinte. Entretanto, outros constituintes no filme podem afetar a medida absoluta de sua permeabilidade. Além disso, estes componentes podem apresentar inúmeras possibilidades de combinação, projetando pinturas para aplicações específicas. Além disso, a resina pode gerar muitas variações na formulação. O tipo, a quantidade e o estado de dispersão dos pigmentos podem afetar significativamente a permeabilidade do filme.

2. Aditivos como surfactantes, agentes dispersantes podem alterar a estabilidade hidrolítica do polímero. Componentes solúveis em água podem deixar o sistema alterado em relação à permeabilidade do filme.

3. Muitos são os caminhos de formação dos filmes como secagem ao ar, evaporação do solvente, formação da ligação química. O filme resultante em cada caso terá diferentes estruturas.

4. Condições de cura podem influenciar a permeabilidade do revestimento, películas do filme formado de epóxi-amida dão boa proteção quanto à corrosão comparada ao sistema epóxi-amina pela baixa permeabilidade à água e oxigênio. Entretanto, o epóxi-amida curado em alta temperatura apresenta falha mais facilmente do que aqueles curados em baixa temperatura. A falha do filme na cura em alta temperatura é atribuída ao seu envelhecimento.

5. A resina pode submeter-se à mudança química devido à sua oxidação e assim mudar as propriedades de permeabilidade.

6. A aderência do revestimento é um importante critério na condição de proteção. Entretanto, os requisitos para aderência e as propriedades de barreira são contraditórias. Polímeros como polietileno, fluoreto de polivinila, tem uma boa propriedade de barreira à água, mas sua aderência é muito baixa. Já polímeros como nylon, álcool polivinílico e celulosas têm muito boa aderência, mas pobre efeito de barreira para a umidade.

7. As dificuldades na metodologia para separar os processos físicos e químicos em seus constituintes como absorção, adsorção tem sua dificuldade em estabelecer um simples modelo para avaliar a quantidade exata do efeito de proteção de um revestimento orgânico.

Medidas e correlações da permeabilidade do polímero ao oxigênio, à água ou espécies iônicas para avaliar suas propriedades protetoras requerem um conhecimento do papel das espécies permeáveis na determinação da taxa de corrosão.

Para que a corrosão ocorra, espécies catódicas como água e oxigênio têm de estar presentes. A permeação da água pode ocorrer sob influência de algumas forças como gradiente de concentração, por exemplo, durante a imersão ou exposição à umidade da atmosfera, osmose devido a impurezas ou produtos de corrosão na interface metal/revestimento e às forças capilares devido a uma má cura, evaporação

de solventes ou interação entre a resina e aditivos. Acredita-se que a migração do íon ocorre simultaneamente com a água através do revestimento (WIT, 1995).

Gases permanentes como O_2 interagem muito pouco com sólidos orgânicos e a quantidade absorvida é pequena, já que a estrutura do sólido não se submete a toda tensão de empolamento ou outro rearranjo. Entretanto, a solubilidade, difusão e o coeficiente de permeação são constantes e independentes da pressão e temperatura dada. No caso de uma molécula inerte com menor interação com a molécula do polímero, a permeação é governada pela estrutura do polímero. Em geral, os atributos estruturais que podem influenciar a permeabilidade do polímero são: polaridade, insaturação, simetria, correntes laterais, impedimento estérico, ligação de hidrogênio, forças intermoleculares, cristalinidade, temperatura de transição vítrea, orientação, etc. (SANGAJ e MALSHE, 2004).

KING *et al.* (2004), em seus estudos, utilizaram um modelo matemático chamado Permeable Coating Model (PCM) desenvolvido para prever as condições na superfície do tubo, sob efeito do descolamento do revestimento permeado, como consequência da proteção catódica. A estrutura deste modelo pode ser visto na Figura 8, a seguir, onde a região descolada, o revestimento e o solo são representados.

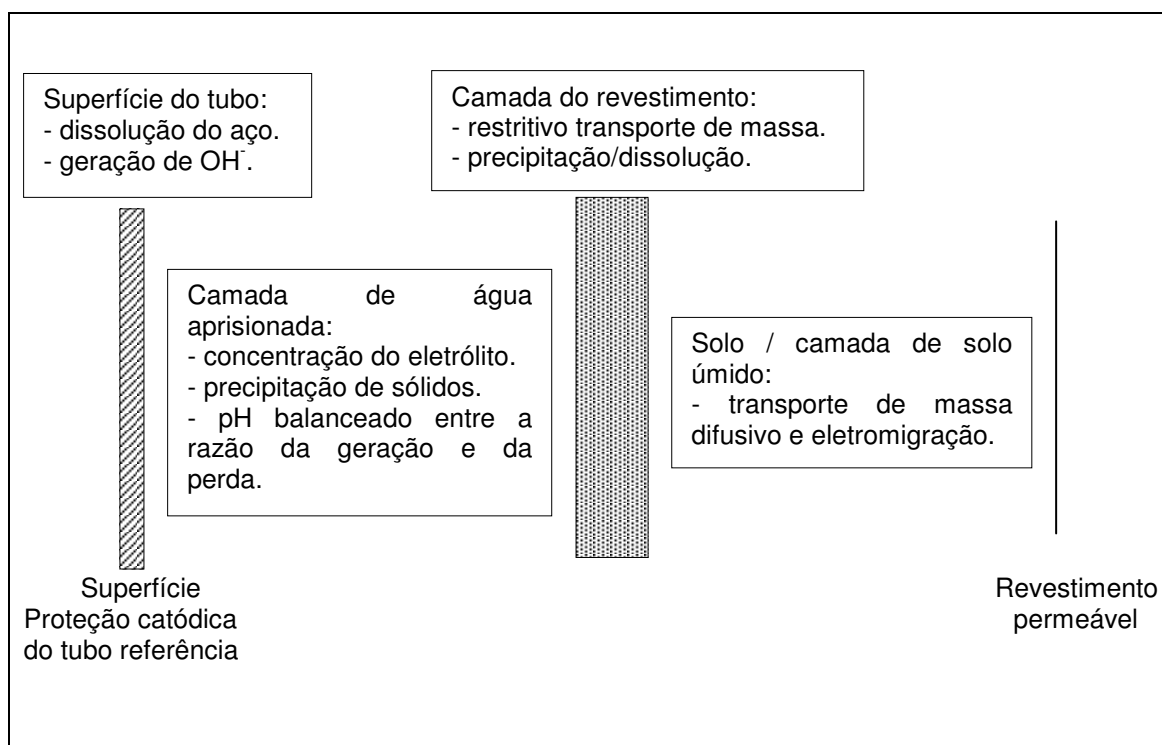


Figura 8: Representação esquemática do Modelo de Revestimento Permeável (PCM) (KING *et al.*, 2004)

O esquema das reações químicas e eletroquímicas obtidas no modelo anterior pode ser visto na Figura 9. A diferença do grau de aerobacidade pode ser simulada pela concentração de O_2 dissolvido. Dependendo do pH e da concentração de CO_3^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , e Fe^{2+} , a precipitação pode ocorrer ao redor do revestimento ($CaCO_3$, $MgCO_3$, ou $FeCO_3$). Com estas informações, KING *et al.* (2004) afirmam que dois casos da precipitação podem ocorrer dentro do poro e, como consequência, haverá a redução da porosidade, possibilitando a impermeabilidade do revestimento ou a precipitação no lado de fora do revestimento, como pode ser visto na Figura 10.

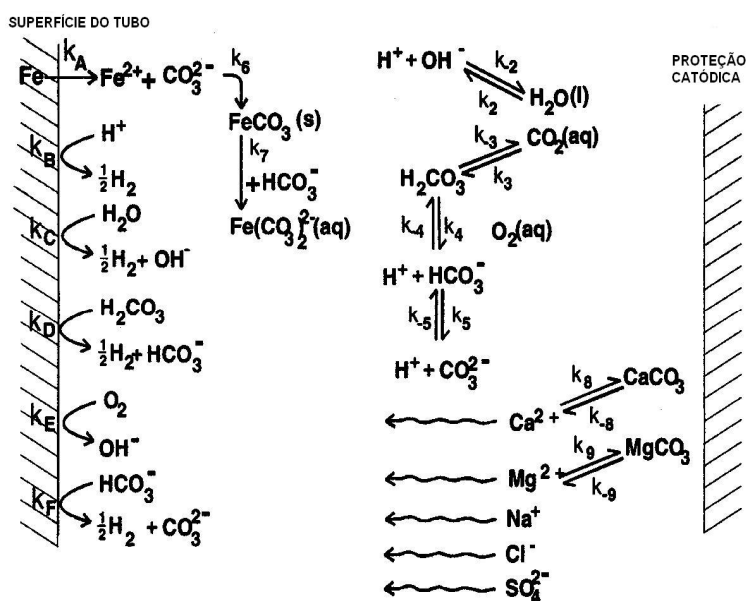


Figura 9: Esquema de reações químicas e eletroquímicas no PCM (KING *et al.*, 2004)



Figura 10: Precipitação de minerais de carbonato sob o revestimento asfáltico (KING *et al.*, 2004)

A variação da porosidade do revestimento em relação ao potencial na superfície do tubo pode ser visto na Figura 11, segundo estudos de King *et al.* (2004). O potencial na superfície do tubo é somente, marginalmente, afetado pela porosidade do revestimento.

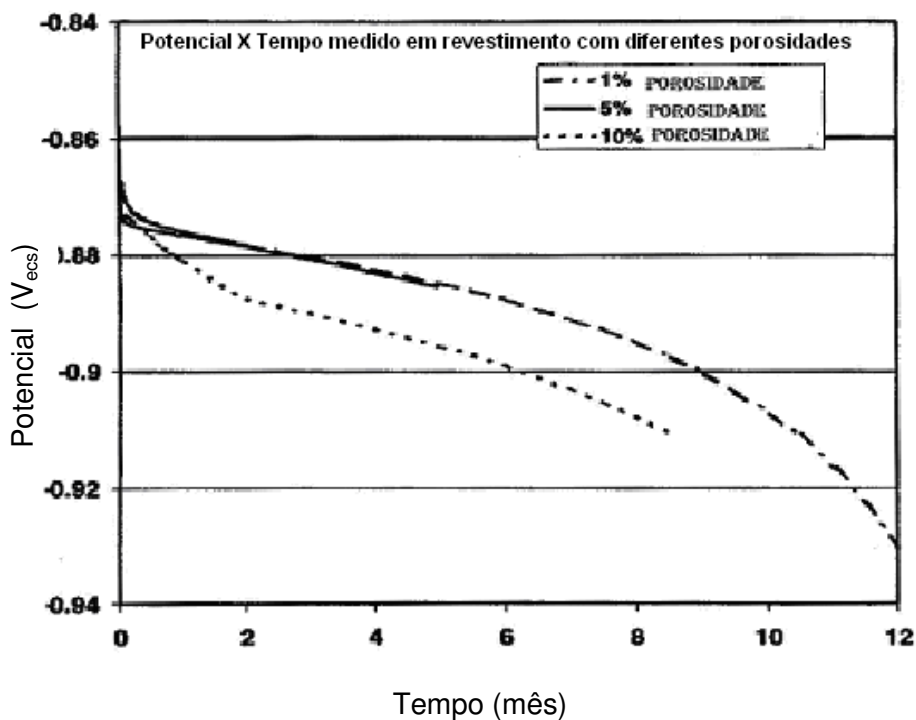


Figura 11: Dependência do tempo do potencial aplicado sob a superfície de um tubo sob o revestimento descolado (5-mm de espessura) como função da porosidade do revestimento. O potencial do tubo-solo é de $-1.58 V_{CSE}$ (KING *et al.*, 2004).

3.2.2. Falha do Metal Revestido

A falha em um revestimento é uma região através da qual o ambiente externo fica diretamente em contato com a superfície metálica. Os mecanismos que caracterizam a perda de aderência do revestimento são muitos. Dentre os mais importantes estão: (a) descolamento pela água, (b) formação de óxido sob o revestimento, (c) formação de bolha e (d) descolamento catódico.

A corrosão externa se inicia a partir de falhas no revestimento, fazendo com que o solo (eletrólito) entre em contato com a superfície nua do metal. Entretanto, a corrosão só terá início se o sistema de proteção catódica estiver ineficiente. O

processo corrosivo será agravado pela agressividade do solo e poderá se desenvolver na forma de pites ou corrosão generalizada.

Os revestimentos têm um importante papel na prevenção de corrosão externa em dutos, pois impedem que o metal entre em contato com o solo corrosivo. Suas falhas podem ser originadas no momento da instalação do duto devido à excessiva movimentação de solo e falhas de produção (SANGAJ e MALSHE, 2004). Existem, atualmente, diversos tipos de revestimentos utilizados em dutos no mundo. Para o caso do cenário brasileiro, cerca de 80% dos dutos são revestidos com coaltar, sendo que os dutos novos estão sendo revestidos com polietileno tripla camada.

Os processos de transporte de espécies através da falha no revestimento, pela permeação de espécies moleculares (por exemplo, vapor de água, O_2 e CO_2) e/ou espécies iônicas (por exemplo, Cl^- , HCO_3^-), foram mencionados como as razões para a iniciação e a propagação da corrosão. Sem uma falha em um revestimento descolado, a taxa de corrosão encontrada pode ser extremamente pequena, cerca de poucos micrômetros por ano, esta determinação pode ser baseada na taxa da permeação de O_2 , dissolvido no solo, que encontra-se sob o revestimento descolado (MEYER *et al.*, 2004). Esta baixa taxa de corrosão é justificada quando as propriedades de barreira do revestimento são ainda consideráveis. Com uma falha em um revestimento descolado, entretanto, a taxa de corrosão de aço pode ser significativa.

Nas últimas décadas, desenvolvimentos ocorreram na avaliação da performance dos revestimentos para dutos identificando, previamente, alguns fatores que podem causar falhas (GRAY, 1975; WYATT, 2003):

- Danos durante a operação e construção;
- Contaminação de resíduos durante instalação e serviços;
- Falhas por cisalhamento durante operação;
- Falta de integridade do revestimento em temperaturas elevadas;
- Descolamento pela movimentação do solo e carência de adesão;
- Descolamento devido ao preparo inadequado da superfície;

- Aumento de falhas em baixas temperaturas;
- Baixas propriedades elétricas de isolamento devido a aplicações ou formulações impróprias;
- Deterioração do isolamento elétrico do revestimento devido à absorção de umidade e/ou quebra do filme de revestimento;
- Falhas características de revestimentos com propriedades inadequadas para as condições de operação;
- Inadequada aplicação de revestimentos em juntas e reparos;
- Danos devido a vandalismos;

A proteção contra a corrosão externa é sempre baseada no revestimento externo e na proteção catódica que previne o início de processos corrosivos nas falhas do revestimento. A incidência de corrosão externa pode ser proveniente de processos de corrosão atmosférica, corrosão devido à interferência de correntes de fuga e falhas no revestimento (THOMAS *et al.*, 2002).

3.2.3. Proteção Catódica

Segundo POURBAIX (1987), a proteção catódica tem como objetivo baixar o potencial de eletrodo de um metal, por aplicação de uma diferença de potencial de uma fonte exterior de corrente elétrica contínua, ou colocando o metal em contato com outro que se corroe em potencial mais baixo, sendo chamados de anodos de sacrifício. Os sistemas de proteção catódica representam a forma mais utilizada e eficiente no controle da corrosão de estruturas enterradas (BRADFORD, 2002).

A proteção catódica foi usada por Humphrey Davy na Inglaterra em 1824, ainda antes da ciência eletroquímica ter sido desenvolvida, para retardar a corrosão das chapas de cobre que revestiam os cascos de madeira dos navios.

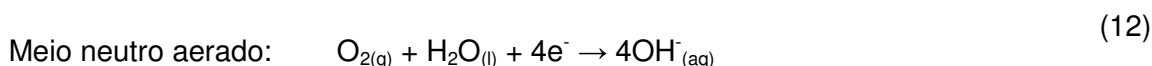
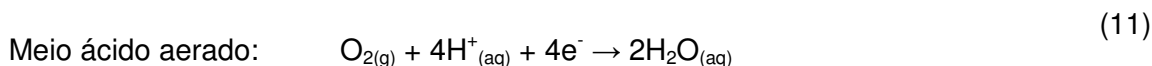
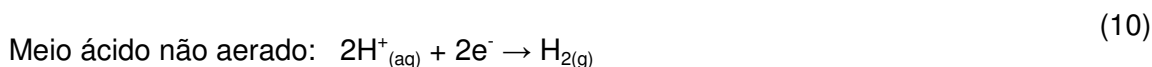
GOMES (1994) menciona que, quando uma instalação metálica encontra-se enterrada ou submersa, existe um fluxo de corrente através do eletrólito desde a área anódica até a área catódica, sendo que o retorno da corrente se processa por intermédio do circuito externo.

Dependendo do potencial, pode haver o desprendimento do gás hidrogênio, que favorece através de reações secundárias à formação de outros compostos tais como hidroxilas, carbonatos e cloreto. Já agentes despolarizantes, tais como oxigênio, combinam-se com o hidrogênio, formando íons hidroxila ou água.

As reações típicas que ocorrem com o metal são:



Reações que podem ocorrer no meio:



A maioria dos critérios da proteção catódica confia em medir o potencial da estrutura no que diz respeito a um eletrodo de referência estável. O eletrodo de hidrogênio padrão é considerado, geralmente, um eletrodo de referência preliminar, porque é usado para determinar o potencial de outros eletrodos de referência (secundários) que são melhores para o uso do campo. Os eletrodos de referência comuns para o uso do campo incluem o cobre-sulfato do cobre (ecs), a prata-cloreto de prata (css), e o zinco (Norma NACE RP0502, 2002).

3.2.3.1. Proteção Catódica por Anodos Galvânicos

GOMES (1994) em seu trabalho observou que a estrutura metálica necessita de baixa corrente para protegê-la quando possui um revestimento de boa qualidade e pequena dimensão, mesmo que o solo apresente baixa resistividade elétrica. O anodo galvânico é constituído de um metal eletronegativo em relação à estrutura a ser protegida quando ligado a ela. Dentro de um eletrólito como solo ou a água, adquire comportamento anódico, liberando a corrente de proteção que atravessa o meio bloqueando as correntes de corrosão e retornando ao seu ponto inicial, fechando o circuito. Os anodos de magnésio e zinco são bastante eficientes em solos. Um exemplo desta proteção pode ser visto na Figura 12, a seguir:

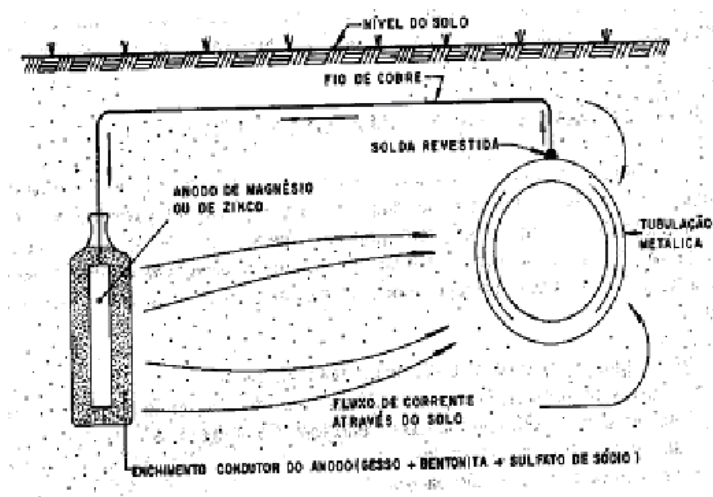


Figura 12: Proteção catódica com anodo galvânico (GOMES, 1994).

3.2.3.2. Proteção Catódica por Corrente Impressa

Este processo é caracterizado por GENTIL (1996) como sendo o fluxo de corrente fornecido que se origina da força eletromotriz (fem) de uma fonte geradora de corrente elétrica contínua. Na prática, os retificadores alimentados por corrente alternada, fornecem corrente elétrica contínua necessária à proteção da estrutura metálica. O esquema de proteção catódica por corrente impressa pode ser visto na Figura 13.

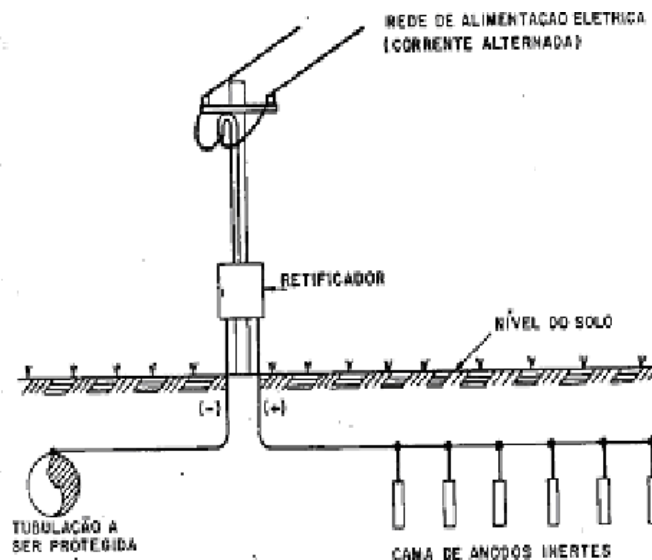


Figura 13: Proteção catódica por corrente impressa (GOMES, 1994).

Para a dispersão dessa corrente elétrica no eletrólito são utilizados anodos especiais (inertes) com características e aplicações que dependem do eletrólito onde são utilizados.

Segundo CABRAL e CARVALHAL (1990), dois fatores agravam a corrosão das estruturas metálicas enterradas e dificultam a proteção catódica:

- A existência de uma vasta malha aterrada (normalmente em cobre, revestidos ou não);
- Impossibilidade de evitar algumas correntes de fuga.

A análise da resistividade do solo tem papel importante para aplicação de um sistema de proteção catódica. Um solo de baixa resistividade favorece o fluxo da corrente, mas também favorece à corrosão, tanto pela circulação do fluxo de corrente como de correntes de fuga.

Segundo BRADFORD (2002), a proteção catódica pode prevenir a corrosão completamente, não apenas reduzindo sua taxa como outros métodos fazem. Ela pode impedir a corrosão generalizada e por pite. Entretanto, a proteção catódica poderá favorecer à formação de hidrogênio atômico que poderá penetrar na estrutura do metal, levando à sua fragilização. Ressalta-se que, o hidrogênio atômico ($H^{\cdot}$) é a única espécie capaz de difundir através de metais e ligas metálicas. Já a forma

molecular do hidrogênio (H_2) não consegue difundir através dos metais (FONTANA, 1987).

Em alguns casos, a proteção catódica previne a influência da corrosão microbiológica, porém existem alguns casos onde a proteção catódica tem estimulado o crescimento das bactérias, sendo provável esse efeito pelo aumento do pH do solo (BRADFORD, 2002).

STAROIN *et al.* (2003) apresentam um estudo feito sobre simulação numérica por elementos finitos de um sistema de proteção catódica por corrente impressa que opera no gasoduto Brasil-Bolívia. O modelo construído foi baseado no aço-carbono AISI 1015 e analisou a distribuição de potencial no projeto proposto e os parâmetros que mais influenciam na variação deste potencial. Os parâmetros importantes que foram considerados são: a resistividade do solo, a distância entre catodo e anodo, a posição do anodo, o potencial do catodo e o diâmetro do catodo.

O grau de proteção catódica está relacionado com a umidade e níveis de O_2 presentes no solo, segundo KING *et al.* (2006). A entrada de O_2 resulta em um potencial de corrosão mais positivo. Com isso, se faz necessária uma corrente maior para reduzir eletroquimicamente o O_2 e manter o duto polarizado. A entrada da água, em algumas circunstâncias, causa o mesmo efeito.

A superproteção é um problema comum no sistema de proteção catódica. Neste caso, o metal não sofre corrosão, pois está dentro do domínio de imunidade. Porém, a sobre-tensão gerada entre o potencial catódico imposto e a linha de equilíbrio termodinâmico de redução do hidrogênio aumenta. Este fato pode levar ao que chama-se de descolamento catódico (FREITAS e NEWMAN, 2004, FREITAS e SCANTLEBURY, 2004, PAYER *et al.*, 1992). Um outro problema causado pela superproteção é a permeação de hidrogênio, o que favorecerá a fragilização do metal (CHEN e SUTHERBY, 2004, BUENO, 2004).

Em caso de falhas do revestimento externo, FILHO (2003) destaca as seguintes informações:

- Perda de aderência e descolamento por excesso de proteção catódica levando à formação de áreas anódicas ou por deficiência na preparação da superfície (especificação ou aplicação do revestimento);

- Dano ou retirada do revestimento externo causado por terceiros;
- Dano na zona de transição solo/atmosfera;
- Solo muito agressivo;
- Dano ou trincamento do revestimento externo causado pela movimentação do solo causando corrosão sob tensão.

Para o sistema de proteção catódica ineficiente (potencial acima de $-850\text{mV}_{\text{ecs}}$), as falhas podem ocorrer devido a:

- Dimensionamento incorreto do sistema;
- Existência de correntes de interferência causadas por linhas de transmissão de potência em alta tensão ou por outros dutos ou instalações enterradas;
- Falha na monitoração do suprimento de energia elétrica;
- Falha na monitoração do funcionamento dos componentes do sistema de proteção catódica.

3.3. Descolamento Catódico

O descolamento catódico é uma importante causa de falha nos revestimentos orgânicos e propagação da corrosão sob o revestimento. Este tipo de falha ocorre quando o revestimento está sob uma proteção catódica numa solução aquosa aerada, mas o termo também se aplica para o empolamento natural. A perda de aderência é observada na adjacência ao defeito do revestimento.

A proteção catódica pode causar descolamento de revestimentos não metálicos da superfície do substrato pelo rompimento de ligações químicas e da redução eletroquímica na interface revestimento/metal, causando, possivelmente, um acúmulo da pressão de hidrogênio na interface entre o revestimento e a superfície metálica. As reações de proteção catódica conduzem à formação de íons hidroxila, que elevam o

pH, como à formação do hidrogênio na superfície da estrutura devido à redução de íons H^+ .

Outra preocupação é com o hidrogênio. Os átomos de hidrogênio (H) ou o hidrogênio nascente podem ser absorvidos na matriz do metal, permeando através desta e combinando novamente entre si para formar moléculas do hidrogênio (H_2), favorecendo o descolamento do revestimento. O hidrogênio atômico (H) é capaz de difundir através do aço e de outros metais.

A reação 9 e 10 apresentam, respectivamente, a redução do hidrogênio da água e do íon hidrônio com a formação do gás hidrogênio. A reação 12 apresenta a redução do oxigênio da água, formando a hidroxila. Ambas as reduções são devidas à polarização catódica do material.

O esquema de descolamento catódico pode ser visto na Figura 14.

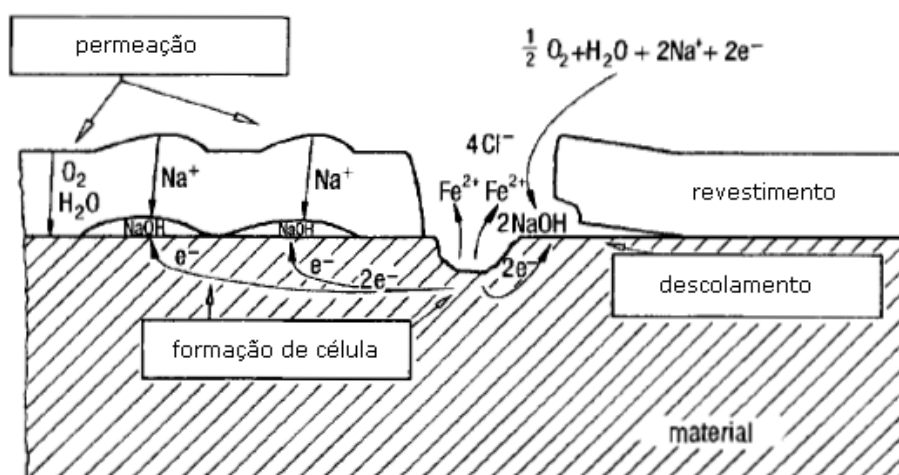


Figura 14: Esquema de descolamento catódico de um material revestido (VON BAECKMANN *et al.*, 1997)

De acordo com VON BAECKMANN *et al.* (1997), para a compreensão do fenômeno de descolamento catódico, as seguintes propriedades são importantes:

- Permeação de moléculas (O_2 , H_2O , CO_2 e outros) e migração de íons (cátions e ânions);
- Mecanismo de degradação do revestimento que irá expor a superfície do metal ao meio, favorecendo que ocorra o processo de corrosão nesta região.

A proteção catódica aumenta o pH ao longo da estrutura protegida (catodo). O aumento do pH e a evolução do hidrogênio podem conduzir ao descolamento catódico do revestimento protetor. As Normas ASTM G8 (1996), G42 (1996), e G95 (1995) são usadas freqüentemente para avaliar as propriedades do descolamento dos revestimentos. Estes testes usam potenciais excessivamente catódicos para acelerar o processo. Em contrapartida, enquanto o potencial do sistema de proteção catódica diminui, a taxa de descolamento tende a aumentar.

Este aumento de OH^- é decorrente da redução de O_2 do meio e do consumo de H^+ que está sendo reduzido na superfície do metal. Este processo espontâneo de redução do íon H^+ é provocado pela diferença de potencial gerado entre o potencial catódico *off* imposto e o potencial de equilíbrio H/H^+ (ASM METALS HANDBOOK, 2003).

A utilização de um revestimento de alta performance que apresente elevada resistência à abrasão, corrosão, impacto, dentre outras características, aplicado em conjunto com a proteção catódica, aumenta a resistência ao descolamento na presença de álcalis gerados devido à redução de H^+ e de O_2 . Apesar de algumas vantagens serem vistas na utilização do polietileno (um revestimento largamente utilizado) este deve melhorar a adesão deste polímero ao substrato, particularmente em presença de proteção catódica (ROY *et al.*, 2002).

De acordo com SONG e SRIDHAR (2007), as tubulações de aço subterrâneas são protegidas pelos revestimentos e pela proteção catódica. A corrosão da tubulação ocorre quando o revestimento descola, longe ou próximo a uma falha. A taxa de corrosão varia ao longo do descolamento (ou da falha). Na presença do oxigênio dissolvido (O_2), devido à água presente no solo, uma pilha de aeração diferencial de O_2 pode se formar na região de descolamento, isto ocorre mais prontamente na região descolada com falha do que através do revestimento. A proteção catódica pode diminuir ou eliminar a pilha de concentração O_2 dependendo do potencial aplicado. Normalmente, o revestimento da tubulação é iônico e não condutor. A proteção catódica será incapaz de proteger a superfície de aço sob a região descolada. O transporte do O_2 dissolvido e o dióxido de carbono dissolvido (CO_2), se presente na região descolada com a falha, determinantes pelo aumento da taxa de corrosão.

Normas e padrões advertem que o cuidado deve ser exercido para evitar a superproteção, o que pode conduzir a dano do revestimento e promover o descolamento catódico. O potencial abaixo do qual o dano no revestimento pode ocorrer é função de muitas variáveis como a composição e umidade do solo, a temperatura, o tipo do revestimento, a qualidade da aplicação do revestimento, e a presença de microorganismos. O consenso geral na indústria é evitar os potenciais polarizados mais negativos do que $-1,05$ a $-1,1 V_{ecs}$, sendo estes potenciais off.

Um mecanismo detalhado do descolamento catódico de um defeito em um revestimento orgânico é apresentado por LEIDHEISER *et al.* (2001). O oxigênio e a água passam através do revestimento orgânico visto que os cátions alcançam a superfície do metal através da difusão pelo polímero. Três fatores para minimizar o descolamento catódico são sugeridos:

(1) Nenhum metal superficialmente oxidado deve estar presente na interface do metal/revestimento;

(2) Uma forte interação entre metal/revestimento;

(3) A região interfacial metal/revestimento deve ser resistente ao ataque alcalino.

Em seus estudos, ATTAR e JALILI (2004) compararam três diferentes revestimentos: coal tar, petróleo e fita plástica de polietileno, observando que o descolamento para o sistema com coal tar é menor, sendo maior para o da fita de polietileno como pode ser visto na Figura 15. Os ensaios foram feitos sob um potencial de $-1,5 V(Cu/CuSO_4)$ em um período de 30 dias de imersão. Em todas as amostras o fenômeno de descolamento ocorreu através da interface primer/metal, portanto a quebra das ligações entre o primer e o substrato metálico foram os responsáveis pelo descolamento.

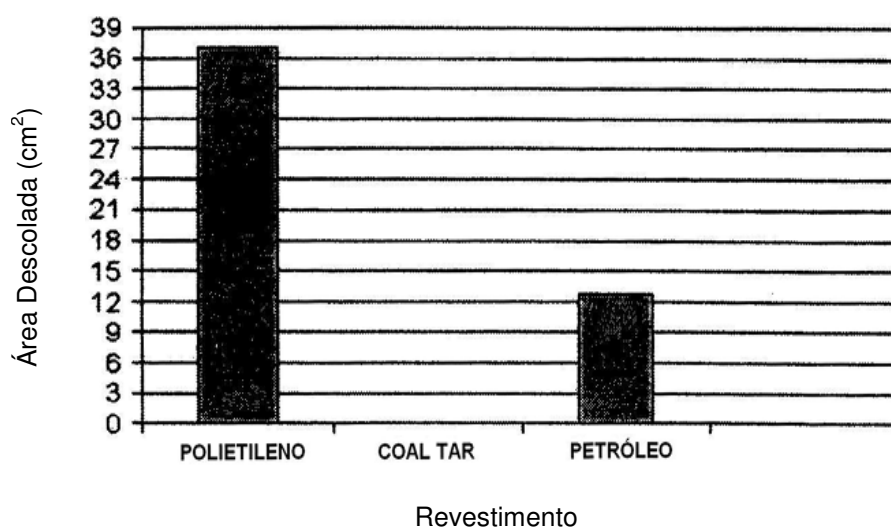


Figura 15: Área descolada dos revestimentos base coal tar, base de petróleo e fita plástica de polietileno após 30 dias (ATTAR e JALILI, 2004)

ATTAR E JALILI (2004) determinaram a resistência do revestimento (R_{po}), capacitância do revestimento (Q_c) e a resistência à transferência de carga (R_{ct}) após 30 horas e 4 dias de imersão, respectivamente dos três primers citados acima, utilizando métodos de impedância AC. Os testes realizados por eles mostram que a performance do revestimento contra a corrosão e ao descolamento para o revestimento incluindo o coal tar epoxi primer, apresentaram melhores resultados que em outros sistemas. Uma tendência do decréscimo na resistência de transferência de carga e um aumento na capacitância do revestimento são apresentados nos resultados das Tabelas 9 e 10. O decréscimo na resistência do revestimento para os três tipos de primers indica a redução na resistência iônica e também um aumento no número de poros após 4 dias. A resistência iônica do revestimento pode ser reduzida pela absorção de água causando maior distância entre as correntes poliméricas. A capacitância do revestimento determina a quantidade total de água no revestimento.

Tabela 9: R_{po} , Q_c e R_{ct} para os revestimentos base coal tar, base de petróleo e fita plástica de polietileno após 30 horas (ATTAR e JALILI, 2004)

Tipo de Revestimento	R_{po} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_c (mF. cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Base coal tar	$1.54 \cdot 10^9$	$3.89 \cdot 10^{-12}$	$7.71 \cdot 10^8$
Base de petróleo	$3.61 \cdot 10^3$	$0.77 \cdot 10^{-8}$	$8.80 \cdot 10^3$
Fita plástica de polietileno	$1.34 \cdot 10^3$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1.12 \cdot 10^3$

O coal tar, comparado com outros revestimentos, apresentou alta performance em ambiente onde a concentração da água e íons no revestimento são menores, isto pode ocorrer devido às estruturas aromáticas no primer (ATTAR E JALILI, 2004). A resistência à transferência de cargas para o coal tar primer é maior em comparação com outros primers.

Tabela 10: R_{po} , Q_c e R_{ct} para os revestimentos base coal tar, base de petróleo e fita plástica de polietileno após 4 dias (ATTAR e JALILI, 2004)

Tipo de Revestimento	R_{po} ($\Omega.cm^2$)	Q_c (mF.cm ⁻²)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)
Base coal tar	$6.93 \cdot 10^3$	$4.88 \cdot 10^{-9}$	$1.06 \cdot 10^4$
Base de petróleo	$1.05 \cdot 10^3$	$1.84 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^3$
Fita plástica de polietileno	$5.92 \cdot 10^3$	$1.61 \cdot 10^{-4}$	$1.42 \cdot 10^2$

3.3.1. Mecanismos do Descolamento Catódico

Muitos têm sido os estudos de mecanismo de descolamento catódico. A forma de descolamento pode variar de um sistema para o outro. A proposta mais geral de mecanismo de descolamento catódico tem seguido os principais modelos:

- Separação interfacial do revestimento;
- Dissolução de óxido;
- Falha na coesão;
- Degradação do revestimento.

Outro fator de estudo está relacionado aos produtos intermediários do processo de redução do oxigênio. FREITAS e NEWMAN (2004) tiveram como objetivo avançar no entendimento do descolamento catódico de um revestimento protetor do aço catodicamente polarizado. A presença de produtos intermediários da redução do oxigênio na interface metal/revestimento, seus efeitos na aderência e na degradação do polímero foram investigados. Neste estudo o potencial usado para a polarização catódica foi de -900 mV_{ecs} . Este potencial foi escolhido pelas seguintes razões:

primeiramente, manter o estado imune do aço, evitando a evolução do hidrogênio; e em segundo, favorecer a formação de peróxido como um produto da reação de redução do oxigênio. A platina mostrou-se um bom detector de formação de peróxido sobre revestimentos.

Segundo estudos de SONG e SRIDHAR (2007), quatro passos são usados para estimar potenciais e taxas de corrosão nas regiões de descolamento do revestimento. Isto evita a necessidade da escavação, exceto para confirmação. Os quatro passos são os seguintes:

Passo 1: Use Close Interval Survey (CIS) para identificar possíveis falhas ou defeitos e a seguir, use Direct Current Voltage Gradient (DCVG) para confirmar e localizar mais exatamente uma falha.

A técnica de medição de potencial passo a passo (*Close Interval Survey* – CIS) é utilizada para inspecionar as tensões alternadas induzidas, bem como os potenciais de proteção catódica). Esta medida é feita por um técnico caminhando ao longo da faixa sobre a direção do duto, medindo-se o potencial tubo/solo com o auxílio de hastes acopladas a semi-células, conectadas a um voltímetro/registrator e a um ponto de contato da tubulação (por ex: flange), sendo utilizada para obter um perfil do potencial tubo/solo em função da distância. Este perfil subsidia dados para análise do sistema de proteção catódica, do revestimento e alguns efeitos de interferência (CORNEJO e MULLER, 2004).

Segundo a norma NACE RP0502 (2002), a técnica de DCVG pode ser utilizada para determinar a direção do fluxo de corrente em um defeito no revestimento, ou seja, a atividade eletroquímica do defeito. Com base no fato de que haverá corrosão se a corrente sai do duto no local do defeito do revestimento e proteção se a mesma entra no local do defeito. Este comportamento é determinado quando a proteção catódica está operante (potencial catódico *On*) e quando está inoperante (potencial catódico *Off*) e é uma característica de cada defeito.

Passo 2: Medir o potencial da tubulação próximo à falha (usar sonda com eletrodo de referência) e de amostras de solo próximo à falha.

Passo 3: Medir a resistividade de amostras de solo em Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Polarização Linear (LPR) do aço da tubulação em solução de solo. Para OCP e LPR, as medidas podem ser feitas em condições independentemente da solução ser aerada.

Passo 4: Com uma estimativa do tamanho do descolamento, deve-se basear em dados disponíveis ou na opinião de um perito. Para um descolamento significativo, os parâmetros acima são substituídos por uma equação que contemplaria o potencial do aço medido pelo eletrodo de Cu/CuSO_4 versus a distância da falha.

3.4. Técnicas Experimentais

Esta seção apresenta uma fundamentação teórica acerca das técnicas empregadas nas etapas experimentais da pesquisa.

3.4.1. Polarização

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio ou em um estado estacionário, as reações de oxidação e redução ocorrem com a mesma velocidade, com formação da dupla camada elétrica através da qual se estabelece um potencial de equilíbrio (E_e) ou um potencial de eletrodo misto (E_c) característico da interface do material. Se o potencial de equilíbrio ou o potencial de eletrodo misto sofre alteração, diz-se que o eletrodo sofreu polarização, sendo chamada de sobretensão (η) a diferença entre o potencial inicial e o novo potencial do eletrodo. Quando a sobretensão é positiva, a polarização é chamada de anódica, enquanto que valores negativos de sobretensão geram polarização catódica. O estudo da cinética da corrosão passa pela análise da polarização dos eletrodos. Como exemplos de processos que originam sobretensão têm a polarização de ativação, polarização de concentração, polarização de cristalização e polarização de resistência (WOLYNEC, 2003).

3.4.2. Impedância Eletroquímica

A medida de impedância eletroquímica pode ser usada para entender o processo interfacial entre o revestimento orgânico e o metal, assim como de filmes inorgânicos que se formam sobre a superfície do metal.

Tendo como princípio a imposição de uma perturbação de um estado estacionário, aplicando-se um sinal senoidal de pequena amplitude de modo a permitir uma análise linear dos resultados, sistemas eletroquímicos também podem ser estudados a partir de métodos baseados em medidas de impedância do eletrodo de trabalho. A relação entre a perturbação imposta e a resposta em corrente irá depender da frequência da senoide aplicada, definindo uma grandeza denominada impedância, que é representada por um número complexo, contendo assim uma componente real e uma componente imaginária. A resposta senoidal em corrente irá diferir do sinal de potencial aplicado em fase e amplitude (WOLYNEC, 2003).

Métodos não estacionários, como a impedância eletroquímica, podem ser empregados em estudos de caracterização de processos da interface metal/solução. Nestes estudos, alguns aspectos devem ser considerados:

- O transporte de massa entre a interface metal/solução;
- A adsorção de espécies químicas ativas na superfície do metal;
- A transferência de carga na interface metal/solução;
- A formação ou pré-existência de filmes superficiais como filme de passivação ou de um revestimento protetor;
- A queda ôhmica no eletrólito e/ou no filme.

O Diagrama de Nyquist e o Diagrama de Bode são usados para representar graficamente a impedância. O Diagrama de Nyquist relaciona a componente imaginária (Z'') versus a componente real (Z'), tendo as frequências (ω) como parâmetro. Já o Diagrama de Bode relaciona o logaritmo do módulo da impedância como o logaritmo de frequência ($\log |z| \times \log \omega$) além da diferença de fase versus o

logaritmo da frequência ($\Phi \times \log \omega$). O interessante deste Diagrama é a possibilidade de se acompanhar a frequência a cada ponto.

ATTAR e JALILI (2004) utilizaram método de espectroscopia de impedância eletroquímica para observar a evolução do processo de corrosão, tendo sido estudado o comportamento do revestimento pela impedância em potencial de circuito aberto. Acharam ainda, uma boa correlação entre experimentos AC & DC.

3.4.3. Permeação de Hidrogênio

O estudo da permeação de hidrogênio é de grande importância para os sistemas que são protegidos catodicamente. O hidrogênio formado a partir deste ensaio, onde o H^+ do meio é reduzido a hidrogênio atômico, por apresentar um tamanho pequeno, pode permear pelo metal e levar a problemas como fragilização por hidrogênio e, caso transpasse o metal, favorecer o descolamento do revestimento do outro lado do material.

Em laboratório utiliza-se para este ensaio uma célula eletroquímica de acrílico composta de dois compartimentos, denominada célula de Devanathan (FONTANA, 1987). Um dos compartimentos é denominado lado catódico onde há a geração de hidrogênio atômico a partir da imposição de potenciais catódicos e da retirada do oxigênio da solução. O outro compartimento, denominado lado anódico, é onde ocorre a oxidação do hidrogênio atômico. A placa metálica que separa as duas células é o metal que está sendo estudado (corpo-de-prova). A superfície ativa do metal na qual o hidrogênio se difunde tem uma área de aproximadamente $0,75 \text{ cm}^2$. A espessura do metal também é levada em consideração nestes ensaios, sendo que quando maior a espessura, menor a quantidade de hidrogênio permeante. As duas células são conectadas entre si e com a placa metálica através de vedações o-ring, fixadas com vários parafusos exteriores, evitando vazamentos.

Após a montagem do sistema, ao lado anódico é adicionada uma solução de NaOH 1mol/L e deve-se aguardar a estabilização que ocorre em torno de -350 mV. A seguir, é aplicado um potencial de 100 mV acima do potencial a circuito aberto e aguarda-se a estabilização do sistema até que se atinja uma corrente residual abaixo de $1 \mu\text{A}$. Após a estabilização do lado anódico, adiciona-se ao lado catódico a solução teste e deve ser aguardada a estabilização desse novo sistema. Só então aplica-se o

potencial catódico desejado a este lado do sistema com o propósito de favorecer à formação do hidrogênio atômico que permeará o corpo-de-prova.

Em cada lado da célula se utiliza um potenciostato, levando-se em consideração que serão sistemas independentes com a utilização de eletrodos de referência e contra eletrodos diferentes. O eletrodo de trabalho será o mesmo metal que é colocado entre as duas células.

As curvas obtidas neste ensaio mostram a evolução do fluxo de permeação com o tempo. O fluxo de corrente de permeação foi calculado dividindo-se a corrente pela área do corpo-de-prova que ficou exposto à permeação e multiplicado pela espessura. O aspecto da curva $i(t)_{x=d}$ está ilustrado na Figura 16.

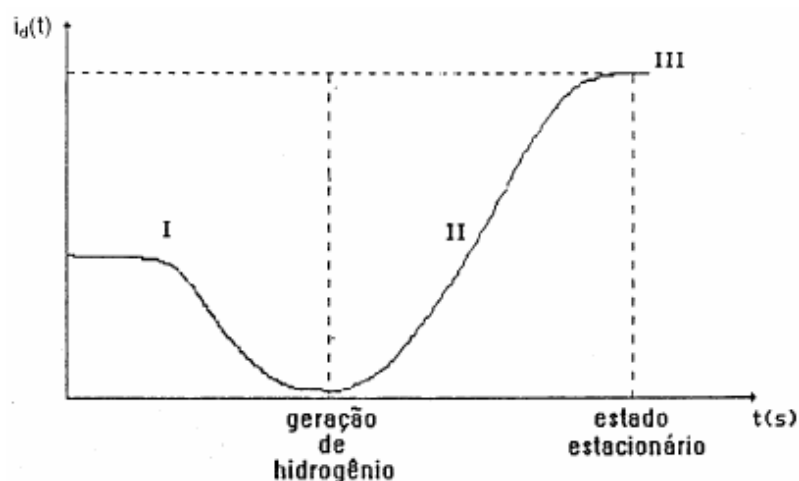


Figura 16: Curva obtida em ensaio de permeação de hidrogênio. Fases: (I) Obtenção de corrente residual de passivação; (II) Curva de permeação (estado transiente); (III) Estado estacionário (WOLYNEC, 2003)

3.4.4. DCVG

A técnica de DCVG foi desenvolvida objetivando avaliar defeitos no revestimento de tubulações enterradas e consiste em efetuar leituras e analisar os gradientes de potencial no eletrólito (solo), determinando a direção do fluxo da corrente. Considerando que a Proteção Catódica gera um fluxo de corrente até os pontos do metal expostos da tubulação, os defeitos podem ser localizados individualmente e a grande sensibilidade dos instrumentos de DCVG permite localizar até os mais ínfimos pontos danificados no revestimento com uma precisão de 10 cm.

Dentre outras fontes de corrente contínua, o DCVG utiliza a corrente do próprio sistema de proteção catódica do duto. Quando esta corrente flui através do solo, um gradiente de voltagem é gerado entre o solo e o metal nu de um defeito no revestimento. Medindo-se o gradiente através de duas semi-células saturadas de Cu/CuSO_4 conectadas a um voltímetro analógico, este é rastreado até seu epicentro, que é a localização do defeito. Uma ilustração da técnica é apresentada na Figura 17.

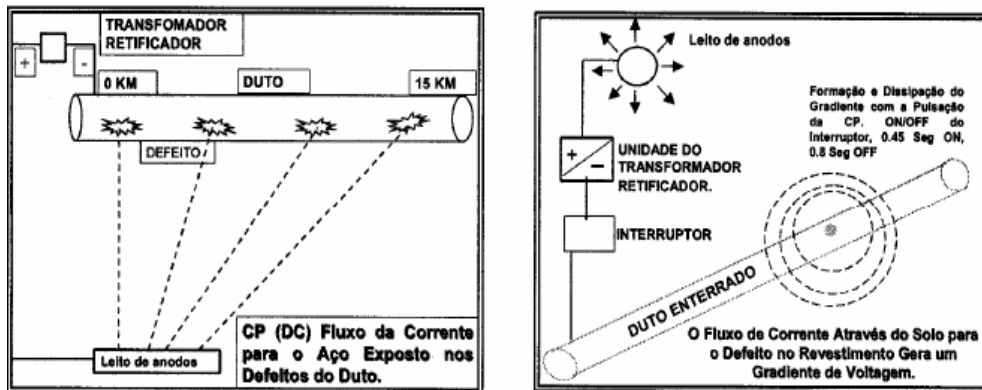


Figura 17: Esquema simplificado do funcionamento da técnica DCVG
(RIBEIRO e CAPASCIUTTI, 2003)

A técnica de DCVG foi utilizada por MASILELA E PEREIRA (1988) ao longo de uma tubulação enterrada de 50 km, na província de Mumalanga, Sul da África, permitindo a determinação de defeitos que ocorrem durante a instalação destas tubulações. Os defeitos podem ser priorizados e o proprietário pode ter idéia da extensão do dano do revestimento da tubulação enterrada. Usando esta técnica em novas tubulações é esperado que mais de 80% dos defeitos no revestimento tiveram um resultado direto de dano mecânico durante a construção.

Segundo CASTINHEIRAS *et al.* (2003), seu funcionamento ocorre pela aplicação de uma corrente contínua no duto de forma idêntica à proteção catódica, normalmente usando os próprios retificadores deste sistema de proteção. Um gradiente de tensão é então estabelecido no solo pela passagem de corrente para o metal do duto no local de defeito no revestimento. Geralmente, quanto maior o defeito, maior a corrente e o gradiente de tensão. Neste estudo foram propostos métodos de inspeção para verificar as condições de revestimento e do sistema de proteção catódica, utilizando técnicas de atenuação de corrente, levantamento do potencial solo “ON-OFF” passo a passo e a DCVG no gasoduto Sergipe/Bahia.

De acordo com a Norma NACE RP0502-2002 (2002), as inspeções pela técnica DCVG devem ser realizadas de 4 em 4 anos. Esta Norma apresenta os quatros estados de um determinado defeito no revestimento que podem ser visto na Tabela 11.

Tabela 11: Estados eletroquímicos de defeitos no revestimento (NACE RP0502, 2002)

Categoria Eletroquímica	Comentário
Catódico/Catódico (C/C)	As falhas são catódicas em todas as circunstâncias, ou seja, estão protegidas com o SPC operante (<i>On</i>) e permanecem polarizadas quando o sistema é desligado (<i>Off</i>). São consumidoras de corrente, mas não apresentam processo corrosivo.
Neutro/Catódico (N/C)	Os defeitos estão protegidos com o SPC operante (<i>On</i>) e voltam ao seu estado natural (Sem polarização) quando o sistema é desligado (<i>Off</i>). São consumidoras de corrente mas não apresentam processo corrosivo.
Anódico/Catódico (A/C)	Estes defeitos estão protegidos quando o SPC está operante (<i>On</i>), mas são anódicos quando é desligado (<i>Off</i>). Se o SPC falhar pode-se iniciar o processo corrosivo.
Anódico/Anódico (A/A)	Os defeitos não recebem proteção com o SPC nas condições operante ou inoperante. Estes defeitos têm maior probabilidade de apresentar processo corrosivo.

Em resumo a técnica “DCVG” permite:

- Identificar a localização exata dos defeitos no revestimento do duto;
- Determinar o grau de importância destes mesmos defeitos;
- Avaliar a extensão dos defeitos localizados;
- Identificar e investigar interferências que possam estar afetando o duto;
- Determinar a localização exata dos anodos instalados.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi analisada a influência do bloqueio de sais de carbonato que se formam sobre a superfície de uma tubulação que está sobre o efeito do sistema de polarização catódica. As reações de redução de H^+ e do O_2 ocorrem durante a aplicação deste sistema de proteção, o que pode favorecer problemas como descolamento catódico e a permeação de hidrogênio no metal. Com a redução destas substâncias o meio torna-se básico, principalmente, sobre região desprotegida do aço. A formação dos sais de carbonato é favorável em pH alcalino, sendo que, após precipitarem sobre uma falha ou nos poros do revestimento, poderão criar um bloqueio que poderá minimizar ou cessar as reduções do H^+ e do O_2 sobre a superfície metálica evitando o processo de descolamento catódico, além de diminuir a permeabilidade que alguns revestimentos apresentam. Os sais esperados foram de carbonatos de cálcio ($CaCO_3$) e de magnésio ($MgCO_3$), cuja precipitação pode ser vista nas reações 13 e 14.



Três revestimentos orgânicos que são comuns na proteção de em tubulações enterradas foram utilizados, sendo eles o Epóxi Líquido, FBE (Fuel Bond Epoxy) e o Polietileno Tripla Camada (PE3L). Os revestimentos FBE e o Polietileno Tripla Camada são considerados de alta performance, como pode ser visto nos estudos de FREITAS e NEWMAN (2004) e FREITAS e SCANTLEBURY (2004). Nas seções de tubulação pequenas falhas foram feitas, segundo a Norma ASTM G8 (1996), e foi aplicado um sistema de polarização catódica. Com isso, analisou-se a formação de sais de carbonato que precipitaram e uma possível proteção contra a corrosão que estes sais podem propiciar, formando uma barreira mecânica entre o meio e o metal, afetando também o potencial do eletrodo na interface.

Estudos de permeação também foram feitos com o objetivo de determinar a eficiência de proteção contra a corrosão dos sais de carbonato, a partir do momento que são formados sobre a superfície do metal protegido catodicamente. A variação na corrente de permeação mostrará a eficiência no bloqueio destes sais.

Devido à eficiência do bloqueio por estes sais, poderá ser proposto o condicionamento do solo nas regiões em que falhas sejam detectadas. A técnica DCVG poderá detectar a região de falha sem que seja necessário que a tubulação seja retirada para reparo. A alteração nas características do solo envolverá o controle de pH e adição de sais que favorecerão à precipitação do carbonato durante a aplicação do sistema de proteção catódica, em locais onde houver defeitos no revestimento externo aplicado à tubulação.

Para o início deste estudo foram preparadas soluções sintéticas de solo em laboratório. Estas soluções foram feitas a partir de composições de soluções sintéticas comuns para simular o solo, da composição de estudos realizados em regiões do Brasil e de solos de algumas regiões do mundo. Estes valores foram obtidos através de análises feitas no próprio laboratório e de pesquisa bibliográfica, chegando-se então a uma composição que pudesse ser representativa quanto ao tipo e quantidade dos elementos (na forma de cátions e ânions) mais comuns.

A utilização de solução sintética para simular um solo tem sido comum, podendo ser observado em estudos de autores como KIM e KIM (2001) que estudaram o efeito da temperatura junto a um sistema de proteção catódica de tubulações enterradas, com uma temperatura variando de 25 a 95°C. Para estes estudos, utilizaram uma solução sintética de solo baseada em índices médios de solos coletados em campo. Outros autores que utilizaram solução sintética de solo em seus estudos foram CHEN e SUTHERBY (2004) com amostras de solos coletados próximas às tubulações enterradas no Canadá, objetivando de avaliar o efeito do ambiente na taxa de crescimento de trincas em pH próximo do neutro.

Os ensaios foram realizados em laboratório utilizando seções de tubulação com os revestimentos citados anteriormente sendo o meio constituído por soluções sintéticas de solo formuladas com sais de carbonato, sendo descrita posteriormente. Uma falha no revestimento baseada na Norma ASTM G58 (1996) foi produzida e a tubulação ficou em contato com a solução sintética. Junto a este sistema foi aplicado um potencial catódico para que o metal atingisse e se mantivesse na região de sua

imunidade, fazendo com que ficasse protegido. O eletrodo de Hg/HgSO₄ foi usado como referência em todos os ensaios. Outro eletrodo de referência utilizado nesta tese foi o de calomelano para os ensaios de permeação de hidrogênio, em conjunto com o de Hg/HgSO₄.

A seguir será apresentada uma breve descrição dos procedimentos adotados nesta pesquisa.

4.1. Ensaios de Laboratório

A metodologia foi dividida em etapas que podem ser vistas a seguir:

1. Escolha e caracterização dos materiais estudados;
2. Estudo e preparo das soluções sintéticas de solo;
3. Avaliação físico-química das soluções sintéticas;
4. Aplicação de polarização catódica;
5. Análise de descolamento catódico;
6. Ensaios de permeação de hidrogênio.

Faz-se importante salientar que a análise dos revestimentos quanto ao critério de descolamento catódico realizou-se apenas de maneira visual, observando as características do revestimento antes e após os ensaios, sendo este procedimento realizado como um ensaio complementar para determinação da eficiência dos precipitados de carbonato sobre a falha. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (23°C).

4.2. Caracterização dos Materiais

Foram utilizadas seções de tubulação revestidas com Epóxi Líquido, Fuel Bond Epoxy (FBE) e Polietileno Tripla Camada (PE3L) para avaliação de eficiência de proteção, levando-se em consideração a aderência, porosidade e morfologia. A Figura 18 mostra estas seções de tubulação, que já estavam com os revestimentos aplicados, sendo apenas feitos os testes para esta tese.



Figura 18: Seções de tubulação revestidas com Epóxi Líquido, FBE e PE3L, respectivamente

As espessuras mínimas, médias e máximas, além do desvio padrão de cada revestimento podem ser vistos na Tabela 12. Os valores foram determinados a partir da coleta de 30 pontos, aleatoriamente, ao longo das seções de tubo revestidas, podendo ser observada a não homogeneidade da espessura ao longo das tubulações.

Tabela 12: Análise da espessura dos revestimentos Epóxi Líquido, FBE, PE3L nas tubulações utilizadas neste estudo usando um medidor eletrônico

Revestimento	Mínimo (μm)	Médio (μm)	Máximo (μm)	Desvio Padrão
Epóxi Líquido	246	350	495	73,6
FBE	450	540	646	68
PE3L	2332	2492	2683	114

O revestimento Epóxi Líquido foi o que apresentou a menor espessura, quando comparado ao FBE e o PE3L. Outra característica da tubulação revestida com Epóxi Líquido são os muitos pontos de enrugamento e pequenas falhas do revestimento observadas ao longo da seção revestida, o que já é um fator a ser considerado na avaliação dos resultados dos ensaios, pois irá reduzir a sua eficiência de proteção. A característica deste revestimento pode ser levada em consideração quanto ao favorecimento ao descolamento catódico, confirmando o que foi observado e descrito

por BIERWAGEN (1996) segundo o qual, um dos critérios para que haja a perda de eficiência de proteção ocorre quando o revestimento não é aplicado uniformemente ou apresenta defeito no filme.

Para rápidos testes de polarização foram utilizados corpos-de-prova de aços API X60, pois estes são os de composição mais comum em tubulações, sendo considerado um aço de média resistência de acordo com a NORMA API 5L (2000). Sua composição pode ser visto, a seguir, na Tabela 13:

Tabela 13: Composição química (% peso) do aço API X60

Composição Química	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P
(% peso) Máxima	0,12	1,42	0,29	0,02	0,02	0,01	0,009	0,021

O aço utilizado no teste de permeação de hidrogênio foi o ASTM A516 G60, sendo um aço de composição semelhante ao usado em tubulações e também semelhante ao API X60. Sua composição pode ser vista na Tabela 14. O uso deste aço se deu pelo fato de já ter amostras com dimensões adequadas para utilização neste ensaio, o que não ocorreu com o aço X60.

Tabela 14: Composição química (% peso) do aço ASTM A516 G60

Composição Química	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al
(% peso) Máxima	0,15	0,95	0,20	0,02	0,01	0,01	0,02

Estes aços apresentam composições que se assemelham no que se refere aos elementos que seriam eficientes na proteção contra a corrosão, sendo estes o cromo (0,02%), o níquel (0,01%) e molibdênio (0,01%). Esta característica permitiu a utilização destes aços nos ensaios.

4.3. Solução Sintética

A solução sintética foi definida baseada nos valores de composição de solo e de soluções sintéticas já apresentadas na literatura. A composição e concentração foram obtidas a partir de referências como a Norma ASTM G8 (1996) que apresenta uma solução aquosa contendo 1% de cada um dos seguintes sais: cloreto de sódio (NaCl), sulfato de sódio (Na₂SO₄) e Carbonato de Sódio (Na₂CO₃). Outras referências que podem ser citadas como úteis para esta tese são as de FERREIRA (2005) que determinou os tipos de metais, ânions e suas respectivas concentrações em amostras de solo de Araxá e da Antártida, além dos estudos de Kim e Kim (2001), CHEN e SUTHERBY (2004), PARKINS e ZHOU (1997) e PARKINS *et al.* (1994). As composições de referência podem ser vistas nas Tabelas 15 e 16. Fez-se a escolha dos sais levando em consideração sua composição e concentração. Os sais que se apresentaram mais comuns e com as maiores concentrações, foram os que serviram de base para o preparo da solução. Alguns sais presentes em análises de composição de solo não foram utilizados devido à sua ocorrência em poucos locais ou por apresentarem pequenas concentrações como por exemplo, o sulfato de sódio (Na₂SO₄). Sendo assim, após a escolha dos sais, uma média de valores das concentrações foi feita e, com isso, criou-se uma solução sintética de solo que pode ser usada como referência para estudos em que seja necessária simulação do comportamento do solo.

Tabela 15: Composição de diversos solos apresentados de acordo com as concentrações obtidas na literatura

Composição	KIM, J-G E KIM, Y-W (2001)			CHEN, W.E SUTHERBY, R. (2004)						PARKINS, R. E ZHOU, S. (1997)		
	Synthetic			HC4			NOVATW					
	Sal	Metal	Anion	Sal	Metal	Anion	Sal	Metal	Ânion	Sal	Metal	Ânion
	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)
CaCl ₂	0,133	0,048	0,085	0,0255	0,009	0,016	-	-	-	-	-	-
CaCl ₂ .2H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,181	0,065	0,116
MgSO ₄	-	-	-	0,0274	0,005	0,022	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,059	0,011	0,023	-	-	-	-	-	-	0,131	0,013	0,051
CaCO ₃	-	-	-	0,0606	0,024	0,036	0,230	0,092	0,138	-	-	-
NaHCO ₃	0,208	0,057	0,148	0,0195	0,005	0,014	0,437	0,119	0,317	0,484	0,132	0,351
KCl	-	-	-	0,0035	0,002	0,001	0,015	0,008	0,007	0,112	0,059	0,053
CaSO ₄ .2H ₂ O	-	-	-	-	-	-	0,035	0,008	0,019	-	-	-
H ₂ SO ₄ (97 % água)	0,048	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HNO ₃ (70 % água)	0,022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	6,76			6,29 (5% CO ₂ , N ₂)			7,11 (5% CO ₂ , N ₂)			8,6		
Resistividade	1,736 kOhm/cm											

Tabela 16: Composição de diversos solos apresentados de acordo com as concentrações obtidas na literatura (continuação)

Composição	PARKINS, R <i>et al.</i> (1997)											
	NS1			NS2			NS3			NS4		
	Sal (g/L)	Metal (g/L)	Anion (g/L)	Sal (g/L)	Metal (g/L)	Anion (g/L)	Sal (g/L)	Metal (g/L)	Anion (g/L)	Sal (g/L)	Metal (g/L)	Anion (g/L)
CaCl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,159	0,043	0,077	0,073	0,020	0,035	0,008	0,002	0,004	0,181	0,049	0,087
MgSO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,106	0,010	0,041	0,254	0,025	0,099	0,089	0,009	0,035	0,131	0,013	0,051
CaCO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaHCO ₃	0,504	0,138	0,366	1,031	0,282	749	0,559	0,153	0,406	0,483	0,132	0,351
KCl	0,149	0,078	0,071	0,142	0,074	0,067	0,037	0,019	0,017	0,122	0,064	0,058
CaSO ₄ .2H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ (97 % água)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HNO ₃ (70 % água)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	8,5											
Resistividade												

A solução NS4 (composição que pode ser vista na Tabela 15) é uma das mais utilizadas em laboratório para simular o solo. Esta solução tem inicialmente um pH de 8,0 a 8,5. Com o borbulhamento de uma mistura de N₂ com 5% de CO₂, abaixa-se o pH para em torno de 6,5 a 7. Esta solução foi elaborada por PARKINS *et al.* (1994), que além desta, prepararam soluções sintéticas variadas, classificando-as como NS1, NS2 e NS3 para analisar a influência do meio no estudo de corrosão sob tensão. BUENO (2003), em sua dissertação de mestrado, utilizou esta mesma solução (NS4) para avaliar a suscetibilidade à corrosão sob tensão dos aços da classe API X46, X60 e X80, comprovando a praticidade e a confiabilidade de estudar a corrosão do solo baseada em uma solução sintética.

Neste ambiente, vários elementos são encontrados, como pode ser visto no estudo de FERREIRA (2005). Apesar da grande variedade, muitos desses elementos apresentam concentrações pequenas, não sendo influentes na mudança das características físico-químicas do meio, podendo então não fazer parte de uma composição de solução sintética de solo. Como exemplo pode ser citado o Boro (B) que apresentou uma concentração média de 0,020 g/L. Do ânion pode ser citado o F⁻ que tem uma composição média abaixo de 0,01 g/L.

Com base nestas informações, três soluções sintéticas foram preparadas. Inicialmente fez-se a escolha de quais os cátions e ânions eram mais comuns em composição de solos obtidos em literatura. Os cátions escolhidos foram o Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ e K⁺. Para os ânions, a escolha foi Cl⁻, SO₄²⁻ e HCO₃⁻.

Existe um teor limite de umidade, a partir do qual todos os constituintes solubilizáveis do solo se encontram em solução, e nesta condição, diz-se que o solo está saturado em água. SERRA (2006) relata que ao se aumentar continuamente o teor de umidade do solo, também aumenta-se a solubilização dos sais presentes. A mistura obtida da saturação do solo com água é heterogênea e a parte líquida dessa mistura é denominada extrato aquoso. O extrato aquoso, ao conter os constituintes solúveis do solo, tem sido considerado como representativo de algumas características importantes de corrosividade do solo. Bueno (BUENO, 2003) também descreve os procedimentos para coleta de solos e preparação do extrato aquoso.

Após a escolha dos sais, foram analisadas as concentrações que seriam utilizadas, sendo assim, foi adotado o seguinte critério de preparação das soluções:

1. Solução 1: Valores mínimos de concentração de cada um dos sais;
2. Solução 2: Valores intermediários de concentração de cada um dos sais;
3. Solução 3: Valores máximos de concentração de cada um dos sais;

Os valores das soluções sintéticas serão apresentados no capítulo de resultados e discussão.

4.4. Métodos Experimentais

Para os ensaios com as tubulações revestidas, uma falha de diâmetro 7 mm foi provocada, segundo proposto pela NORMA ASTM G58 (1996). Esta falha permitiu o contato direto da tubulação com o meio para que fosse possível a análise da eficiência de bloqueio causada pelo depósito de carbonato. As falhas, em todos os revestimentos, foram de mesmo tamanho para uma padronização. Estas podem ser vistas na Figura 19.



Figura 19: Falha nos revestimentos de 7 mm

A essas tubulações foram coladas células de Policloreto de vinila (PVC) de 300 mL de volume total. Esta foi feita com uma tampa de acrílico com furos para a entrada dos eletrodos, podendo ser vista na Figura 20. No interior da célula foi colocada a solução sintética FP1 usada para os ensaios de modo que a região aonde foi produzida a falha, citada anteriormente, estivesse no centro da célula. O eletrodo de trabalho utilizado foi a própria tubulação. Uma base plana, com dois suportes, foi

utilizada para apoiar as seções de tubulação. O esquema montado para o ensaio é apresentado na Figura 21. O eletrodo de referência utilizado foi o de Mercúrio-Sulfato Mercuroso (ess).



Figura 20: Célula colada às tubulações e que conteve a solução para os testes

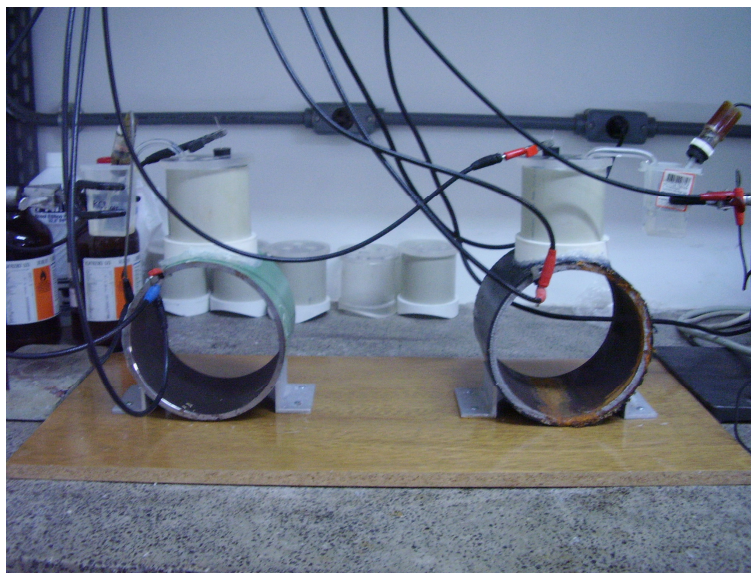


Figura 21: Sistema montado para os ensaios nas tubulações revestidas com FBE e o PE3L

Durante os ensaios, pôde-se verificar também a eficiência dos revestimentos Epóxi Líquido, FBE e PE3L. O estado da superfície do corpo-de-prova foi acompanhado durante os ensaios e melhor observado no final deles.

4.4.1. Ensaios de Polarização Catódica

Ensaios de polarização catódica foram realizados para se determinar o potencial a ser aplicado nos estudos realizados. O valor escolhido foi obtido tanto por este ensaio, quanto pela análise no diagrama de Pourbaix do Ferro. Com este valor, o metal atingiu a região de imunidade, ficando protegido e, como consequência, verificou-se o aumento do pH que favorece a precipitação dos sais de carbonato.

Para determinação do sal precipitado foi feita a análise de raios X pelo equipamento Rigaku Miniflex, com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e corrente elétrica de 15 mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ de 2° a 70° , com velocidade do goniômetro de $0,05^\circ/\text{min}$. A radiação utilizada foi a de $\text{Cu}_{K\alpha}$ de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

A aplicação de um potencial constante foi feita durante um período de 2 meses, sendo utilizado um potenciostato OMNIMETRA PG 05. O equipamento AUTOLAB PGSTAT 302N também foi utilizado, em seu módulo GPES (General Purpose System Software), em meio de solução sintética com varredura de 20 mV/min de 3 em 3 mV, porém, para ensaios de duração de 15 minutos. O sistema de polarização catódica foi aplicado durante 2 meses para as tubulações revestidas com FBE e o PE3L, sendo suficiente para que fosse observada a formação dos sais de carbonato sobre a superfície dos corpos-de-prova e a eficiência de proteção que estes promovem à medida que são depositados.

O potencial a circuito aberto para os aços em contato com a solução sintética FP1 foi de $-1060 \text{ mV}_{\text{ess}}$, equivalendo a um potencial de $-404 \text{ mV}_{\text{ehs}}$. Juntamente com o valor de pH, foi analisado pelo diagrama de Pourbaix do Ferro o valor do potencial a ser aplicado para a proteção da tubulação. O ensaio de polarização catódica no aço X60 confirmou a escolha de um potencial catódico de 500 mV abaixo do potencial de corrosão, levando a um potencial de $-1560 \text{ mV}_{\text{ess}}$, o que corresponde a $-904 \text{ mV}_{\text{ehs}}$. Utilizando a Norma 15589-1 (2003) como referência, este potencial está 20 mV abaixo do valor que inicia a superproteção que é $-1540 \text{ mV}_{\text{ess}}$. Com este valor, pretende-se favorecer as reações de redução do H^+ e O_2 .

A NORMA ISO 15589-1 (2003) apresenta os critérios mínimos exigidos para um sistema de proteção catódica em estruturas enterradas. De acordo com esta norma, os critérios de proteção são:

➤ INSUFICIENTE:

- Sub-proteção - Potencial mais positivo que $-1200 \text{ mV (Hg/HgSO}_4\text{)}$,
- Superproteção - Potencial mais negativo que $-1440 \text{ mV (Hg/HgSO}_4\text{)}$, critério válido somente para estruturas *offshore*. Para estruturas em solo, potenciais abaixo de $-1540 \text{ mV (Hg/HgSO}_4\text{)}$ podem causar danos no revestimento e produção de hidrogênio na superfície do metal.

➤ SUFICIENTE:

- Potencial entre -1200 e $-1440 \text{ mV (Hg/HgSO}_4\text{)}$.

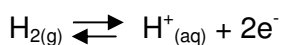
Outro ponto essencial é o critério do potencial *on* e *off*. A Norma ISO 15589-1 (2003) somente menciona como método alternativo a medida de potencial *on/off*. Entretanto, a mesma não esclarece se o potencial catódico de $-1200 \text{ mV (Cu/CuSO}_4\text{)}$, ou $-1540 \text{ mV (Hg/HgSO}_4\text{)}$, é *off* ou *on*. O potencial *off* indica o potencial efetivo da interface metal solo sem o efeito da queda ôhmica ocasionada pela resistividade do solo. Este é medido no momento imediatamente após o desligamento dos retificadores.

Baseado no conceito acima, se um duto atravessar regiões de solo muito resistivas, e se nesta região o potencial *on* de proteção catódica imposto estiver próximo da linha de imunidade, o duto poderá não estar protegido contra corrosão caso haja alguma falha no revestimento. Nesta região, parte da corrente catódica impressa pelo retificador se perde devido à queda ôhmica. Neste caso, o potencial catódico efetivamente imposto não será o potencial medido com os retificadores ligados, sendo chamado de potencial *on*. Se o projeto do sistema de proteção catódica do duto for baseado no critério do potencial *on* mais negativo que $-1200 \text{ mV (Hg/HgSO}_4\text{)}$, desconsiderando as medidas de potencial *off*, não será possível detectar estas regiões ao longo do duto onde o potencial catódico imposto está acima da linha de imunidade.

A importância em aplicar o potencial catódico em relação ao pH do solo é explicada pelo diagrama E vs pH do sistema Fe/H₂O a 25° C que pode ser visto na Figura 22. De acordo com este diagrama, o aço está protegido da corrosão para potenciais mais negativos que $-1273 \text{ mV (Hg/HgSO}_4\text{)}$, sendo que este valor é válido

somente para solos com pH até 9,32. Para solos com pH entre 9,32 e 14 deverá ser mais negativo, sendo necessário utilizar as equações propostas por POURBAIX (1974) para se calcular o potencial adequado de proteção, de modo que o metal se encontre efetivamente dentro do regime de imunidade. Assim, ao ocorrerem falhas no revestimento em solos com pH acima de 9,32, o duto estaria suscetível à corrosão externa. Esta suscetibilidade será maior ou menor em função da corrosividade deste ambiente.

Para o cálculo do potencial de acordo com a variação do pH utiliza-se a seguinte reação:



$$E_0 = 0,000 + 0,0591\text{pH}$$

Nos cálculos feitos por POURBAIX (1974), com energia livre do íon Fe^{2+} igual a -20300 cal/mol , a equação seria a seguinte:

$$E^0_0 = \mu^0_{\text{Fe}^{2+}} / 23060 \cdot n$$

$$E^0_0 = -20300 / 23060 \cdot 2 = -0,474 \text{ V}_{\text{ehs}}$$

$$E_0 = -0,474 + 0,0295 \log(\text{Fe}^{2+})$$

Para $(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-6}$, tem-se

$$E_0 = -0,440 + 0,0295 \log(\text{Fe}^{2+})$$

Neste caso, o domínio de imunidade seria alcançado para potenciais menores ou iguais a $-0,617 \text{ V}_{\text{ehs}}$ ou $-1,273 \text{ V}_{\text{ess}}$, para pH menor ou igual a 9,00.

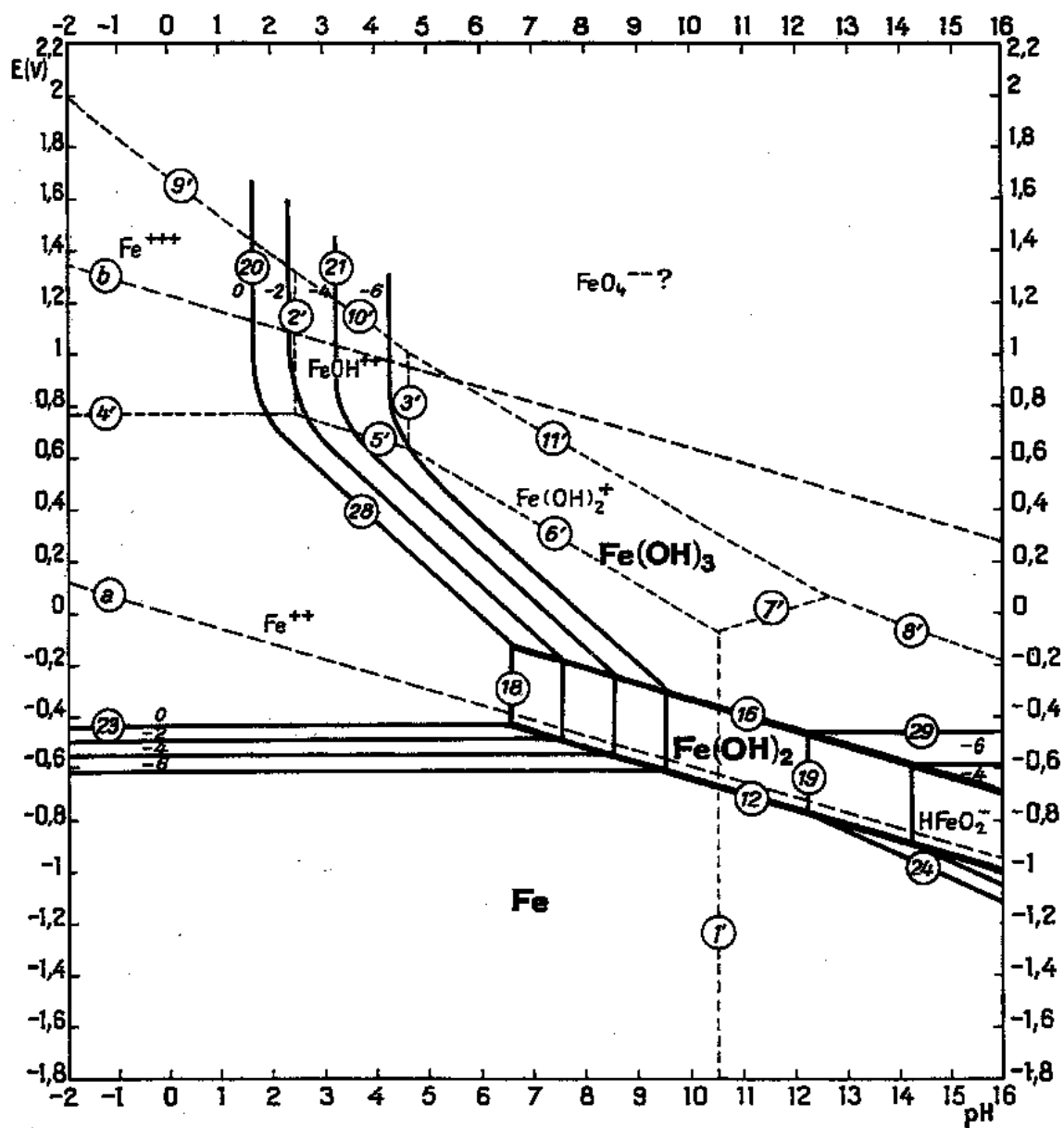


Figura 22: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H₂O a 25°C (POURBAIX, 1996)

4.4.2. Ensaios de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados com o auxílio do equipamento AUTOLAB PGSTAT 302N, em módulo FRA (Frequency Response Analysis) dentro dos seguintes períodos de 1 hora, 1 dia, 3 dias, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas, 1 mês e 2 meses. A aplicação da polarização catódica era interrompida para que fossem feitas as medidas de impedância. Para que não houvesse algum tipo de interferência, os ensaios de impedância foram rápidos, em torno de 15 min, não comprometendo o processo de proteção. A frequência de trabalho explorada foi de 10^3 a 10^{-2} Hz, com 10 leituras realizadas por década de frequência e perturbação de amplitude de 10 mV. Através dos diagramas obtidos foi possível observar um aumento na resistência de polarização (R_p) para todos os ensaios com o tempo de ensaio.

4.4.3. Ensaio de Permeação de Hidrogênio

Este ensaio teve por objetivo analisar como a formação dos sais de carbonato alteraria o processo de permeação de hidrogênio. Nestes ensaios foram utilizadas as soluções FP1 e a FP2. A solução FP2 serviu para critério comparativo, pois esta, não continha sais de carbonato de cálcio. Neste ensaio foram aplicados potenciais que levassem o metal ao seu domínio de imunidade e, a partir daí, determinou-se a densidade de corrente de permeação que foi saturada em cada sistema. Um potencial abaixo do potencial de circuito aberto foi aplicado, seguindo os critérios determinados no item 3.5.1. Com base nas densidades de corrente, foi possível realizar uma comparação entre as soluções utilizadas, levando-se em consideração a presença dos sais de carbonato e a eficiência de proteção destes sais depositados.

As características e o procedimento para o ensaio de permeação de hidrogênio são apresentados a seguir:

A célula de permeação utilizada apresenta dois compartimentos, em um lado ocorrem as reações anódicas e no outro ocorrem as reações catódicas. Junto a ela, dois potenciostatos da marca OMNIMETRIA, modelo PG-05 foram utilizados para aplicação dos potenciais anódico e catódico. Uma amostra de aço ASTM A516 G60, que apresentava dimensões de 37 x 115 x 6mm, foi fixada entre os compartimentos. Do lado anódico da célula adicionou-se uma solução 1mol/L de NaOH e, após a

estabilização do potencial a circuito aberto do sistema, um potencial de 100 mV foi aplicado por um dos potenciostatos para garantir que todo hidrogênio atômico que permear fosse oxidado. Após o sistema apresentar um valor de corrente menor do que $1\mu\text{A}$, fez-se a adição da solução teste do lado catódico, solução esta que continha os íons H^+ . Estes íons são reduzidos na superfície do metal, formando o hidrogênio atômico que poderá permear. Um valor de potencial de 500 mV abaixo do potencial de corrosão foi aplicado no lado catódico pelo segundo potenciostato. A aquisição dos dados foi obtida por um multímetro de marca Agilent Multimeter 34401A ligado a um computador para a aquisição dos dados gerados.

Os eletrodos de referência utilizados foram os de sulfato mercurioso no lado catódico da célula e de calomelano no lado anódico. Foram utilizados contra-eletrodos de platina em ambos os lados da célula. O sistema montado pode ser visto na Figura 23.

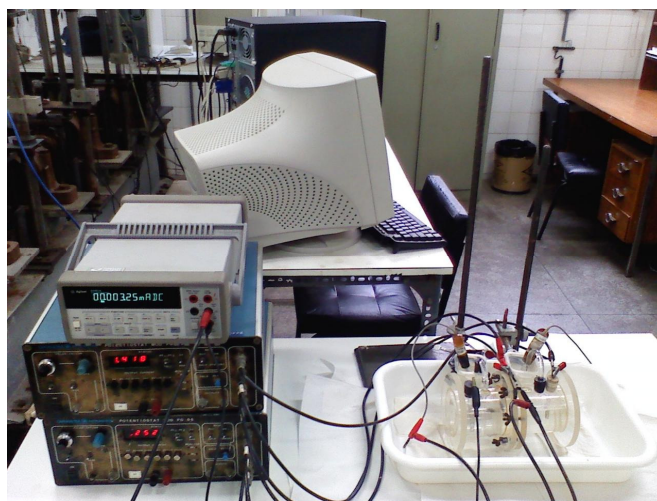


Figura 23: Equipamentos utilizados para os ensaios de permeação

Uma visão mais próxima da célula de permeação de hidrogênio, com os eletrodos correspondentes, é apresentada na Figura 24. O lado direito é o lado catódico e o esquerdo o anódico.

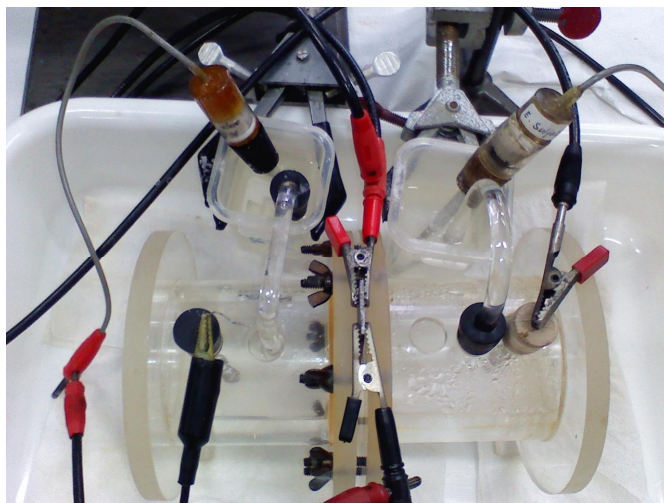


Figura 24: Uma visão mais próxima da célula de permeação com os detalhes do ensaio

Foram utilizadas as soluções FP1 e FP2 para se avaliar o comportamento do sistema e observar qual das duas apresentaria o maior fluxo de permeação, verificando-se, desta forma, a influência da presença de carbonato no meio como agente bloqueador desta permeação. Todos os ensaios foram iniciados no potencial de corrosão e, após estabilização, o potencial catódico foi aplicado até se alcançar uma densidade de corrente máxima. Os ensaios tiveram a duração de cerca de 90 horas.

Um outro ensaio de permeação de hidrogênio proposto teve por objetivo avaliar se a quantidade de hidrogênio que permeasse seria suficiente para descolar o revestimento do lado externo do metal. O procedimento do ensaio será descrito a seguir.

1. O interior das seções foi jateado para que a superfície ficasse isenta de matéria oxidada para aplicação da fita e da tinta;
2. Uma fita de 90 cm² de área foi colocada no centro da seção de tubo para isolar uma determinada área. O esquema montado é apresentado na Figura 25.



Figura 25: Seção de tubulação jateada, antes da pintura da área não exposta, com a fita colada para isolar a área de 90 cm^2 que seria exposta

3. A área que não está com a fita foi pintada, usando-se um pincel, com uma tinta epóxi utilizada no setor marítimo e indústria. Duas demãos foram aplicadas, sendo que a segunda após um intervalo de 3h da primeira, aproximadamente. Ao final da aplicação da tinta, uma espessura média de $380\text{ }\mu\text{m}$ (obtida a partir dos valores coletados de 30 pontos, aleatoriamente, ao longo da região pintada) foi determinada. Após um período de, aproximadamente, 24 horas de secagem, uma base de acrílico foi colada na parte inferior da seção de tubo para que a solução pudesse ficar no seu interior. O sistema é apresentado na Figura 26.



Figura 26: Seção de tubo com a parte interna pintada

4. Após 24 horas de aplicação da segunda demão, a fita foi retirada e apenas a área coberta por ela ficou exposta para o ensaio (Figura 27).

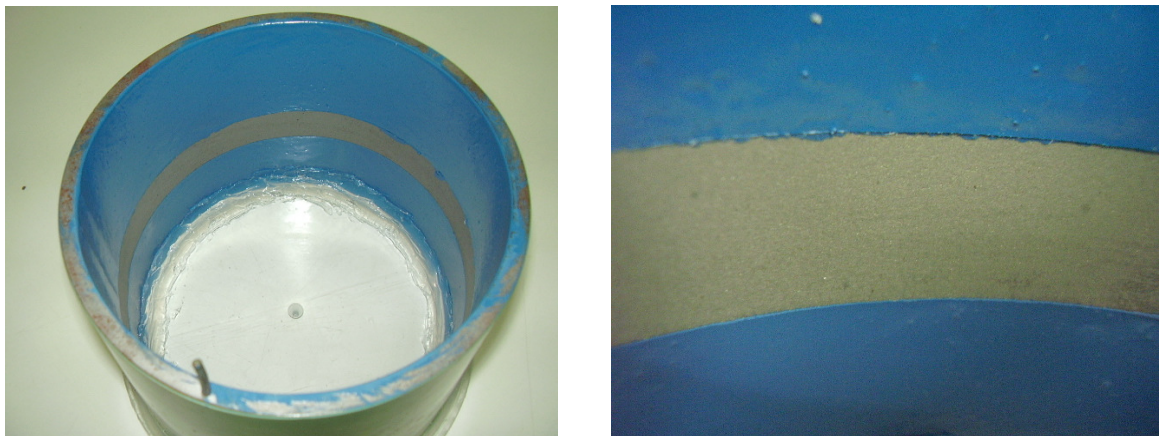


Figura 27: Seção de tubo com a área exposta de 90 cm^2 para o ensaio

5. Como contra eletrodo foram utilizados 5 (cinco) eletrodos de grafite, com uma área total de aproximadamente 300 cm^2 .
6. O eletrodo de referência foi o de sulfato mercurioso para todos os ensaios.

A solução FP1 foi colocada no interior da seção de tubo até que esta fosse completamente preenchida. A estabilização do potencial a circuito aberto do sistema ocorreu no tempo de aproximadamente 1 hora no valor de $-1070 \text{ mV}_{\text{ess}}$. Com o potencial de -500 mV aplicado, usando os critérios para os ensaios para análise da resistência do revestimento, o valor do potencial atingiu $-1570 \text{ mV}_{\text{ess}}$ e se manteve constante. O tempo de ensaio foi de 2 meses, sendo que o revestimento era observado diariamente para tentar identificar possíveis alterações de sua aparência inicial.

O esquema do ensaio de permeação interna, utilizando a seção de tubulação é apresentado na Figura 28. Uma visão mais próxima da célula é apresentada na Figura 29.

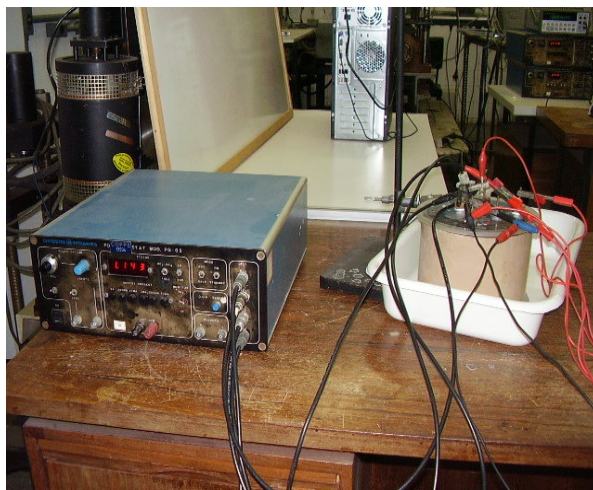


Figura 28: Sistema de ensaio de permeação de hidrogênio



Figura 29: Uma visão mais próxima da célula para o sistema de ensaio de permeação de hidrogênio

Vários autores (ASM METALS HANDBOOK, 2003) relatam que parte do H^+ presente na interface metal/solução se reduz para gás hidrogênio (H_2) e parte para hidrogênio atômico adsorvido (H^0_{ADS}). Neste caso, é este hidrogênio atômico adsorvido que causa os danos no duto. É importante considerar que todo duto que está sob um sistema de proteção catódica, poderá sofrer efeitos de danos pelo hidrogênio dependendo do potencial catódico *off*.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresentará os resultados experimentais obtidos nos ensaios em laboratório, tendo por objetivo avaliar a eficiência de proteção contra a corrosão dos sais de carbonato. A presença destes sais no meio pode ser importante na proteção dos dutos em caso de falha no revestimento e/ou no caso de falha no sistema de proteção catódica. Esta eficiência foi comprovada pelos resultados dos valores de potencial quando o sistema de polarização catódica foi interrompido (E_{off}), pelos valores de corrente e análise de impedância.

Outro ensaio realizado foi o de permeação de hidrogênio. Este teste teve como objetivo estudar a eficiência do bloqueio dos sais de carbonato inibindo a permeação do átomo de hidrogênio que favorece à fragilização do aço. Estes sais precipitam em pH acima de 8,0, sendo observada sua presença por um depósito branco sobre toda a superfície do metal protegida catodicamente e confirmada pela análise de raios X.

5.1. Solução Sintética

Inicialmente, considerou-se que a preparação de uma solução sintética de solo pode ser considerada um método prático e eficiente para estudos em laboratório. O estudo para preparação da solução sintética FP1 e os critérios de preparação foram analisados na metodologia. Observa-se que as soluções sintéticas SS1, SS2 apresentaram pH próximo do neutro, podendo ser comparadas a solos com características ácido-neutras, bem comum em solos brasileiros. A solução SS3 apresentou pH acima de 7,30, possivelmente devido à alta concentração dos sais no meio, como por exemplo o NaHCO_3 com concentração de 1,031 g/L, o que favorece o processo de hidrólise básica. As soluções sintéticas de solo preparadas podem ser vistas na Tabela 17.

Tabela 17: Soluções sintéticas (SS) de solo preparadas em laboratório com suas respectivas composições, concentrações e valor de pH

SS 1			SS 2		SS 3	
Substância	g/L	pH	g/L	pH	g/L	pH
CaCl ₂	0,020	6,50	0,120	6,80	0,181	7,30
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,032		0,150		0,650	
NaHCO ₃	0,010		0,466		1,031	
KCl	0,008		0,073		0,149	

A solução 1 foi descartada pelo fato de apresentar a concentração de todos os sais pequena, sendo que estavam abaixo de 0,050 g/L. Para este estudo, optou-se por uma solução que apresentasse concentrações mais elevadas, acima de 0,1g/L, dos compostos de cálcio, magnésio e bicarbonato, os quais favorecem a formação dos sais de carbonato. Logo, as soluções 2 e 3 foram utilizadas como referência para esta pesquisa por apresentarem uma concentração maior destes sais.

Com o propósito de analisar a influência da presença de carbonato (comum em solos rochosos e solos condicionados) foi feita a adição de 0,060g/L de CaCO₃ para favorecer a precipitação de sais de carbonato. A presença deste sal no meio resultou na estabilização do pH da solução em torno de 7,5 (levemente básico). Para a NS4, solução comum utilizada em vários estudos sobre corrosividade do solo, observa um pH em torno de 8,5, ou seja, um pH elevado. A solução sintética FP1 representa, quando comparada à NS4, uma solução com composição química e pH mais próximo dos observados em soluções naturais de solo.

A solução sintética preparada para este estudo é apresentada na Tabela 18, na qual foram escolhidos valores intermediários de concentração de cada uma das espécies das soluções 2 e 3 da Tabela 17. Para este estudo, foram preparadas duas soluções denominadas de FP1 e FP2, onde a primeira apresentou uma quantidade de CaCO₃ de 0,060 g/L, já a segunda com ausência deste sal. Os outros componentes das soluções são os mesmos.

Tabela 18: Valores das soluções sintéticas utilizadas neste estudo

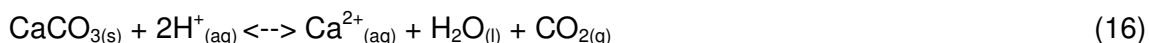
	Solução	CaCl₂.2H₂O	MgSO₄.7H₂O	NaHCO₃	KCl	CaCO₃
SS2	intermediário (g/L)	0,120	0,150	0,466	0,073	----
FP1	(g/L)	0,150	0,400	0,500	0,110	0,060
FP2	(g/L)	0,150	0,400	0,500	0,110	----
SS3	máxima (g/L)	0,181	0,650	1,031	0,149	----

A solução FP1 apresentou um pH em torno de 7,50, valor este um pouco acima dos obtidos nas soluções SS1, SS2 e SS3. Isto se deve, provavelmente, à presença do CaCO₃ que favorece o aumento de pH pelo efeito de hidrólise básica causado pela presença do ânion carbonato. Já a solução FP2 apresentou um pH de 7,20. Estas soluções tiveram seu pH aumentado à medida que foram acontecendo as reações de redução durante a aplicação da proteção catódica. Existem na literatura (BEAVERS e GARRITY, 2001; CHEN e SUTHERBY, 2004), algumas soluções que são utilizadas para simulação de solos sintéticos com pH alcalino.

As composições das soluções propostas não apresentam sais de carbonato, apenas sais de bicarbonato, pois estes em meio básico, favorecem a formação de íons carbonato. Porém, neste estudo, será proposta a adição de uma pequena concentração de CaCO₃ com o objetivo de favorecer a precipitação de sais de carbonato sobre a superfície metálica pelo efeito do íon comum. Esta concentração foi baseada nos estudos de CHEN e SUTHERBY (2004) que utilizaram este sal em sua composição de solução sintética de solo. Os sais de carbonato são comuns em regiões rochosas e de água com características duras, além de regiões em que solos foram condicionados para melhora na agricultura. A dureza da água resulta da presença de cátions divalentes na água, sendo o Ca²⁺ e o Mg²⁺ os mais importantes. A dureza está relacionada com a formação de incrustações (na maior parte CaCO₃). Solos que apresentam estes compostos tendem a favorecer esta precipitação e tornam-se mais duros e menos permeáveis a líquidos ou gases.



Os sais de carbonato, em meio ácido, são solúveis, como pode ser visto nas reações 16 e 17. Porém, à medida que se utiliza um sistema de proteção catódica para proteção de uma estrutura enterrada, o pH do meio próximo à estrutura metálica protegida tende a aumentar, fazendo com que as reações 16 e 17 sigam para o sentido de formação dos sais de carbonato.



A presença de sais de CaCO_3 em solo é um parâmetro a ser considerado na avaliação das características físico-químicas do solo segundo o índice de Steinrath e Steinrath modificado (TRABANELLI *et al.*, 1972 e MAGALHÃES *et al.*, 2002).

5.2. Carbonatação

O estudo da formação de carbonato na superfície de estruturas metálicas, favorecido pelo sistema de polarização catódica em ambientes marinhos é comumente encontrado na literatura (LEE e MILLERO, 1995; HENRICH, R., 1998; KOSMULSKI *et al.*, 2002; NEVILLE e MORIZOT, 2002). Entretanto, estudos com a presença destes sais inibindo o processo corrosivo de estruturas enterradas não foi encontrada.

Levando-se em consideração as condições em que o metal foi exposto, a precipitação de algumas espécies é favorecida de acordo com a concentração das espécies utilizada nas soluções. Os prováveis sais que podem ter precipitado sobre o aço são observados na Tabela 19, onde são apresentados também os seus respectivos valores da constante do produto de solubilidade (K_{ps}). Além dos sais de carbonato, os valores de K_{ps} de hidróxido de cálcio e magnésio também são apresentados devido à possível formação destas espécies pela presença de hidroxila proveniente das reações de redução do O_2 .

Tabela 19: Sais que podem ter precipitado sobre a superfície do aço polarizado catodicamente com seus respectivos K_{ps} a 25 °C

Substância	K_{ps}
$Mg(OH)_2$	$1,1 \times 10^{-11}$
$CaCO_3$	$6,0 \times 10^{-9}$
$Ca(OH)_2$	$5,5 \times 10^{-6}$
$MgCO_3$	$5,0 \times 10^{-5}$

Por ordem de valores de K_{ps} , uma menor concentração de íons Mg^{2+} e OH^- favorecerá a precipitação do sal $Mg(OH)_2$. Porém, a concentração de OH^- não foi suficiente para que o produto de solubilidade atingisse o valor do K_{ps} . Isto foi comprovado pela análise feita pelo difração de raios X, apresentado na Figura 30, onde observa-se a presença de sais de $MgCO_3$, o que se comprova pelos valores de intensidade dos picos e os ângulos de incidência.

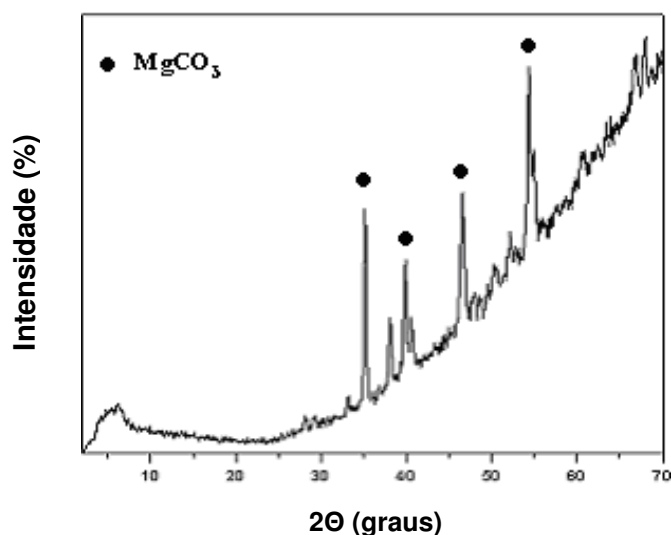


Figura 30: Difratograma de raios X do precipitado obtido sobre a superfície do metal após o ensaio de permeação com a solução FP1

Analisando os sais de carbonato e seus respectivos valores de K_{ps} , visto na Tabela 19, esperava-se que os sais de $CaCO_3$ precipitassem primeiro que os de $MgCO_3$, porém como observado pelo espectro de raios X, não houve formação deste sal. O fator que pode ter favorecido a formação do $MgCO_3$ foi a concentração dos sais utilizados na preparação da solução sintética. O sal de magnésio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) apresentou, aproximadamente, uma concentração cerca de três vezes maior do que a dos sais com a presença de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e $CaCO_3$), levando a uma maior concentração de cátions Mg^{2+} no meio, juntamente com o ânion CO_3^{2-} , fazendo com

que o produto de solubilidade atingisse o valor do K_{ps} , precipitando então o sal de $MgCO_3$.

5.3. Ensaio Eletroquímicos

Neste item serão apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos que foram realizados utilizando uma seção de duto com falha e a solução sintética descrita anteriormente, em conjunto com a polarização catódica. Os ensaios de polarização e impedância foram realizados em conjunto por revestimento. Os resultados mostram o comportamento do sistema devido à formação dos sais sobre a região polarizada e dos revestimentos ao longo do ensaio.

A eficiência de proteção dos sais de carbonato foi comprovada pelos seguintes fatores:

1. Observação dos valores de potencial que o sistema apresentou ao ser desligada a polarização catódica (E_{off}) em cada um dos períodos determinados;
2. As medidas de impedância eletroquímica que apresentaram um comportamento mais capacitivo ao longo do tempo;
3. Diminuição das correntes catódicas durante a aplicação do sistema de polarização catódica;
4. Monitoramento do potencial do sistema por um determinado tempo após o desligamento do sistema de polarização catódica;
5. Nos ensaios de permeação observou-se um menor fluxo de corrente de permeação com a solução que continha os sais de carbonato.

Os resultados dos ensaios de polarização catódica realizados com o aço X60 nas soluções citadas nas Tabelas 17 e 18, são apresentados na Figura 31. Esta análise foi importante para a escolha do potencial catódico a ser aplicado sobre o eletrodo de trabalho, levando-o para o domínio de imunidade.

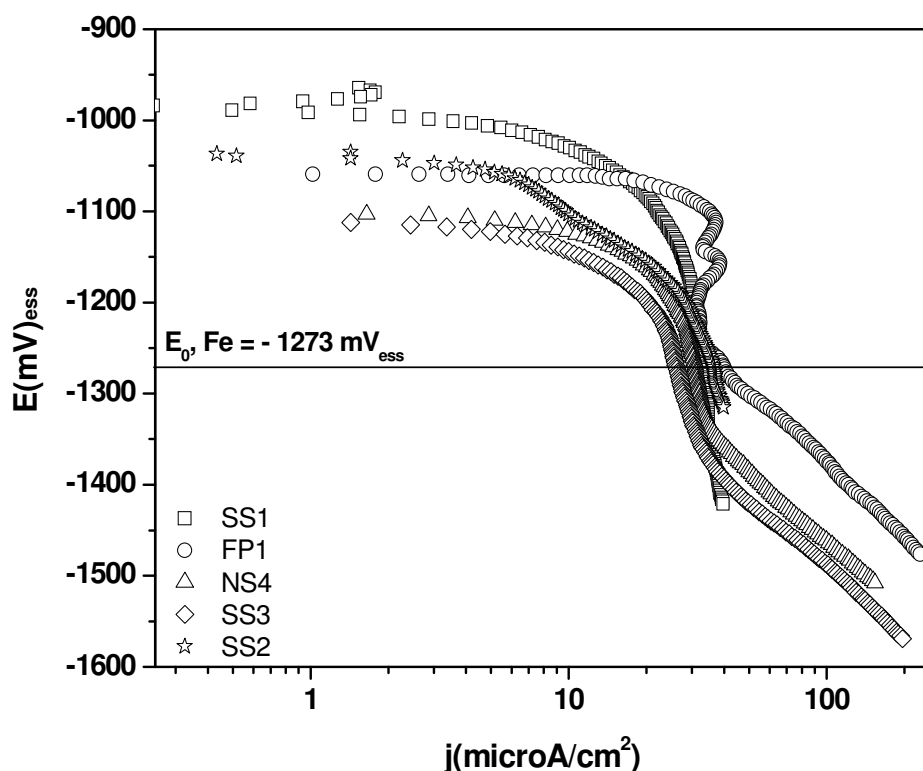


Figura 31: Curvas catódicas obtidas do aço X60 nos meios que são as soluções sintéticas descritas nas Tabelas 17 e 18, além do teste com a solução NS4

Analisando a Figura 31, observa-se que a região onde se inicia o processo de redução de hidrogênio varia de acordo com cada solução devido à concentração dos sais presentes no meio que altera o pH pelo processo de hidrólise. Os valores são apresentados na Tabela 20. O valor de potencial a ser aplicado foi confirmado pela análise no Diagrama de Pourbaix, onde o potencial de circuito aberto e o pH são levados em consideração. O potencial inicial obtido pelo metal em contato com a solução FP1 está próximo dos valores obtidos para as outras soluções, sendo mais oxidante que a solução NS4 e SS3 e menos oxidante que a SS2, valores que diferem em cerca de 100 mV.

Tabela 20: Potencial médio de corrosão do aço, potencial de equilíbrio H/H^+ , potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} para $Fe^{2+} = 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$ na condição aerado das soluções sintéticas das amostras de solo

Amostra	pH	E_{corr} (mV _{ess})	$E_{\text{equil. (H/H}^+)$ (mV _{ess})	ΔE_H $E_{\text{corr}} - E_{H/H^+}$	$E_{\text{equil. (Fe/Fe}^{2+})}$ (mV _{ess})	ΔE_{Fe} $E_{\text{corr}} - E_{Fe/Fe^{2+}}$
SS1	6,50	-964	-1040	76	-1273	309
SS2	6,80	-1035	-1058	23		238
SS3	7,21	-1112	-1082	-30		161
FP1	7,50	-1060	-1100	40		213
NS4	8,50	-1103	-1158	55		170

Os valores de $E_{\text{equil. (H/H}^+)$ foram calculados através da seguinte expressão:

$$E = 0,000 - 0,0591\text{pH}$$

Os potenciais de corrosão obtidos nos ensaios de polarização das soluções sintéticas em meio aerado, como mostra a Tabela 20, apresentam resultados acima do potencial de equilíbrio H/H^+ , situando-se acima da linha do hidrogênio, não sendo termodinamicamente favoráveis à redução desta espécie, mas apenas a do oxigênio residual ou de outra substância. A única amostra que apresentou potencial de corrosão abaixo do potencial de equilíbrio H/H^+ foi a SS3, garantindo uma condição termodinamicamente espontânea para as reações de redução do hidrogênio.

A diferença de potencial de corrosão em relação ao potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} apresentou valores diferenciados, possivelmente pela variação na concentração de seus sais que, devido a processos de hidrólise, alteram o pH e fazem com que o potencial de corrosão apresente valores distintos. Para a solução de interesse, a FP1, um potencial de 213 mV abaixo do potencial de corrosão, como um critério de polarização catódica, não seria suficiente pois o metal ainda estaria dentro do domínio de corrosão do Ferro. O potencial aplicado para o metal em contato com a solução FP1 de 500 mV abaixo do potencial a circuito aberto permitiria que este fosse para a o domínio de imunidade do aço.

As reações de redução de H^+ e O_2 (reações 10 e 11, respectivamente) ocorriam na superfície do metal durante a aplicação do sistema de polarização catódica. As soluções apresentaram um pH inicial em torno de 7,5, porém, após os ensaios com o sistema de polarização catódica aplicado passaram a apresentar pH em torno de 8,2. A variação do pH, mesmo com as reações de redução acontecendo não foi muito significativa. Isto se deve, possivelmente, à pequena área do metal exposto, fazendo com que a quantidade de substância reduzida fosse pouca. Outro fator relevante se deve à presença dos sais de carbonato que foram depositados sobre a falha, onde estes podem ter inibido as reações de redução das substâncias citadas.

Para os revestimentos FBE e o PE3L observou-se uma boa resistência à superproteção, não apresentando regiões de descolamento ou formação de bolhas, lembrando que, apenas o critério visual foi considerado. Dois fatores podem ter levado à não formação das bolhas. Uma delas é a própria resistência do revestimento contra o descolamento catódico e, como segunda hipótese, à presença dos sais de carbonato que foram depositados, inibindo assim as reações de redução de H^+ , evitando a formação de gás hidrogênio. A tubulação revestida com Epóxi Líquido teve um tempo de ensaio de apenas 1 dia, pois durante este curto espaço de tempo, foi possível observar bolhas ao longo da região ensaiada.

Após os ensaios, o pH da solução, que inicialmente era de 7,5 para a solução FP1 foi elevado para um valor em torno de 8,2. Porém, uma medida feita na região de falha da superfície do metal, utilizando papel indicador universal de pH, após 2 meses de aplicação da polarização catódica leu-se um valor de pH entre 9 e 10.

O valor de pH medido na solução é menor do que o valor encontrado na interface metal-solução sintética. Isto se deve à concentração de OH^- presente nestes dois locais e do consumo de íons H^+ . Ao ser medido o pH na solução, este OH^- encontra-se diluído na solução, fazendo com que o aumento do pH seja menos evidente. Ao ser feita a medida diretamente na superfície do metal, a concentração de OH^- nesta região é evidentemente mais elevada, caracterizando um valor mais elevado de pH. Logo, uma medida feita na superfície do metal polarizado catodicamente apresenta um valor mais preciso da alteração do pH do meio. Em trabalho apresentado no RELATÓRIO COPPETEC (2008), foram realizadas 112 medidas de pH na interface metal-solo de um duto que operou cerca de 20 anos sob proteção catódica e os valores obtidos são indicados no histograma da Figura 32.

Observa-se uma evidente alcalinização da interface, que ocorreu em um solo com valores de pH entre 4,0 e 6,5.

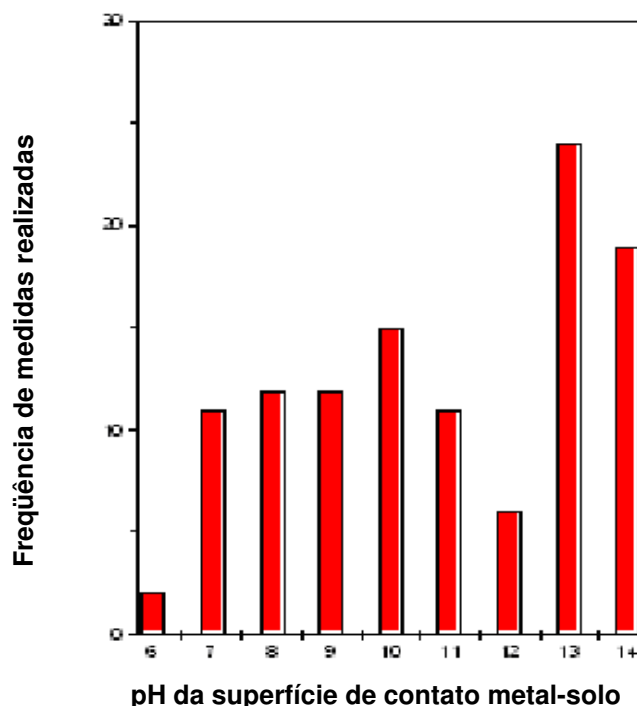


Figura 32: Frequência das medidas de pH da superfície de contato metal-solo (RELATÓRIO COPPETEC,2008)

Sendo assim, as características do pH na interface metal-solo são alteradas ao longo do período de operação do sistema de proteção catódica de um duto. O valor de pH encontrado nesta tese apresenta-se entre 9 e 10 tendo o estudo sido realizado em um período máximo de 2 meses. Para os valores de pH apresentados no RELATÓRIO COPPETEC (2008) observa-se uma tendência de aumento do pH medido na interface do duto. Valores entre 9 e 10 são encontrados com uma grande frequência, porém, observa-se que a maior frequência de medidas para valores de pH entre 13 e 14. Isto comprova o aumento de pH resultante das reações de redução de H^+ e a formação de OH^- .

O comportamento do metal antes e após a aplicação da polarização catódica é analisado pelo Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/ H_2O a 25°C apresentado na Figura 33. Deve-se considerar os seguintes pontos e as regiões em que se encontra o metal nestes ensaios:

A – Região de corrosão onde encontra-se o metal determinado pelo valor do potencial de corrosão e o pH no início do ensaio após estabilização de 1 hora;

B – O potencial do metal é deslocado para a região de imunidade após a aplicação de uma sobretensão catódica de 500 mV a partir do potencial de corrosão, considerando um pH em torno de 7,5.

C – Após o período de 2 meses de aplicação da polarização catódica, observa-se um aumento no pH da interface metal-solução, valor obtido na superfície do metal. Este aumento do pH faz com que o sistema seja deslocado para a direita no Diagrama de Pourbaix, porém, este deslocamento não altera a região em que o metal encontrava-se no início da aplicação da polarização catódica. Ou seja, o metal manteve-se ainda dentro do domínio de imunidade.

D – Região em que encontra-se o metal após o desligamento da polarização catódica. Observa-se que, ao comparar com o ponto A, houve um aumento de pH na interface metal-solução com o valor entre 9 e 10 e uma diminuição do potencial. O potencial observado foi de $-1250 \text{ mV}_{\text{ess}}$ ($-594 \text{ mV}_{\text{eph}}$), sendo que o valor de potencial para o equilíbrio Fe/Fe^{2+} na concentração de 10^{-6} g l^{-1} é de $-1273 \text{ mV}_{\text{ess}}$, correspondendo a $-617 \text{ mV}_{\text{eph}}$. A diferença é de 23 mV. Esta diferença é pequena, podendo ser considerado que a presença dos sais de carbonato levam o potencial para bem próximo do domínio de imunidade do aço.

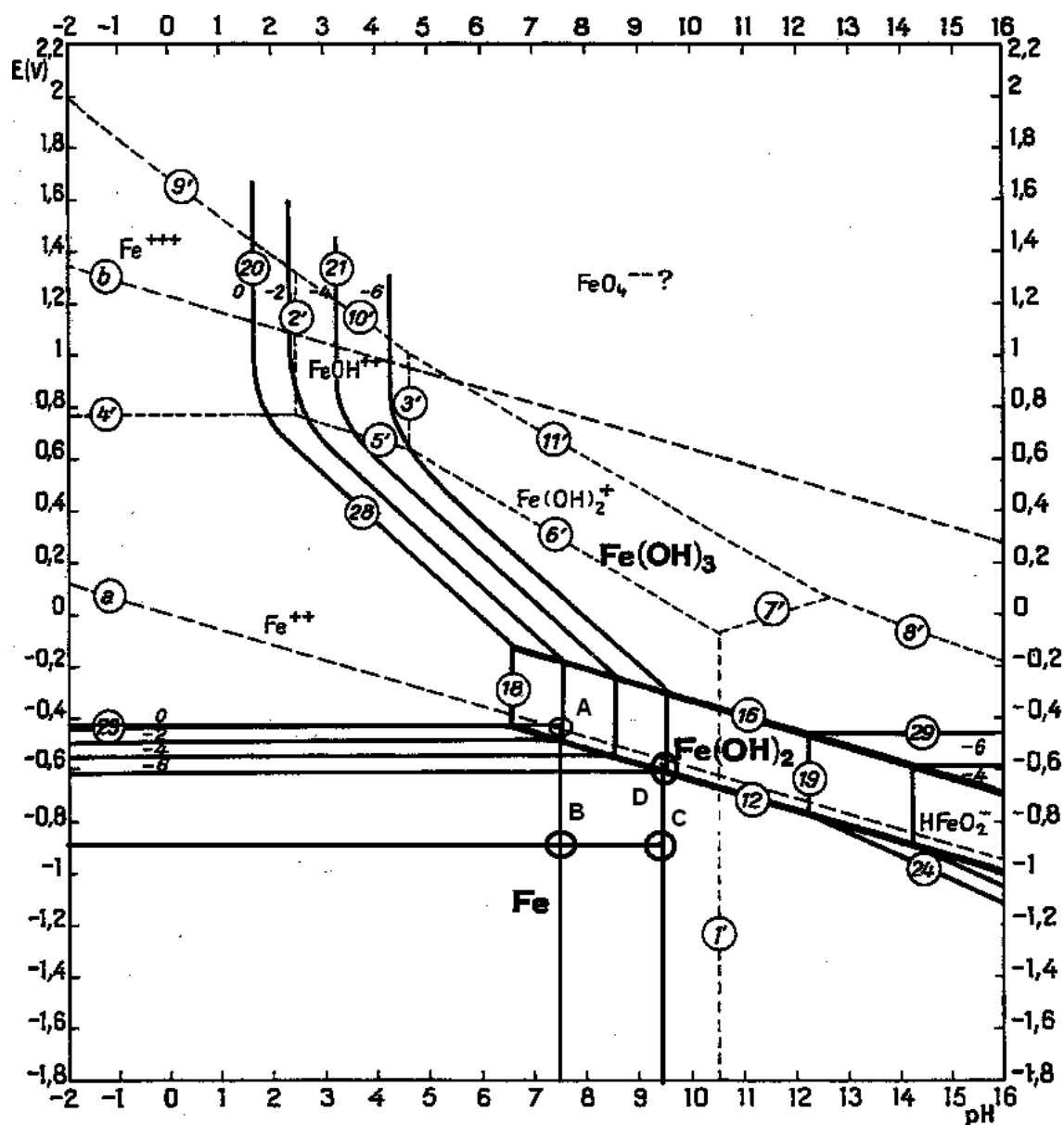


Figura 33: Diagrama E vs pH de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H₂O a 25°C com as regiões onde o metal se encontra no início do experimento e após 2 meses de ensaio (POURBAIX, 1986)

Uma importante análise feita é apresentada na Figura 34, onde se observa a variação da corrente catódica durante o tempo de aplicação da polarização catódica e a influência dos sais de carbonato nesta corrente.

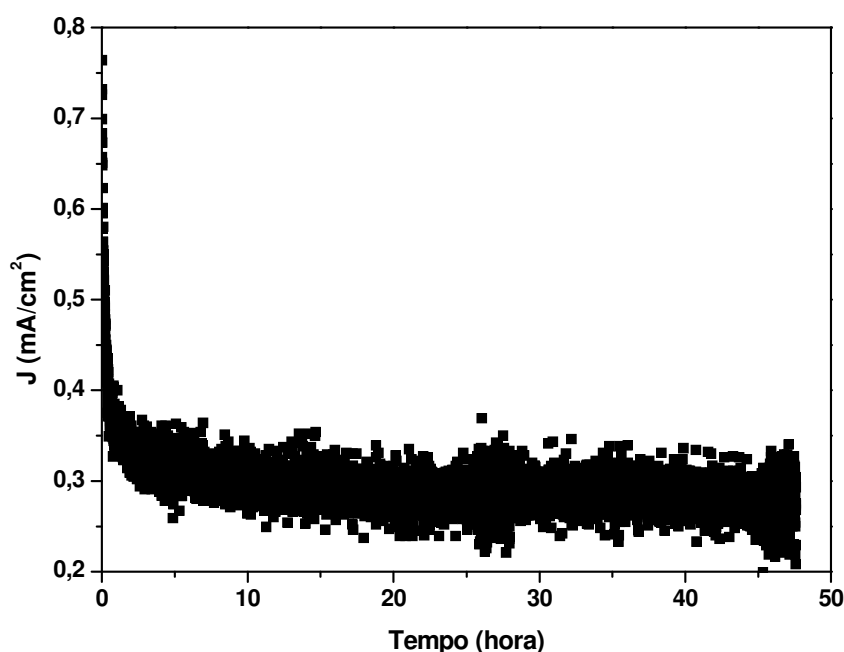


Figura 34: Influência da presença dos sais de carbonato na densidade de corrente catódica durante a aplicação da polarização catódica para a solução FP1

A formação dos sais de carbonato, possivelmente influenciou na densidade de corrente catódica. Observa-se pela Figura 34 que há uma diminuição nesta densidade de corrente com o tempo de aplicação da polarização catódica. Uma barreira é formada sobre a superfície do metal, reduzindo assim as correntes catódicas que ocorrem na superfície polarizada catodicamente. Estes sais inibem a redução das substâncias presentes no meio, levando assim, a uma provável proteção do revestimento contra possíveis descolamentos. Uma pequena corrente ainda foi observada, tendo ela estabilizada em um valor de aproximadamente $0,3 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Esta corrente residual, possivelmente, se deve à reações de redução que possam estar ainda acontecendo sobre a superfície polarizada catodicamente. Estas características levam a supor duas condições para explicar essa corrente residual:

1 – Nem toda superfície do metal foi coberta com a deposição dos sais de carbonato, levando então à possibilidade de que as reações de redução do H^+ e O_2 possam ainda acontecer.

2 – Os sais de carbonato depositados podem apresentar características condutoras, favorecendo com que as reações de redução possam acontecer na superfície metálica com uma leve permeabilidade.

Os resultados dos ensaios utilizando a seção de tubulação revestida com o Epóxi Líquido podem ser vistos na Figura 35, tanto utilizando o revestimento sem falha, quanto com falha, junto à aplicação da polarização catódica.

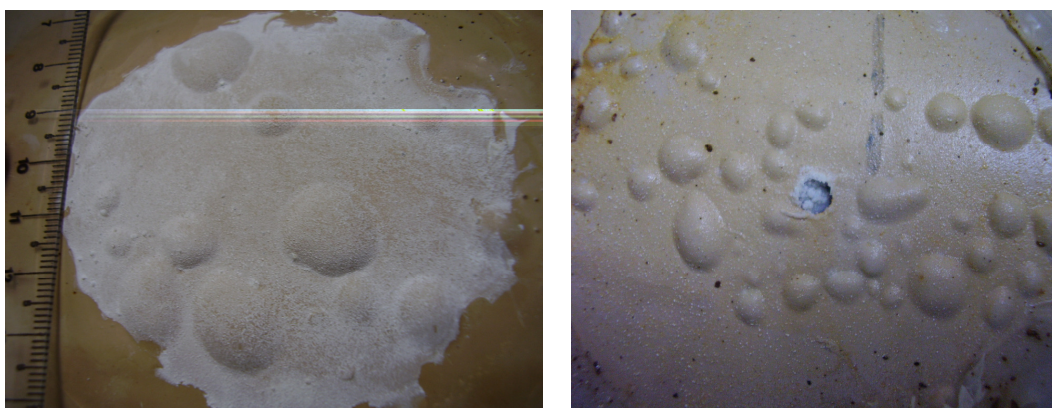


Figura 35: Empolamento do revestimento Epóxi Líquido, sem e com falha de 7 mm, após um dia de ensaio de polarização catódica da seção do duto

No ensaio onde o revestimento era o Epóxi Líquido, observou-se a sua ineficiência na capacidade protetora deste revestimento devido à presença de numerosos pontos com formação de bolhas ao longo de toda região ensaiada, sendo estas formadas em menos de 24 horas de aplicação da polarização catódica. As características que levaram o sistema ter sofrido este problema pode ser atribuída, possivelmente, à má aplicação do revestimento, apresentando regiões de enrugamento e pequenas falhas ao longo da seção de duto utilizada, onde foram observadas no início dos ensaios e apresentadas na Figura 18. Devido à formação das bolhas o ensaio foi interrompido, já que o revestimento não resistiu à polarização catódica aplicada. A permeação pelos poros do polímero é um dos fatores que também pode ser levado em consideração para esta análise, já que, mesmo durante o teste sem falha no revestimento houve a formação de bolhas ao longo de toda região ensaiada. Esse processo ocorreu após uma possível permeação de algumas substâncias como H^+ e O_2 para a interface metal/polímero, favorecendo a formação de gás hidrogênio devido à redução de íons H^+ (reação 9) e da formação de hidroxila, devido às reduções das moléculas de O_2 (reação 10). A presença da hidroxila pode ter

levado à migração de cátions através dos poros do polímero para equilíbrio do sistema, promovendo assim o rompimento das ligações entre o polímero e o metal. Como no ensaio sem falha já houve a formação de bolhas ao longo da região ensaiada, outro resultado não seria esperado no ensaio com falha, em que bolhas também foram formadas ao longo de toda região. Mesmo sendo observada a formação de sais de carbonato, estes não foram suficientes para formação de uma barreira mecânica eficiente. Outro fator que pode ser considerado é o tempo em que ocorre essa precipitação, sendo assim, este tempo pode não ter sido suficiente para que ocorresse um bloqueio, tendo então ocorrido a migração de substâncias pelos poros do polímero, favorecendo o descolamento do polímero da superfície metálica.

As falhas ocasionadas por descolamento catódico ocorrem quando o duto está sob excessiva proteção catódica. A perda de aderência ocorre na adjacência ao defeito do revestimento. ATTAR E JALILI (2004) relatam que o revestimento de coaltar apresentou menor taxa de descolamento catódico quando comparado com o revestimento de polietileno. O mecanismo de descolamento catódico é função da separação interfacial do revestimento, dissolução de óxido, falha de coesão e degradação do revestimento.

Analizando os ensaios com as amostras de tubulação revestidas com FBE e a PE3L, ambas não apresentaram visualmente qualquer modificação de suas características iniciais ao longo período de aplicação da polarização catódica. Nenhum ponto de formação de bolhas foi observado, o que pode ser visto na Figura 36. O material sólido branco que está precipitado sobre toda a região ensaiada são os sais de carbonato. Observa-se que há uma significativa quantidade de sal precipitado sobre a falha, formando uma barreira mecânica que protege o metal contra a corrosão, podendo ter minimizado e/ou inibido as reações de redução do H^+ e do O_2 evitando que o revestimento se descolasse. A eficiência desta proteção foi analisada nos ensaios impedância e nos valores de potencial de eletrodo com o tempo que serão discutidos a seguir.

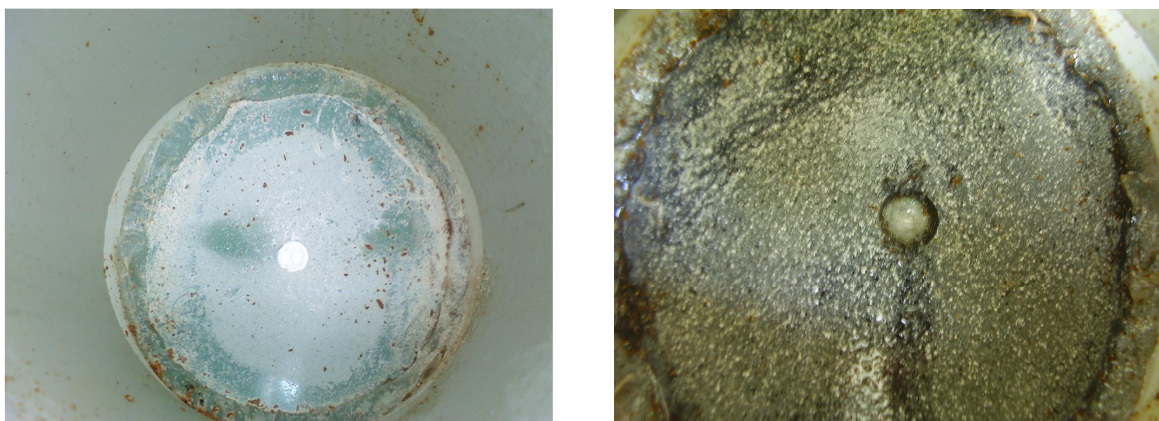


Figura 36: Característica dos revestimentos FBE e PE3L, respectivamente, com falha de 7 mm, após 2 meses de ensaio de polarização catódica

Ao longo do período de ensaio, a polarização catódica era desligada para serem realizadas as medidas de impedância eletroquímica, onde foi possível observar um comportamento diferenciado dependendo das características do meio. Através da variação no comportamento do arco capacitivo com o tempo de ensaio, observou-se também um aumento na formação dos sais de carbonato. No momento das interrupções eram anotados os valores de potencial que o metal apresentava, potencial este que foi chamado potencial off (E_{off}), sendo possível observar uma diminuição do potencial do sistema, tornando-o mais catódico. Este resultado pode ser visto na Figura 37.

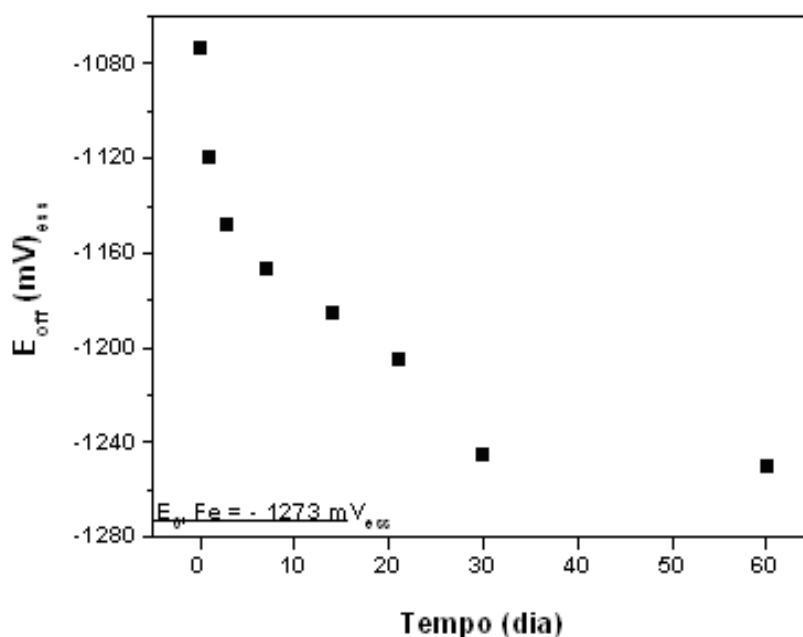


Figura 37: Variação de E_{off} com o tempo

Observa-se pela Figura 37, que os valores de potencial com o tempo medido após o desligamento da polarização catódica, são menores do que o valor do potencial medido inicialmente em circuito aberto. O valor de potencial obtido no início da formação dos sais de carbonato, medido após 1 hora de aplicação da polarização catódica, foi de $-1074 \text{ mV}_{\text{ess}}$. Ao longo do período de ensaio, observa-se a redução do E_{off} . No período de 30 e 60 dias de ensaio o potencial chegou a $-1250 \text{ mV}_{\text{ess}}$, podendo ser observado que o E_{off} sofreu uma variação de cerca de 200 mV abaixo do seu valor inicial que foi de $-1060 \text{ mV}_{\text{ess}}$, levando o potencial para um valor bem próximo à região de imunidade. Logo, esta variação pode ser considerada devido à formação dos sais de carbonato sobre a falha. A presença desses sais faz com que o meio torne-se mais redutor.

O valor de potencial obtido após 2 meses de ensaio ($-1250 \text{ mV}_{\text{ess}}$) está bem próximo à linha de equilíbrio Fe/Fe^{2+} para a concentração 10^{-6} g.l^{-1} ($-1273 \text{ mV}_{\text{ess}}$), para um pH em torno de 9,5, onde a diferença é de 23 mV. Apesar do metal não ter ido para a região de imunidade, observa-se que houve uma variação significativa no valor do E_{off} , no término dos ensaios comparado ao valor inicial, comprovando a influência que os sais de carbonato causam ao sistema.

Como os revestimentos FBE e PE3L não apresentaram aparente descolamento durante a aplicação da polarização catódica, foi possível analisar a influência dos sais de carbonato através de ensaios de impedância eletroquímica, sendo feitas essas análises em períodos pré-determinados como citado no item 4.4.2. Como o tempo desta análise era curto, não houve comprometimento na continuidade da polarização catódica. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 38 e 39 e observa-se o comportamento da formação de sais carbonato que se depositaram sobre o material durante a aplicação da polarização catódica. Verifica-se, para ambos os ensaios, uma variação na formação de arcos capacitivos ao longo do tempo. Esse aumento de R_p se deve, possivelmente, à precipitação dos sais de carbonato que induzem a um aumento de impedância na interface, possivelmente relacionada a um efeito de barreira. O aumento de R_p deve contribuir, também, para a redução da corrente catódica necessária para manter o mesmo potencial.

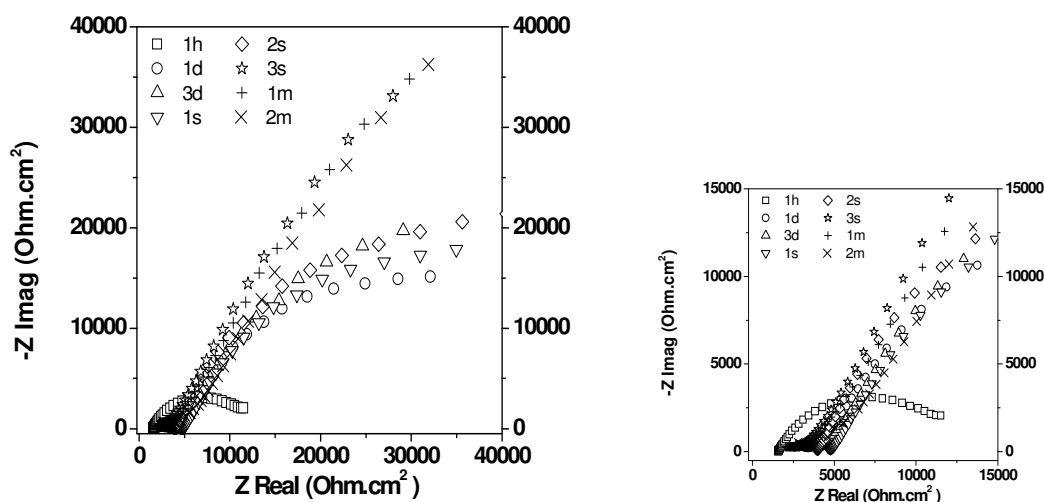


Figura 38: Diagramas de Nyquist para o ensaio na tubulação revestida com FBE, com falha de 7 mm

Para o ensaio com o a tubulação revestida com FBE e apresentando uma falha é possível observar uma variação na característica dos arcos capacitivos que se formam ao longo do período de ensaio. O ensaio de 1 hora representa o tempo inicial de precipitação, ou seja, a presença do carbonato não é significativa. Após um dia, o aumento do arco capacitivo é significativo, ou seja, houve um aumento na R_p comparado ao de 1 hora, provavelmente pela formação dos sais de carbonato sobre a falha. À medida que o tempo de aplicação da polarização catódica aumenta, observa-se um aumento nos arcos capacitivos, sendo este um indicativo da formação dos sais de carbonato ao longo do tempo. O tempo onde R_p é maior é o de 1 e 2 meses, onde é provável que toda a superfície exposta tenha sido coberta pelo sal. Neste período, o pH na superfície do metal encontrava-se alcalino.

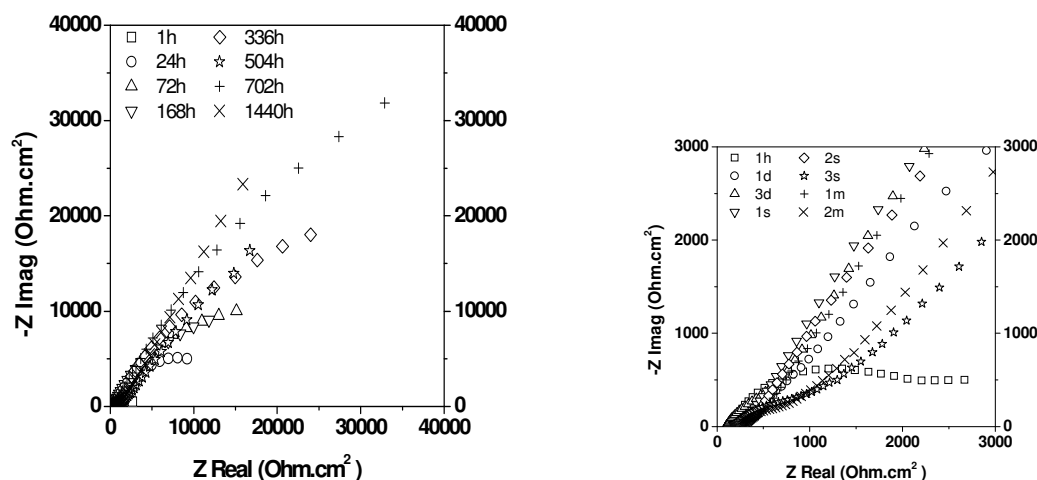


Figura 39: Diagramas de Nyquist para o ensaio na tubulação revestida com PE3L, com falha de 7 mm

Analisando a influência da presença dos sais de carbonato no ensaio feito com o FBE apresentando uma falha (Figura 38) pôde-se confirmar o que foi determinado no ensaio com PE3L (Figura 39). À medida que se aumenta o tempo de polarização catódica, observa-se o aumento do arco capacitivo, fator este que é influenciado precipitação dos sais de carbonato sobre a falha, favorecida pelo aumento do pH, tendo estas características de bloquear fisicamente o metal de trabalho do contato com o meio. O menor valor de R_p se dá para o tempo de 1 hora e o maior para 2 meses. Logo, comparado ao início do ensaio, observa-se um aumento significativo de R_p .

O comportamento do sistema para medidas de impedância em alta frequência e baixa frequência é um fator importante a ser considerado. A análise de medidas de impedância em alta frequência mostra a formação de mais de um arco capacitivo. Esta variação se deve ao início do equilíbrio do sistema devido ao comportamento do metal em contato com o meio, que começa a ser influenciado pela formação dos sais de carbonato que vai ocorrendo lentamente à medida que a polarização catódica é aplicada. Já o comportamento do metal para medidas em baixa frequência revela a predominância do processo difusivo devido à maior quantidade de sais de carbonato precipitado sobre a superfície metálica que ocorre ao longo do tempo de aplicação da polarização catódica.

A presença destes sais promove uma cimentação do ambiente, promovendo uma barreira mecânica sobre o duto, auxiliando o sistema de proteção catódica. Os sais de carbonato se formam ao longo do tempo, por isso, sua característica protetora será maior à medida que são depositados e que toda a área exposta seja coberta. Como citado por BOETTINGER (2006), estes sais acumulam-se na subsuperfície dos horizontes dos solos limitando a permeação de gases, soluções de sólidos em suspensão, devido à formação de camadas mais rígidas, ou seja, cimentadas.

Estudos feitos por BELMOKRE et *al.* (1998) tiveram por objetivo analisar a capacidade protetora de revestimentos aplicados em tubulações usando um primer. O meio utilizado foi uma solução sintética de solo. Nos ensaios de impedância realizados, os autores observaram um decréscimo na R_p com o tempo devido à gradual penetração de eletrólitos através do revestimento.

Uma outra confirmação das características protetoras oriundas da formação de sais de carbonato pode ser observada na Figura 40, sendo possível analisar o comportamento do potencial com a polarização catódica sendo desligada após 2 meses de ensaio, simulando assim uma falha ou interrupção deste sistema. Observa-se que houve uma persistência de proteção em condições off.

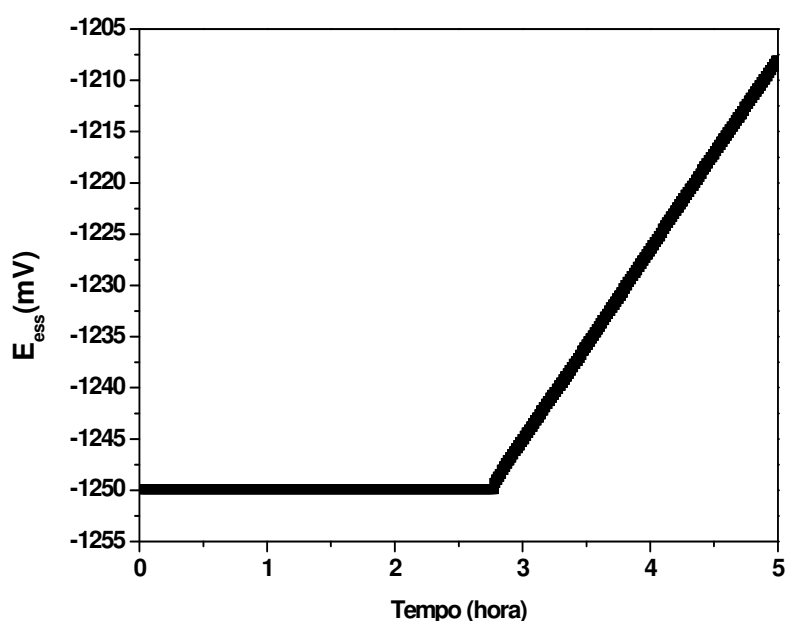


Figura 40: Medidas de E_{off} do metal obtidas com o tempo

Após a polarização catódica ser desligada, observa-se que o potencial manteve-se constante durante aproximadamente 2,5 horas. A presença dos sais de carbonato pode ter provocado esta manutenção do potencial. Após este período, observa-se que o potencial começa a retornar ao potencial de corrosão, porém, de forma lenta. Durante um período de cerca de 2h, o potencial variou aproximadamente 40 mV no sentido anódico, indo do potencial de -1250 mV para -1208 mV. A forma lenta como esta variação ocorre se dá, possivelmente, pela dissolução dos sais de carbonato que ocorre quando o meio começa a neutralizar a presença de OH^- , ou por reações na interface metal/sal de substâncias que possam ter permeado pelo depósito ou acumulado durante a formação deste sobre a superfície metálica. Supondo uma interrupção no sistema de proteção catódica, o potencial se mantém constante por um determinado tempo, evitando que o processo de corrosão aconteça.

5.4. Permeação de Hidrogênio

A atenuação do processo corrosivo é favorecida pela precipitação de sais de carbonato que ocorre como demonstrado nos experimentos anteriores, em condições catódicas com características apontadas como de superproteção, segundo a NORMA ISO 15589-1 (2003). Uma possível influência do hidrogênio, quando em condições mais catódicas, passa a ser a preocupação em função de possível fragilização do aço, como verificado por BUENO (2007), que mostrou que os aços API X60 e X80, nas soluções NS4 e extrato aquoso, apresentaram perda de ductilidade com imposição dos potenciais de 300 e 700 mV abaixo do potencial de corrosão.

Os ensaios de permeação de hidrogênio tiveram por objetivo analisar um possível bloqueio com formação dos sais de carbonato sobre a superfície do metal. Neste caso, foram determinados os potenciais catódicos a serem aplicados. Com base nas densidades de corrente de permeação foi possível realizar uma comparação entre as soluções utilizadas, no que se refere às condições de absorção de hidrogênio devido à imposição de potenciais catódicos pela polarização catódica.

Para determinar o potencial onde ocorreu a saturação da densidade de corrente foi necessário iniciar os ensaios sem a imposição de um potencial catódico, ou seja, o ensaio iniciou-se no potencial de corrosão. Entretanto, não foram observadas densidades de corrente significativas (acima de $1 \mu\text{A}/\text{cm}$) nos ensaios em potencial de corrosão, apesar deste potencial estar abaixo da linha de equilíbrio H/H^+ .

As soluções FP1 e FP2 foram utilizadas nestes ensaios. As condições de ensaio foram as mesmas, onde foi utilizada a célula de permeação de Devanathan e o aço ASTM A516 G60, alterando apenas as soluções. Do lado catódico da célula de Devanathan foi possível observar a formação de precipitado branco sobre a superfície metálica. Estes sais depositaram de forma homogênea sobre a superfície e este depósito foi favorecido pelo aumento de pH no meio, sendo de aproximadamente 0,5 a mais do que o pH inicial.

O potencial aplicado para ambos os ensaios foi de 500 mV abaixo do potencial a circuito aberto, atingindo-se um valor de potencial de $-1570 \text{ mV}_{\text{ess}}$ visto que, os valores de potencial a circuito aberto foram semelhantes, considerando o pH da solução em torno de 7,5. Com este valor, o metal foi levado para a região de imunidade. Analisando o valor aplicado de acordo como descrito pela NORMA ISO 15589-1 (2003), sendo este valor considerado como superproteção para estruturas de solo, sendo potenciais abaixo de $-1540 \text{ mV (Hg/HgSO}_4\text{)}$ podem causar danos no revestimento e produção de hidrogênio na superfície do metal.

Na Figura 41 a seguir, serão apresentados os valores de densidades de corrente estacionárias obtidas a partir dos ensaios de permeação de hidrogênio. Estes valores mostram uma menor evolução do fluxo de permeação com o tempo para o ensaio com a solução FP1, possivelmente devido à formação dos sais de carbonato que se depositaram no lado catódico. O fluxo de corrente de permeação foi calculado dividindo-se a corrente pela área do corpo-de-prova que ficou exposto à permeação e multiplicado pela espessura do material permeado. Com isso, a influência da variação da área e da espessura dos corpos-de-prova não será considerada.

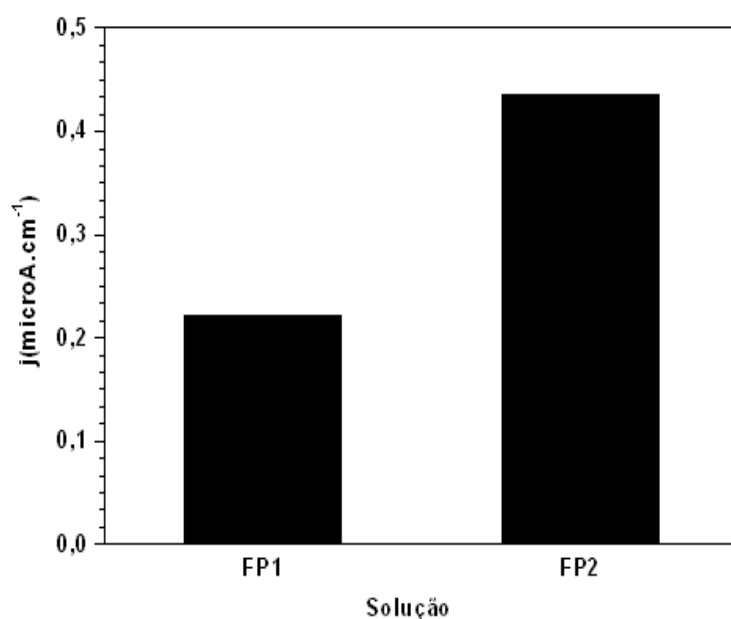


Figura 41: Valores das correntes estacionárias dos ensaios de permeação de hidrogênio pelo aço ASTM A516 G60 utilizando as soluções FP1 e FP2

A estabilização da corrente em cada um dos ensaios ocorre em um tempo próximo de 48 horas, onde se observa que o sistema entra no regime estacionário. A densidade de corrente máxima para a solução FP1 foi de 0,22 $\mu\text{A}/\text{cm}$ e para a solução FP2 foi de 0,44 $\mu\text{A}/\text{cm}$.

Observando os resultados de permeação apresentados na Figura 41, onde o metal foi para o domínio catódico, os valores de densidade de corrente catódica atingidos pela solução FP1 apresentam-se valores inferiores àqueles observados na solução FP2. Esta atividade catódica menos intensa se deve à formação de depósitos de carbonato sobre a superfície catódica do aço estudado (vide Figura 42) como consequência do aumento do pH do meio. A presença de depósitos constitui uma barreira física para o processo de redução e absorção de hidrogênio, atuando competitivamente ao longo do tempo com as reações catódicas. Os dados relativos aos ensaios de permeação são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Fluxo de correntes dos ensaios de permeação pelo hidrogênio no aço ASTM A516 G60 utilizando as soluções sintéticas FP1 e FP2 a 500mV abaixo do E_{corr}

Aço	Solução sintética de solo	pH	Potencial de corrosão (mV_{ess})	Potencial de saturação (mV_{ess})	Fluxo de corrente de saturação (A/cm)
ASTM A516	FP1	7,5	-1070	-1570	0,22287
G60	FP2	7,2	-1090	-1590	0,43655

Estudos feitos por SIQUEIRA et al. (2005) obtiveram correntes de permeação para a solução NS4 com tiosulfato bem maiores do que as da solução NS4 pura, utilizando o aço X60. A densidade de corrente de saturação da solução NS4 pura foi em torno de $0,45 \mu A \cdot cm^{-1}$, valor este próximo ao obtido para a solução FP2 deste presente estudo (vide Tabela 21). Portanto, em ambas as soluções houve pequena influência na densidade de corrente de permeação devido à formação de alguma barreira pela formação de sais de carbonato. Ensaio realizado por BUENO (2007) utilizando solução de NS4 em meio desaerado e aço X60 obtiveram densidade de corrente de saturação de $2,47 \mu A \cdot cm^{-1}$, valor este bem maior do que os encontrados por SIQUEIRA et al. (2005) e os apresentados na Tabela 21.

Um dos principais agentes de deterioração do solo é o gás sulfeto de hidrogênio (H_2S). Apesar de não ter sido estudado este efeito nesta tese, será de grande valia uma pequena observação sobre ele. O H_2S no solo é originário da redução de íons sulfato pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS). Devido às dificuldades de se reproduzir as condições que são encontradas em campo e controlar adequadamente as condições de proliferação das bactérias, na realização de experimentos em laboratório, trabalhar diretamente com BRS pode ser extremamente complicado. Nessas condições, espera-se que o H_2S assim gerado, em condições similares a de um solo de pH próximo do neutro, permita simular indiretamente o efeito das BRS neste solo. A geração de H_2S por reação a partir do tiosulfato de sódio tem sido escolhida como alternativa para se realizar experimentos em meios contendo H_2S , quando não se deseja realizar experimentos com H_2S gasoso sob pressão, devido ao alto custo dos equipamentos e instalações e também por razões de segurança. Estudos feitos por Siqueira *et al.* (SIQUEIRA *et al.*, 2005) simularam os efeitos do H_2S gerado pelas BRS. Em seu trabalho foi utilizada a solução sintética NS4 (Parkins,

1994) e, com o objetivo de simular o efeito da formação do H_2S gerado pelas BRS, utilizaram tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) em diferentes concentrações (10^{-4} e 10^{-2} M). A adição do sal de tiosulfato à solução NS4, segundo relato dos autores, levou a uma maior densidade de corrente de permeação de hidrogênio em relação a ensaios de permeação na sua ausência. Realizando também ensaios de tração BTB puderam observar que o material apresentou maior perda de ductilidade e fratura frágil na solução NS4 com tiosulfato. Logo, o H_2S gerado pelas BRS pode causar efeitos mais severos de trincamento por fragilização pelo hidrogênio no material.

A formação de um precipitado branco de carbonato nesta tese pode ser observada na Figura 42. Este apareceu durante o ensaio de permeação de hidrogênio do lado catódico da célula de Devanathan.

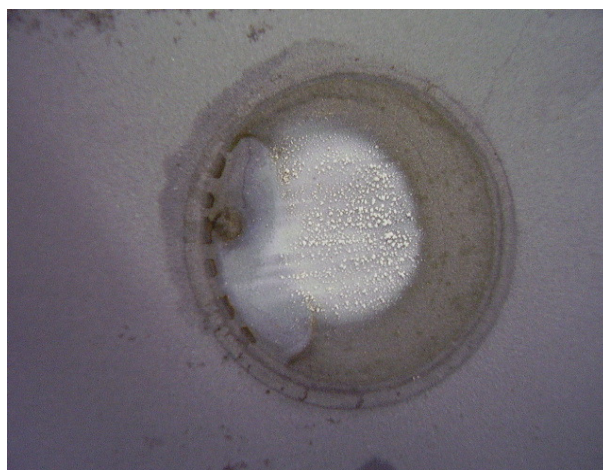


Figura 42: Corpo-de-prova, com o precipitado, após o ensaio na célula de Devanathan utilizando a solução FP1

Uma análise comparativa foi realizada com uma solução FP2, que apresenta quase todos os sais da solução FP1 nas mesmas concentrações, diferindo apenas na ausência de $CaCO_3$ (vide Tabela 18). É possível observar a diminuição da densidade de corrente de permeação pela Figura 41, onde há a presença do sal de carbonato formado na superfície do metal, levando a uma proteção à permeação. Uma corrente de permeação com valor de aproximadamente metade do valor na solução FP2 foi observada para a solução FP1. A presença de depósitos constitui uma barreira física, inibindo os processos de redução e absorção de hidrogênio, atuando competitivamente ao longo do tempo com as reações catódicas. Não foi verificado bloqueio total do carbonato neste estudo como foi observado por PONCIANO e FARIAS (2009) que utilizaram solução sintética de água do mar, solução esta que

apresenta teores de cálcio e magnésio superiores aos da solução sintética de solo FP1, favorecendo a total cobertura da superfície catódica do aço.

A adição de CO_2 a uma solução sintética de solo por borbulhamento levará a uma diminuição do pH do meio, não favorecendo à formação de sais insolúveis de carbonato. Esta seria uma forma prática de simular a dissolução desse gás no solo. Em estudos de ensaios de tração BTB realizados por BUENO (2007) utilizando solução NS4 em condição desaerada (gás N_2 com 5% de CO_2) com os aços API X60 e X80 foi possível observar uma variação na taxa de deformação sofrida por esses aços. Esta solução que tinha inicialmente um valor de pH de 8,0 a 8,5, com o borbulhamento da mistura de N_2 com 5% de CO_2 , teve estes valores alterados para uma faixa entre 6,5 e 7.

Os resultados dos ensaios de permeação interna de hidrogênio utilizando as seções de duto e a solução FP1 são apresentados na Figura 43. Ao longo da região que ficou exposta é possível observar a formação de depósito branco de carbonato. Algumas partes da área exposta apresentaram coloração típica de corrosão. Porém, esta coloração está junto aos precipitados brancos que foram formados, comprovando que nem toda área o carbonato pode cobrir, possivelmente pela pequena concentração deste sal na solução.

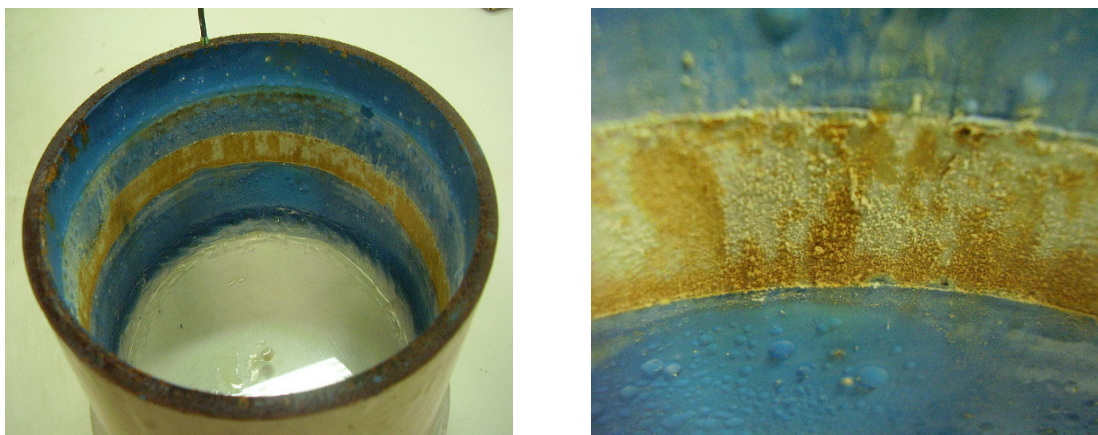


Figura 43: Área interna de 90 cm^2 do duto que ficou exposta após o ensaio de permeação com a formação do depósito de carbonato oriundos da solução FP1

Analisando o aspecto da seção de duto revestida com revestimento externo Epóxi Líquido e FBE para este ensaio, não se observa nenhuma variação aparente das características do revestimento após o término do ensaio cuja duração foi de 2 meses. O aspecto inicial destes revestimentos foi apresentado na Figura 18. Estes resultados podem ser observados na Figura 44.

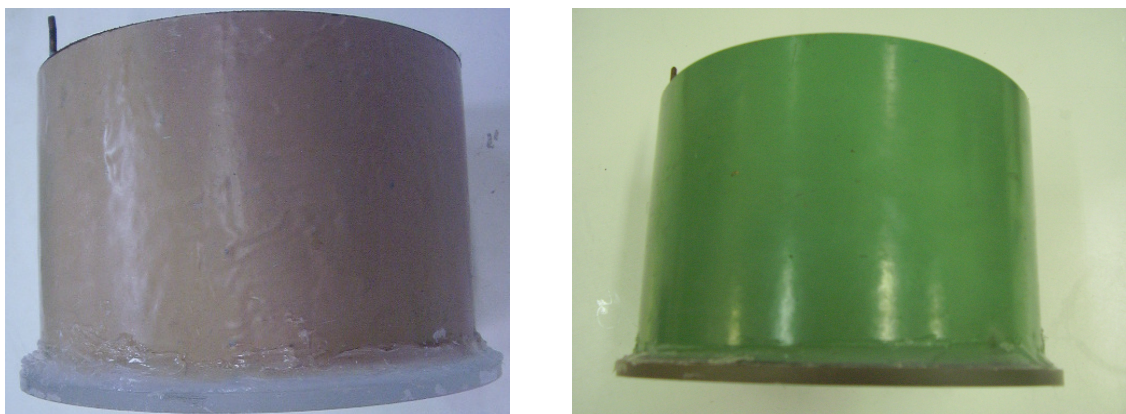


Figura 44: Aparência do revestimento Epóxi Líquido e FBE, respectivamente, das seções de duto, após o ensaio de permeação com a área interna exposta.

O ensaio teve por objetivo analisar se a corrente de permeação que atravessaria o duto, seria suficiente para descolar o revestimento presente no lado externo, fator este que ocorreria pela formação de hidrogênio molecular na interface entre o polímero e o metal. Como visto no ensaio apresentado na Figura 41, observa-se que a corrente de permeação é baixa devido à formação do depósito de carbonato. Para este ensaio de permeação interna, supõe-se que a quantidade de hidrogênio que permeou não foi suficiente para que ocorresse o descolamento. Sendo assim, pode ser considerado que a presença de sais de carbonato é um fator que inibe a quantidade de H_{ads} pelo metal, atenuando o processo de redução de hidrogênio ou gerando uma barreira para a sua difusão. No ensaio externo, feito com a tubulação revestida com o polímero Epóxi Líquido com e sem falha (Figura 35) ocorreu a formação de bolhas em vários pontos da região ensaiada, sendo que a formação de carbonato não foi suficiente para evitar que H_2 fosse formado na interface metal/polímero, possivelmente pelo pouco tempo de ensaio para formação destes sais.

Deve-se levar em consideração que a proteção conferida pelos carbonatos precipitados pode ao longo do tempo não se mostrar mais eficiente devido à sua possível dissolução, oriunda do abaixamento do pH do meio, advinda de uma ausência do processo de polarização catódica na tubulação, retornando às características iniciais do meio.

Esta atenuação da corrente de permeação, favorecida pela presença dos sais de carbonato, poderá conferir ao metal uma proteção contra corrosão, além do descolamento do revestimento e a fragilização por hidrogênio, problemas que são comuns devido à superproteção de um duto, por exemplo.

Com isso, pode-se sugerir que um solo rico em sais de carbonato beneficiaria na proteção de estruturas enterradas que estão sob o efeito da proteção catódica. Os sais que depositam sobre a tubulação e formam uma barreira mecânica, evitando o contato entre o metal e o meio, como citado anteriormente. Com isto, as reduções de H^+ serão menores e a quantidade de hidrogênio que permeia pode ser atenuada ou ainda, em condições mais favoráveis, pode-se evitar totalmente a permeação do hidrogênio atômico.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

1. As soluções sintéticas têm se mostrado, em diversos estudos, como uma forma prática e eficiente de simular o solo em experimentos de laboratório, considerando este em um estado de umidade máxima. As soluções FP1 e FP2 representaram bem a composição de solos em várias regiões, podendo ser utilizadas para estudos de corrosividade solo. Mais especificamente, a adição de sais de carbonato na solução FP1 permitiu a simulação de um solo carbonatado. Já a solução FP2 tem a composição com ausência de carbonato, podendo ser usada em estudos em que representem solos com ausência desses sais.
2. Os sais de carbonato em solução precipitaram durante a aplicação do sistema de proteção catódica, o que foi favorecido pelo aumento no pH na superfície do metal, fazendo com que ocorresse a cimentação de possíveis falhas, bloqueando seu contato com o meio e ocupando os poros do revestimento evitando que substâncias pudessem permear pelo polímero.
3. A corrente catódica foi atenuada com o tempo devido à formação dos sais de carbonato sobre o metal. No estudo de falha externa do revestimento, os sais de carbonato depositados sobre ela apresentaram-se protetores pela análise de impedância eletroquímica que mostrou elevação nos valores de R_p com o tempo de ensaio. Estes sais formam uma barreira mecânica minimizando as reações de redução que ocorrem normalmente em um sistema protegido catodicamente.
4. As análises de E_{off} mostraram que há uma diminuição do potencial a circuito aberto ao longo do tempo. Como o meio apresenta um pH alcalino, mesmo após o desligamento da polarização, é possível que os sais de carbonato pudessem estar ainda precipitando sobre o metal, favorecendo assim com que o meio apresente um comportamento mais redutor.

5. O revestimento Epóxi Líquido avaliado mostrou-se de baixa eficiência na proteção de tubulações enterradas com o sistema de polarização catódica aplicado. Em menos de 24 horas de aplicação do sistema de polarização catódica, observou-se um grande número de bolhas formadas ao longo da região ensaiada, mesmo nos estudos sem falha no revestimento. Este revestimento já apresentava inicialmente, características que diminuiriam a eficiência de proteção, como por exemplo, a sua má aplicação com vários pontos de enrugamento e pequenas falhas ao longo da seção revestida.
6. Os revestimentos FBE e PE3L resistiram bem aos ensaios de aplicação da polarização catódica. Mesmo com a falha, estes revestimentos não apresentaram nenhuma alteração nas características de aderência do polímero, mesmo próxima à falha. Outras características importantes destes revestimentos que garantiram a eficiência na proteção foram a boa aplicação, apresentando homogeneidade ao longo da tubulação, sem nenhum empolamento ou falha. Deve-se levar em consideração que apenas uma análise visual foi feita, não sendo feito um estudo mais aprofundado sobre este aspecto.
7. No estudo de permeação de hidrogênio usando a célula de Devanathan foi possível observar uma menor corrente de permeação na utilização da solução FP1, sendo praticamente a metade do valor de corrente da solução FP2. Isto comprova a eficiência de barreira dos sais de carbonato que se formam sobre a superfície metálica durante a aplicação do sistema de polarização catódica.
8. No estudo de permeação interna não se observou descolamento de nenhum dos revestimentos, mesmo para o Epóxi Líquido que apresentou rapidamente bolhas ao longo da região ensaiada. Ao longo de toda a região interna exposta observou-se a presença precipitado branco de carbonato. Estes sais podem ter atenuado o processo de redução de hidrogênio ou atuado como barreira para a sua difusão. Porém, foram observados alguns pontos de corrosão junto aos sais formados. Possivelmente, a quantidade destes sais em solução foi insuficiente para cobrir toda a área exposta.

9. Na análise de raios X foi observada a presença de sais de MgCO_3 sobre a superfície. Apesar deste sal ter um maior valor de K_{ps} do que o CaCO_3 , o MgCO_3 foi determinado por esta análise. O fator que pode ter levado a esta formação foi a maior concentração dos sais de magnésio da solução estudada. O valor da concentração, em relação aos sais de cálcio era três vezes maior, o que favoreceu à formação do sal de carbonato de magnésio.

CAPÍTULO 7

TRABALHOS FUTUROS

Realizar ensaios em um sistema com solo “in natura” para verificar a dinâmica de precipitação e atenuação do processo corrosivo já observada com o uso da solução no presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM METALS HANDBOOK, 2003, "Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection", Metals Handbook, v.13, ASM International.

ATTAR, M. M., JALILI, M. M., 2004, Evalatuation of Cathodic Disbondment of Three Types of Coating by DC and AD methods, Iran.

BACCHI, L., CASTANO, M., BRUGNETTI, F., ZANARDO, F., 2004, "An Approach to Coating and Cathodic Protection Design on Long Distance Gas Pipeline", International Pipeline Conference, Canadá.

BAPTISTA, W., MAGALHÃES, F. C., 2002, Critérios para Avaliação da Corrosividade de Solos por Bacterias Redutoras Sulfato, XXII CONBRASCORR, Agosto.

BEAVERS, J. A., GARRITY, K. C., 2001, 100 mV Polarization Criterion and External SCC of Underground Pipelines, In: Processdings of the Corrosion 2001, paper nº 01581.

BELMOKRE, K, AZZOUZ, N., KERMICHE, F., WERY, M., PAGETTI, J., 1998, Corrosion study of carbon steel protected by a primer, electrochemical impedance sptroscopy (EIS) in 3% NaCl medium and in a soil simulating solution, Materials and Corrosion, 49, 108-113.

BELMOKRE, M., MERIMAM, M. S., 1999, Corrosion study of the Carbon Steel in Function of the Soil Moisture : Classical Electrochemical Method., EUROCORR.

BIERWAGEN, G. P., 1996, Reflections on Corrosion Control by Organic Coatings, Progress in Organic Coatings 28, Department of Polymers & Coating, North Dakota State University, Fargo, USA, pp. 43-48.

BOETTINGER, J. L., 2006, "Calcification". In: **LAL, P. R.**, Encyclopedia of soil science, 2º Edição, Volume 1, USA, p. 194-197.

BOUTEYRE, G, LOYER, J.Y., 1995, Sodisols et Salsodisols, Encyclopaedia Universalis, pp. 235-236.

BRADFORD, S. A., 2002, Pratical handbook of Corrosion Control in Soil; 6 ed., Canadá.

BUENO, A H. S., 2003, Avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão em contato com o solo dos aços da classe API X46, X60 e X80, tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Brasil, Abril.

BUENO, A H. S, CASTRO, B. B., PONCIANO, J. A C G., 2004, Laboratory evaluation of soil stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of API grade steels, in: *International Pipeline Conference 2004*, Canada, Calgary, N° IPC04-0284, Outubro.

BUENO, A H. S., 2007, Avaliação integrada de mecanismos de falha por corrosão em dutos; tese de D.Sc. COPPE/UFRJ, Brasil, Agosto.

CABRAL, E. V., CARVALHAL, V., 1990, Proteção Catódica de Estruturas Enterradas em Centrais Térmicas – Aspectos Básicos de Projeto; PROMAN – Centro de Estudos e Projetos S.^a Lisboa; Corrosão e proteção de materiais; vol. 9; nº1.

CARROW, R. N., WADDINGTON, D. V., RIEKE, P.E., 2002, Turfgrass Soil Fertility and Chemical Problem: Assessment and Management, Wiley Publisher Since 1807.

CASTINHEIRAS, W., KOEBSCH, A., SILVA, F. A., 2003, Métodos de Inspeção Utilizados no Levantamento de Dados de Proteção Anticorrosiva Externa de Dutos Terrestres. In: 7^o COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Santa Catarina, Setembro.

CHAMAYOU, H., LEGROS, J. P., 1989, Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Presses Universitaire de France (Techniques vivantes), 608 p.

CHEN, W., SUTHERBY, R., 2004, Environment Effect of Crack Growth Rate of Pipeline Steel in Near-Neutral pH Soil Environment, in: IPC - International Pipeline Conference 2004, Paper nº 0449, Calgary, Canada.

CORNEJO, A, MULLER, F., 2004, “Medições de potenciais passo a passo e, tensão contínua e alternada – estudo real de um gasoduto”, in: *24th Conbrascorr*, Rio de janeiro, Brasil.

DE BERRY, D. W., ELLIS, P. F., JACKSON, D. R., SCHRAB, G.E, 1991, Microbiologically Influenced Corrosion in the Natural Gas Industry, Radian Corporation, EUA.

DE MUNER, L. H., LANI, J. A., GOMES, J. A., SALGADO, J. S., DARÉ, J. C., 2007, Calagem – saiba fazer e colha muitos benefícios, Instituto Capixaba de Pesquisa, Secretaria da Agricultura, Abastecimento, Aqüicultura e Pesca do Estado do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo.

ERNANI, P. R.; NASCIMENTO, J. A.; OLIVEIRA, L. C., 1998, Aumento do rendimento de grãos e de massa verde de milho ocasionado pela calagem. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 22, n. 2, p. 275-280.

FERREIRA, C. A. M., 2005, Estudo da Corrosão pelo Solo - Avaliação da Corrosividade de Solo do Continente Antártico e da Região Sudeste do Brasil, tese de Msc, COPPE/UFRJ, Brasil.

FIGUEIREDO, A.B.N., 1989, Natureza e Propriedades dos solos. 7ª ed, Freitas Bastos, Rio de Janeiro, 898p.

FILHO, M. P., 2003, Aplicação de IBR, Inspeção Baseada em Risco a Oleodutos Segundo o API 581 BRD, tese de M. Sc – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

FITZGERALD III, J. H., 1993, Evoluting Soil Corrosivity – Then and Now, In: Materials Performance, Detroit.

FONTANA, M.G., 1987, Corrosion Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, NY, pp.397.

FREITAS, D. S., NEWMAN, R. C., Estudo Interfacial do Descolamento Catódico em Revestimentos Orgânicos Através de Medidas Eletroquímicas, 24º CONBRASCORR, 21 a 25 de junho de 2004, Rio de Janeiro.

FREITAS, D. S., SCANTLEBURY, D., Técnicas de Avaliação do Descolamento Catódico em Revestimentos Utilizados em Dutos Enterrados, 24º CONBRASCORR, 21 a 25 de junho de 2004, Rio de Janeiro.

GENTIL, V., 1996, Corrosão, 3 ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científico Editora.

GOMES, L. P., 1994, Sistemas de Proteção Catódica, 3 ed., Rio de Janeiro , IEC – Instalações de Engenharia de Corrosão LTDA.

GRAY, D., 1975, Paper A3, Proc. 1st International Conference on the Internal and External Protection of Pipes, BHRA, Durham.

HENRICH, R., Dynamics of Atlantic water advection to the Norwegian-Greenland Sea — a time-slice record of carbonate distribution in the last 300 ky, 1998, *Marine Geology, Volume 145, Issues 1-2, February, Pages 95-131*.

INRA - Référentiel pédologique, 1995, Association Française d'étude des sols, 332 p.

KAWAZAKI, L.I., MIYAZAWA, M., PAVAN, M. A., FRANCHINI, J.C., 1999, Determinação Condutométrica de Carbonato Residual do Calcário Aplicado no Solo por Análise em Fluxo, Química Nova, 23(4).

KIEHL, E. J., 1979, Manual de Edafologia: relações solo – planta. São Paulo: Agronômica Ceres, 262 p.

KIM, J-G, KIM, Y-W, 2001, Cathodic Protection Criteria of Thermally Insulated Pipeline Buried in Soil, Corrosion Science nº 43, Pergamon, pp. 2001-2021, January.

KING, F., KOLAR, M., JACK, T., WORTHINGHAM, R. A., 2004, Permeable Coating Model for Predicting the Environment at the Pipe Surface Under CP - Compatible Coating, International Pipeline Conference, Canadá.

KING, F. et. al., 2006, Effect of Transitions in the Water Table and Soil Moisture Content on the Cathodic Protection of Buried Pipelines, IPC – International PipelineConference 2006, Paper nº: 10171, Calgary, Canadá.

KOEBSCH, A., CORRÊA, S. R., JUNIOR, W. G. C., 2003, Etapas do Processo de Homologação de Revestimentos de Tubos, 7º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Santa Catarina.

KOSMULSKI M., MACZKA E., MARCZEWSKA-BOCZKOWSKA K., ROSENHOLM J. B., 2003, Electrokinetic potentials of mineral oxides and calcium carbonate in artificial seawater, Marine Pollution Bulletin, Volume 46, Issue 1, January, Pages 120-122.

LAL, P. R., 2006, Encyclopedia of soil science, 2ª Edição, Volume 1, USA, p. 194-197,

LEE K., MILLERO F. J., 1995, Thermodynamic studies of the carbonate system in seawater

Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, Volume 42, Issues 11-12, November-December Pages 2035-2061.

LEIDHEISER, H. J., WANG, W., IGETOFFT, L., 2001, The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface, Progress in Organic Coatings, Vol. 11, Center for Surface and Coatings Research, Lehigh University, Bethlehem, U.S.A. , pp. 19-40.

LEPSCH, I. F., 2002, Formação e Conservação dos Solos, São Paulo, Oficina dos Textos.

LOYER, J. Y., 1991, Classification des sols salés : les sols *Salic*. *Cah. Orstom Ser. Pédologue* Orstom, BP 5045, 34032 Montpellier cedex *Pédol.*, XXVI, 51–61

MAGALHÃES, F. C. M., BAPTISTA, W., COSTA, J. C. M., JÚNIOR, et al., 1992, Identificação de áreas susceptíveis à ação de bactérias redutoras de sulfato na região de escoamento do gasoduto de Urucu/Amazonas. In: 3º MR CATUB - CENPES; Rio de Janeiro.

MANUAL TÉCNICO DE PEDOLOGIA, 2007, Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, Diretoria de Geociências, Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais, Manuais Técnicos em Geociências, número 4, 2ª edição, Rio de Janeiro.

MASILELA, Z., PEREIRA, J., 1988, Using the Direct Current Voltage Gradient Technology as a Quality Control Tool During Construction of new Pipelines, Engineering Failure Analysis, Vol. 5, nº 2, pp. 99-104.

MEDEIROS, J. C. ALBUQUERQUE, J. A., MAFRA, A. L. ROSA, J. D., Gatiboni, L. C., 2008, Relação cálcio:magnésio do corretivo da acidez do solo na nutrição e no desenvolvimento inicial de plantas de milho em um Cambissolo Húmico Álico, Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 29, n. 4, p. 799-806, out./dez.

MEYER, M., CAMPAIGNOLLE, X., COEUILLE, F., SHANAHAN, M. E. R., 2004, Impact of Aging Processes on Anticorrosion properties of Thick Polymer Coatings for Steel Pipelines, in: Proceedings of the Corrosion/2004 Research topical Symposium: Corrosion Modeling for Assessing the Condition of Oil and Gas Pipelines, F. King and J. Beavers (eds.), Houston, TX: NACE, 93-146.

NAGY, N, KÓNYA, J., Study of pH-dependent charges of soils by surface acid–base properties, Journal of Colloid and Interface Science 305 (2007) 94–100.

NETO, A. B. de A., GOMES, D. F., FREIRE, G. S. S., 2008, Níveis e origem do carbonato de cálcio em sedimentos dos manguezais de Icapuí – CE, Nordeste do Brasil, Revista de Geologia, Vol. 21, nº 2, 135-146.

NEVILLE, A., MORIZOT, A. P., Calcareous scales formed by cathodic protection—an assessment of characteristics and kinetics, Journal of Crystal Growth, Volume 243, Issues 3-4, September 2002, Pages 490-502.

NORMA API 5L, 2000, Specification for Line Pipe.

NORMA ASTM G8 – 96, 2003, Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings.

NORMA ASTM G42 – 96, 2003, Standard Test Method for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings Subjected to Elevated Temperatures..

NORMA ASTM G51, 1995, Standard Test Method for Measuring pH of Soil for Use in Corrosion Testing.

NORMA ASTM G95-87, 1988, Standard Test Method for Cathodic Disbondment Test of Pipeline Coatings (Attached Cell Method).

NORMA ISO 15589-1, 2003, Petroleum and Natural Gas Industries – Cathodic Protection of Pipelines Transportation System, Part: 1, On-land Pipelines, Published in Switzerland.

NACE RP0502-2002, 2002, Pipeline External Corrosion Direct Assessment Methodology, in: NACE International, Houston, TX.

PANSU, M., GAUTHEYROU, J., 2006, Handbook of Soil Analysis, Mineralogical, Organic and Inorganic Methods, St. Maur des Fossés, France.

PAPAVINASAM, S., REVIE, R. W., ATTARD, M., 2004, Selection of External Coatings for Northern Pipelines: Laboratory Methodologies for Evaluation and Qualification of Coatings, International Pipeline Conference, Canadá.

PARKINS, R. N., BLANCHARD, W. K. AND DELANTY, B. S., 1994, Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact With Solutions of Near Neutral pH. Corrosion, v. 50, n. 5, pp. 394 – 408, May.

PARKINS, R. N., ZHOU, S., 1997, The Stress Corrosion Cracking of C-Mn Steel in CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} Solutions. I: Stress Corrosion Data, Corrosion Science Vol. 39, nº 1, Pergamon, pp. 159-173.

PAYER, J. H., GERVASIO, D., TRAUTMAN, B., SONG, I., 1992, Fundamental Research on Disbonding of Pipelines Coatings, Department of Material Science and Engineering, Cleveland-Ohio.

PONCIANO, J. A C. G., BUENO, A. H. S., 2003, Avaliação preliminar de processo corrosivo externo e de suas medidas de controle em mineroduto enterrado, *Projeto Coppetec*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

PONCIANO, J. A. C., 2004, Adequação de Espessura de Parede Projetada em Função de Processos de Corrosão Externa e Interna em Gasodutos, In: Rio Oil Gas Expo and Conference 2004, Rio de Janeiro.

PONCIANO, J. A. C., FARIAS, L. M. de 2009, Estudo de Permeação de Hidrogênio em Aços Inoxidáveis, COTEQ – Conferência Internacional sobre Tecnologia de Equipamentos, em Salvador/BA, 12 a 15 de maio.

POURBAIX, M., 1987, Lições de Corrosão Eletroquímica, 3 ed., Bruxelas; CEBELCOR.

QADIR, M., SCHUBERT, S, GHAFOR AET MURTAZA, G., 2001, Amelioration strategies for sodic soils: A review. Land degradation and development, 12, 357– 386.

RABENHORST, M. C., WILDING, L. P., 1986, Pedogenesis on the edwards plateau texas. I. nature and continuity of parent material. Soil Sci. Soc. Am. J., 50(3), 678-687.

RAMOS, L. A., NOLLA, A., KORNDÖRFER, G. H., Pereira, H. S., De CAMARGO, M. S., 2006, Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação, R. Bras. Ci. Solo, 30:849-857.

REHEIS, M. C., GOODMACHER, J. C., HARDEN, J. W., McFADDEN, L. D., ROCKWELL, T. K., SHROBA, R. R., SOWERS, J. M., TAYLOR, E. M., 1995, Quaternary soil and dust deposition in southern Nevada and California. Geol. Soc. Am. Bull., 107 (9), 1003-1022.

RELATÓRIO COPPETEC, DOCUMENTO 8 - Empresa: Petroquímica união S.A. - Avaliação de processo corrosivo externo e de medidas de controle de corrosão em gasoduto, 2001-2008

RIBEIRO, A.C.; CAPASCIUTTI, A., 2003, Resultados da Avaliação da Eficácia do Sistema de Proteção contra Corrosão de Dutos Enterrados Através da Utilização da Técnica DC – Voltage Gradien. In: 7º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Santa Catarina, Setembro.

ROBINSON, W. C., 1993, Testing Soil for Corrosiveness, In: Materials Performance, Tacoma.

ROMANOFF, M., 1957, Underground Corrosion. NBS Circular = 579. National Bureau of Standards. Apri.

ROSOLEM, C. A.; MACHADO, J. R.; BRINHOLI, O., 1984, Efeito das relações Ca:Mg, Ca:K e Mg:K do solo na produção de sorgo sacarino. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 19, n. 12, p. 1443-1448.

ROY, D., SIMON, G. P., FORSYTH, M., MARDEL, J., 2002, Modification of Thermoplastic Coating for Improved Cathodic Disbondment Performance on a Steel Substrate: a Study of Failure Mechanisms, International Journal of Adhesion & Adhesives, Australia, 2002, pp. 395-403.

SANGAJ, N. S., MALSHE, V.C., 2004, Permeability of polymers in protective organic coatings, Progress in Organic Coating 50, India, Junho, pp. 28-39.

SERRA, E. T., 1982, Corrosão pelo Solo: agentes avaliação e soluções, Eletricidade Moderna.

SERRA, E. T., 2006, "Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo", CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Rio de Janeiro.

SEVINK, J., VERSTRATEN, J.M., JONGEJANS, J., 1998, The relevance of humus forms for land degradation in Mediterranean mountainous áreas, Geomorphology 23_1998.285–292.

SIQUEIRA, P. T., BUENO, A. H. S, PONCIANO, J. A. C. G, 2005, Effect of cathodic potencial on hydrogen permeation of API grade steels in modified NS4 solution", in: *ICC – International corrosion congress*, China.

SONG, F. M., Sridhar, N., 2007, Chemistry and Corrosion Rates under Pipeline Disbondment Coating with or without Cathodic Protection, paper nº 07118, NACE International.

SONG, F. M., Sridhar, N., 2007, A Simple Method to Estimative Corrosion Rates and CP Penetration in Coating-Disbonded Regions on Buried Pipelines, paper nº 07155, NACE International.

STAROIN, F. O. R., MOSSI, A. C., PARIONA, M. M., 2003, Simulação Numérica Através de Elementos Finitos da Proteção Catódica por Corrente Impressa do Gasoduto Enterrado. In: 7º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Santa Catarina, Setembro.

TARGULIAN, V. O., KRASILNIKOV, P. V., 2007, Soil system and pedogenic processes: Self-organization, time scales, and environmental significance, *Catena* 71, pp.373–381.

THOMAS, S. M. J. J., PRAGER, L.H., VOERMANS, C. V. M., et al., 2002, “Deterministic Pipeline Integrity Assessment to Optimize Corrosion Control and Reduce Cost”, in: *Proceedings of the Corrosion 2002*, paper n° 02075.

TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., ARPAIA, M., 1972, Methods of Determination of Soil Corrosiveness with Respect to Metallic Structures, *Chinica Pura ed Applicata*, v. III, n. 4, pp. 43-59.

ULRICH, B., Sumner, M.E., 1991, *Soil Acidity*, Springer-Verlag, New York.

VICÊNCIO, A. M., G., MORIM, E. L., PARREIRA, V. C. M., 2003, RECURSOS PEDOLÓGICOS Caracterização dos Solos, Departamento de Ciências da Terra Geologia e Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Fevereiro, 47p.

VON BAECKMANN, W., SCHWENK, W. AND PRINZ, W., 1997, *Handbook of Corrosion Cathodic Protection, Theory and Practice of Electrochemical Protection Processes*, Third Edition, Gulf Professional Publishing.

WILMOTT, M. J., JACK, T. R., 2000 *Corrosion by Soils*, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie, John Wiley & Sons, Inc.

WIT, J. H. W. de, 1995, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York, p. 373.

WOLYNEC, S., 2003, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão* 1a ed., Rio de Janeiro, Edusp.

WYATT, B. S., 2003, Advanced Systems of over Line Assessment of Coatings and Cathodic Protection, In: Umist Cathodic Protection Conference, Manchester.

ZIGLIO, C. M.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A., 1995, Resumo. Livro de resumos da 18a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, MG.

ZIMBACK, C. R. L., 2003, Formação dos Solos, Grupo de Estudos e Pesquisas Agrárias, /Georreferenciadas, Universidade Estadual Paulista, Junho, Barueri, São Paulo.