

APLICAÇÃO DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS PARA AVALIAÇÃO DA  
CORROSIVIDADE DO SOLO

Jefferson Rodrigues de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

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

---

Prof. Lucio Sathler, D. Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D. Sc.

---

Prof. José Maurílio da Silva, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2007

OLIVEIRA, JEFFERSON RODRIGUES DE

Aplicação de Métodos Eletroquímicos  
para Avaliação da Corrosividade do Solo  
[Rio de Janeiro] 2007

XVII. 170 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,  
M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais, 2007)

Dissertação – Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, COPPE

1. Corrosão pelo Solo
2. Métodos Eletroquímicos

I. COPPE/UFRJ II. Título (Série)

Aos espíritos de luz que nos acompanham.

*“Sonhar um sonho impossível, sofrer a angustia implacável, pisar onde os bravos não ousam, repara o mal irreparável, amar um amor casto à distância, enfrentar o inimigo invisível, tentar quando as forças se esvaem, alcançar a estrela inatingível. Essa é a minha busca...”*

(Miguel de Cervantes e Saavedra, 1615,  
“Dom Quixote de La Mancha”)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** por me dar a oportunidade de desenvolver habilidades intelectuais em busca de aperfeiçoamentos e conhecimentos. Além disso, a possibilidade de conviver e conhecer espíritos especiais que, hoje, fazem parte da minha vida.

Agradeço a **Rosali Rodrigues** e **Jefferson Oliveira**: espíritos maravilhosos que dedicaram grande parte do seu precioso tempo e da sua vida para que hoje eu conquistasse meus objetivos. Muito obrigado pelos conselhos, amizade, educação, amor incondicional, exemplo e afeto; amados **Pais**.

Agradeço ao mestre, amigo, companheiro de cerveja, de um bom papo... Muita das vezes a gratidão expressa em palavras são suprimidas por simples e pequenos gestos, atitudes e olhares. Confiança, respeito e admiração pela pessoa e pelo profissional José Antônio da Cunha **Ponciano** Gomes.

Agradeço aos mestres **Lúcio** Sathler e Luis Roberto de **Miranda** pelo carinho, dedicação, amizade, brincadeiras e pelos preciosos ensinamentos.

Agradeço a **Karla Mota** pelo amor, apoio, compreensão, amizade, carinho e paciência com que essa companheira tem dedicado durante esse tempo juntos.

Agradeço a **Xima** e a **Noninha** por me possibilitarem o aprendizado da vida em família e a dividir todos esses momentos juntos. Seu irmão não está nessa caminhada com vocês por acaso!

Agradeço aos **meus amigos** do Laboratório de Corrosão da COPPE/UFRJ: **Alecir Zenaide** e **Flávio Maia**, essenciais para manter a harmonia e a alegria desse local de trabalho. **Alysson Bueno**, um amigo incondicional que conquistei para o resto dessa e certamente de outras encarnações. **Carla Napoli**, **Carolina Motta**, **Eduardo Andrada**, **Fabiola Ormiga**, **Fernanda Arruda**, **Jaqueline**, **Jéssica**, **João Carlos**, **Leila**, **Leilinha**, **Marko**, **Milena Gouveia**, **Moniquinha**, **Roani**, **Vitor** e **muitos outros** companheiros de vitoriosas batalhas.

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

## APLICAÇÃO DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO SOLO

Jefferson Rodrigues de Oliveira

Fevereiro/2007

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O solo é tipicamente um meio poroso que, na maioria das vezes, é constituído de partículas minerais, elementos químicos dissolvidos e gases normalmente inertes, formado por uma ação conjunta do clima e dos agentes ativos da biosfera.

A corrosão pelo solo é considerada uma situação particular em função da heterogeneidade dos diversos tipos de solo. Conhecendo as suas propriedades físico-químicas deste meio, busca-se avaliar o nível de corrosividade dos solos por meio de técnicas eletroquímicas, e desenvolver uma metodologia para determinar a agressividade de solos com diferentes características em contato com estruturas metálicas.

Esse estudo foi realizado através de um conjunto de técnicas eletroquímicas deterministas e não-deterministas, que permitem a análise do comportamento eletroquímico global durante o processo de corrosão no aço carbono AISI 1020 em cinco diferentes tipos de solo. Dentre os métodos eletroquímicos que proporcionaram os resultados mais homogêneos, os ensaios galvanostáticos de queda ôhmica, as medidas de resistência, as curvas de polarização e as impedâncias eletroquímicas foram selecionados. Os resultados fornecidos pelas medidas de ruído eletroquímico requerem métodos computacionais de análises mais aprofundadas. Os demais resultados são bons, com altos níveis de correlação qualitativa e validação para as metodologias abordadas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METHODS ON CORROSION SOIL  
DETERMINATION

Jefferson Rodrigues de Oliveira

February/2007

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Materials and Metallurgical Engineering

The soil is typically a porous medium and most of the time is constitutive from mineral particles, dissolved chemical elements and gases normally inertest, formed by the weather and biosphere agents.

The soil corrosion is considering a particular situation in reason of the soil's heterogenic characteristics. Knowing the physical and chemical proprieties of soil in order to evaluate its corrosiveness by electrochemical techniques and developed a methodology to determine the aggressiveness of soils with different characteristics in contact with buried metallic structures.

This work carried out thought a group of deterministic and non deterministic electrochemical techniques that allowed the global analyses of electrochemical behavior during a corrosion process on carbon steel AISI 1020 in five different kinds of soils. Among the electrochemical methods with most homogeneous outcome, galvanostatic essay of ohmic drop, resistance measurements, polarization curves and electrochemical impedance were selected. The electrochemical noise essays results needs to be deeply analyzed by computational programs. The results from the other measurements have been well described showing high levels of quantitative correlations and can be used as a methodology suggested.

## ÍNDICE ANALÍTICO

	PÁGINA
<b>I – INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>II – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	3
II. 1 – SOLO – ASPECTOS GERAIS.....	3
II. 1.1 – CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DOS HORIZONTES DE SOLOS.....	6
II. 1.2 – COR.....	6
II. 1.3 – TEXTURA.....	7
II. 1.4 – ESTRUTURA.....	8
II. 1.5 – POROSIDADE.....	9
II. 1.6 – CEROSIDADE.....	10
II. 1.7 – CONSISTÊNCIA.....	10
II. 1.8 – CIMENTAÇÃO.....	11
II. 1.9 – NÓDULOS E CONCREÇÕES MINERAIS.....	11
II. 1.10 – EFLORESCÊNCIAS.....	11
II. 1.11 – CARACTERÍSTICA MINERALÓGICAS.....	12
II. 1.12 – SISTEMA BRASILEIRO DE CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS (SiBCS).....	12
II. 2 – CORROSÃO PELO SOLO.....	17
II. 2.1 – MOTIVAÇÃO PARA ESTUDOS DA CORROSÃO PELO SOLO.....	17
II. 2.2 – CORROSÃO EM ESTRUTURAS ENTERRADAS.....	19
II. 2.2.3 – AERAÇÃO.....	28
II. 2.2.4 – UMIDADE.....	29
II. 2.2.5 – RESISTIVIDADE.....	33
II. 2.2.6 – pH.....	40
II. 2.2.7 – ACIDEZ.....	43
II. 2.2.8 – CLORETOS.....	48



II. 2.2.9 – SULFATOS.....	49
II. 2.2.10 – POTENCIAL DE OXIREDUÇÃO DO SOLO.....	50
II. 2.3 – MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO SOLO.....	53
II. 2.4 – SISTEMAS DE PROTEÇÃO.....	56
II. 2.4.1 – REVESTIMENTO.....	56
II. 2.4.2 – PROTEÇÃO CATÓDICA.....	61
II. 2.4.3 – FATORES EXTERNOS.....	66
II. 2.4.3.1 – CORRENTES DE INTERFERÊNCIA.....	66
II. 2.4.3.2 – DANOS CAUSADOS POR TERCEIROS.....	73
II. 3 – TÉCNICAS APLICADAS.....	74
II. 3.1 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	74
II. 3.2 – RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E DO ELETRÓLITO.....	75
II. 3.3 – IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	76
II. 3.4 – RUÍDO ELETROQUÍMICO – COMPORTAMENTO ALEATÓRIO.....	80
II. 3.5 – MEDIDAS DE UMIDADE NO SOLO.....	83
<b>III – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>86</b>
III. 1 – IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	86
III. 2. AMOSTRAS DE AÇO E ELETRODOS.....	88
III. 3 – <i>SOIL BOX</i> E CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	90
III. 4 – EXTRATOS DO SOLO.....	94
III. 5 – INSTRUMENTAÇÃO.....	94
III. 6 – ENSAIOS GALVANOSTÁTICOS.....	99
III. 7 – ENSAIO DE POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	100
III. 8 – ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	100
III. 9 – ENSAIOS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	102

<b>IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	103
IV. 1 – ENSAIOS GALVANOSTÁTICOS.....	103
IV. 2 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS.....	117
IV. 3 – ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	126
IV. 4 – ENSAIOS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	146
<b>V – CONCLUSÃO</b> .....	155
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	157
<b>ANEXO</b> .....	168

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2.1: Perfil dos horizontes do solo.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2.2: Classificação da textura do solo.....</i>	<i>8</i>
<i>através da porcentagem de areia, argila e silte</i>	
<i>Figura 2.3: Os perfis dos solos.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.4: Distribuição por atividade das áreas</i>	
<i>contaminadas no estado de São Paulo em novembro de 2006.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.5: Parâmetros que determinam a corrosividade do solo.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2.6: Diferentes tipos de solo gerando células</i>	
<i>eletroquímicas que aceleram a degradação do metal.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.7: Célula de corrosão configurada em um duto.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2.8: Pilhas da aeração diferencial.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2.9: Medidas da resistividade do solo em função da umidade.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2.10: Resistividade em função da quantidade de água</i>	
<i>adicionada em laboratório – ARAUCÁRIA/PR.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2.11: Esquema do Método de Wenner para</i>	
<i>determinação da resistividade elétrica do solo.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 2.12: Resistividade do solo pelo método da soil box</i>	
<i>utilizando Nilsson Model 400 Soil Resistance Meter</i>	
<i>e a combinação de medidores e baterias.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 2.13: Características básicas pertinentes ao</i>	
<i>processo de corrosão do aço carbono no solo.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 2.14: Gráfico de análise da corrosividade dos solos segundo Stratfull.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 2.15: Componentes da acidez do solo na fase sólida e fase líquida.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 2.16: Variação do potencial redox no solo numa distância de 1,1 km.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 2.17: Esquema resumido do funcionamento da técnica DCVG.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 2.18: Fluxo de corrente metal/solo – solo/metal.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 2.19: Diagrama de equilíbrio E x pH para o</i>	
<i>sistema Fe-H<sub>2</sub>O, 1 atm, e 25°C.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 2.20: Variação de potencial eletroquímico com o tempo</i>	
<i>depois de a proteção catódica ser desligada.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 2.21: Método de monitoramento de PC com cupom.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 2.22: Corrosão localizada por corrente de interferência.....</i>	<i>66</i>

<i>Figura 2.23: Medidas de potencial de diferentes amostras polarizadas em função de diferentes voltagens AC.....</i>	70
<i>Figura 2.24: Gráfico de inspeção CIS por tensão alternada.....</i>	73
<i>Figura 2.25: Curva de Polarização anódica e catódica.....</i>	75
<i>Figura 2.26: Representação de Nyquist dos valores de impedância.....</i>	78
<i>Figura 2.27: Representação de Bode dos valores de impedância.....</i>	78
<i>Figura 2.28: Diagrama de Nyquist para um sistema de impedância eletroquímica simples.....</i>	79
<i>Figura 2.29: Célula de dois eletrodos utilizada para variar a distância entre os eletrodos de trabalho.....</i>	80
<i>Figura 2.30: Gráficos de corrosão generalizada.....</i>	82
<i>Figura 2.31: Gráficos de iniciação e propagação de pites.....</i>	83
<i>Figura 2.32: Sonda TRIME com hastes de aço, revestidas por material em PVC.....</i>	84
<i>Figura 2.33: Gráfico constante dielétrica vs. GHz enfatizando diversas técnicas de medidas de umidade.....</i>	85
<i>Figura 3.1: Amostra visual das amostras de solos utilizadas nos ensaios, distribuídas da esquerda para a direita em: S4, S2, S1, S3, S5.....</i>	88
<i>Figura 3.2: Corpos-de-prova de aço-carbono jateados.....</i>	91
<i>Figura 3.3: Corpos-de-prova em aço-carbono 1020 embutidos em resina.....</i>	92
<i>Figura 3.4: Esboço das dimensões da soil box A.....</i>	92
<i>Figura 3.5: Soil box A, onde foram realizados os ensaios com três eletrodos de aço-carbono em solo saturado em água destilada.....</i>	93
<i>Figura 3.6: Solo saturado em água destilada e compactado na soil box A.....</i>	93
<i>Figura 3.7: Esboço das dimensões da soil box B.....</i>	94
<i>Figura 3.8: Soil box B, onde foram realizados os ensaios com três eletrodos de aço-carbono em solo com umidade controlada.....</i>	95
<i>Figura 3.9: Método de preenchimento de solo utilizado na soil box B.....</i>	95
<i>Figura 3.10: Célula eletroquímica convencional A de três eletrodos e célula eletroquímica B com três eletrodos de aço-carbono idênticos.....</i>	96
<i>Figura 3.11: Bancada de experimentos.....</i>	98
<i>Figura 3.12: O esquema 1 ilustra o ensaio galvanostático (queda-ôhmica) que se utiliza somente da soil box A.....</i>	98
<i>Figura 3.13: No esquema 2 são utilizados os quatro tipos de célula apresentadas nesse trabalho.....</i>	99

<i>Figura 3.14: No esquema 3 foram utilizados a soil box A e as duas células eletroquímicas.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 3.15: No esquema 4 foram utilizadas a célula eletroquímica A e a soil box A.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 3.16: Funcionamento da bomba de vácuo, no esquema 5, e da leitura da umidade do solo pontual pelo TRIME – ES.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4.1: Representação gráfica dos resultados de queda ôhmica no solo S1.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 4.2: Representação gráfica dos resultados de queda ôhmica no solo S2.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 4.3: Representação gráfica dos resultados de queda ôhmica no solo S3.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 4.4: Representação gráfica dos resultados de queda ôhmica no solo S4.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 4.5: Representação gráfica dos resultados de queda ôhmica no solo S5.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 4.6: Diagrama E x pH esquemático do sistema Fe/H<sub>2</sub>O.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4.7: Curvas de polarização do aço no extrato aquoso do solo S1.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 4.8: Curvas de polarização do aço no extrato aquoso do solo S2.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 4.9: Curvas de polarização do aço no extrato aquoso do solo S3.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 4.10: Curvas de polarização do aço no extrato aquoso do solo S4.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 4.11: Curvas de polarização do aço no extrato aquoso do solo S5.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 4.12: Impedância eletroquímica do extrato S1, usando eletrodos virtuais e de calomelano saturado como referência.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 4.13: Impedância eletroquímica do extrato S2, usando eletrodos virtuais e de calomelano saturado como referência.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 4.14: Impedância eletroquímica do extrato S3, usando eletrodos virtuais e de calomelano saturado como referência.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 4.15: Impedância eletroquímica do extrato S4, usando eletrodos virtuais e de calomelano saturado como referência.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 4.16: Impedância eletroquímica do extrato S5, usando eletrodos virtuais e de calomelano saturado como referência.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 4.17: Demonstração do comportamento das curvas no ensaio de ESI para dois sistemas de instrumentação e dois tipos de eletrodos nos extratos dos solos.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 4.18: Demonstrativo gráfico das variações entre as resistências de eletrólito pelo método da EIS.....</i>	<i>134</i>
<i>Figura 4.19: Gráfico da variação da resistência de polarização no extrato S4.....</i>	<i>135</i>
<i>Figura 4.20: Resultados do ensaio de impedância eletroquímica</i>	

<i>para o solo S1 saturado em água destilada.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 4.21: Resultados do ensaio de impedância eletroquímica</i>	
<i>para o solo S2 saturado em água destilada.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 4.22: Resultados do ensaio de impedância eletroquímica</i>	
<i>para o solo S3 saturado em água destilada.....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 4.23: Resultados do ensaio de impedância eletroquímica</i>	
<i>para o solo S4 saturado em água destilada.....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 4.24: Resultados do ensaio de impedância eletroquímica</i>	
<i>para o solo S5 saturado em água destilada.....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 4.25: Representação esquemática do sentido de deslocamento</i>	
<i>nos diagramas de Nyquist com o tempo de imersão obtida</i>	
<i>nos solos in natura saturados em água destilada.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 4.26: Ensaio de impedância eletroquímica</i>	
<i>para diferentes valores de umidade nos solos.....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 4.27: Caracterização da retirada de umidade dos solos.....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 4.28: Medidas de resistência dos solos com variações de umidade,</i>	
<i>por meio do multímetro Agilent e do TRIME – ES respectivamente.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 4.29: Registros das DSPs da corrente de 0 a 25,6kHz nos cinco extratos.....</i>	<i>149</i>
<i>Figura 4.30: Registros das DSPs da corrente de 0 a 1,5Hz nos cinco extratos.....</i>	<i>149</i>
<i>Figura 4.31: Registros das DSPs do potencial de 0 a 25,6kHz nos cinco extratos.....</i>	<i>150</i>
<i>Figura 4.32: Registros das DSPs do potencial de 0 a 1,5Hz nos cinco extratos.....</i>	<i>150</i>
<i>Figura 4.33: Registros das DSPs da corrente de 0 a 25,6kHz</i>	
<i>nos cinco solos saturados em água destilada.....</i>	<i>151</i>
<i>Figura 4.34: Registros das DSPs da corrente de 0 a 1,5Hz</i>	
<i>nos cinco solos saturados em água destilada.....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 4.35: Registros das DSPs do potencial de 0 a 25,6kHz</i>	
<i>nos cinco solos saturados em água destilada.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 4.36: Registros das DSPs do potencial de 0 a 1,5Hz</i>	
<i>nos cinco solos saturados em água destilada.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 4.37: Legenda para as figuras 4.39, 4.40, 4.41 e 4.42,</i>	
<i>com os respectivos solos e porcentagem de umidade.....</i>	<i>154</i>
<i>Figura 4.38: Registros das DSPs da corrente de 0 a 25,6kHz</i>	
<i>nos cinco solos para diferentes umidades.....</i>	<i>154</i>

<i>Figura 4.39: Registros das DSPs da corrente de 0 a 1,5Hz nos cinco solos para diferentes umidades.....</i>	<i>155</i>
<i>Figura 4.40: Registros das DSPs do potencial de 0 a 25,6kHz nos cinco solos para diferentes umidades.....</i>	<i>155</i>
<i>Figura 4.41: Registros das DSPs do potencial de 0 a 1,5Hz nos cinco solos para diferentes umidades.....</i>	<i>156</i>

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 2.1: Principais tipos de formação do solo.....</i>	<i>4</i>
<i>Tabela 2.2: Escala granulométrica segundo.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2.3: Classificação estrutural do solo – limites de tamanhos das diversas classes.....</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 2.4: Variações de porosidades representativas para materiais sedimentares.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2.5: Acidentes ocorridos do período de 1980 até novembro de 2006 com transporte por dutos de materiais perigosos ao meio ambiente.....</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 2.6: Taxa média de corrosão.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 2.7: Variação da resistividade (<math>\rho</math>), potencial (E), resistência de polarização (<math>R_p</math>) e variação da perda de massa (<math>\Delta m</math>) em função da variação da umidade.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 2.9: Relação entre a corrosividade do solo e a resistividade.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 2.10: Classificação da resistividade dos solos para coeficientes de despolarização.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 2.11: Classificação da corrosividade dos solos segundo Rosenqvist.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 2.12: Grau de corrosividade dos solos segundo Vieira e Gotlieb.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 2.13: Relação do Potencial redox com a corrosividade do solo.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 2.14: Classificação da corrosividade dos solos segundo Booth.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 2.15: Tabela comparativa experimenta do provável grau de corrosividade do solo.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 2.16: Parâmetros relacionados para se avaliar a corrosividade do solo.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 2.17: Índice total da agressividade do solo.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 2.18: Índice de Steinrath modificado.....</i>	<i>56</i>

<i>Tabela 2.19: Categoria eletroquímica de um defeito no revestimento.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 3.1: Índices de Steinrath e Steinrath Modificado dos solos ensaiados.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 3.2: Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos do solo.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 3.3: Composição química do aço-carbono segundo Associação Brasileira de Normas Técnicas.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 4.1: Medidas de potencial on-off do solo S1 saturado em água destilada.....</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 4.2: Medidas de potencial on-off do solo S2 saturado em água destilada.....</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 4.3: Medidas de potencial on-off do solo S3 saturado em água destilada.....</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 4.4: Medidas de potencial on-off do solo S4 saturado em água destilada.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabela 4.5: Medidas de potencial on-off do solo S5 saturado em água destilada.....</i>	<i>110</i>
<i>Tabela 4.6: Resultados de resistência ôhmica 1 e 2, obtidos através dos ensaios galvanostáticos de queda ôhmica.....</i>	<i>111</i>
<i>Tabela 4.7: Resultados das medidas de resistência do solo entre WE →REF, resistências ôhmica 1 e 2, resistividade de campo e os Índices de Steinrath e Steinrath modificado (IS e ISM).....</i>	<i>112</i>
<i>Tabela 4.8: Medidas de pH e <math>\Delta E_{off}</math> para cada aplicação de corrente (I) nos ensaios galvanostáticos, medidas do potencial de corrosão(<math>E_{cor}</math>), dados da variação de potencial (<math>\Delta E</math>) entre o potencial de proteção (<math>-850mV_{Cu/CuSO4}</math>) e o potencial de corrosão, e a corrente para aplicação para o eletrodo retangular de área igual a <math>6,25cm^2</math>.....</i>	<i>114</i>
<i>Tabela 4.9: Unificação dos resultados das medidas nos solos utilizando ensaios galvanostáticos (resistências ôhmicas), medidas de resistência com multímetro entre WE →REF (eletrodo de trabalho e de referência), resistividade de campo, índices de Steinrath e Steinrath modificado (IS e ISM) e corrente de proteção.....</i>	<i>117</i>
<i>Tabela 4.10: Potenciais de corrosão do aço 1020, de equilíbrio <math>H/H^+</math> e <math>Fe/Fe^{2+}</math>, para o pH dos extratos aquosos dos solos na condição naturalmente aerada.....</i>	<i>123</i>
<i>Tabela 4.11: Comparações qualitativas dos resultados dos valores de resistência ôhmica 1 do solo, obtido através dos ensaios galvanostáticos (on/off), e do extrato para as curvas anódica A e B, pelo método dos mínimos quadrados.....</i>	<i>124</i>
<i>Tabela 4.12: Valores de densidade de corrente para cada sobre tensão aplicada nas curvas de polarização anódica B.....</i>	<i>125</i>
<i>Tabela 4.13: Medida de resistividade dos extratos dos solos medida com resistivímetro Cole Parmer modelo 19600.....</i>	<i>126</i>



<i>Tabela 4.14: Índices de Steinrath e Steinrath Modificado dos solos ensaiados, comparados com dados de resistência de polarização do extrato no potencial de corrosão das curvas anódicas B, densidade de corrente de sobre tensão (100mV) e resistividade do extrato.....</i>	<i>127</i>
<i>Tabela 4.15: Resistência eletroquímica do extrato S1 e S2 para cada ensaio de EIS e variação da Re em relação as medidas com eletrodos virtual e ESM.....</i>	<i>132</i>
<i>Tabela 4.16: Resistência eletroquímica dos extratos S3, S4 e S5 para cada ensaio de EIS e variação da Re em relação aos ensaios com eletrodo virtual e ESM.....</i>	<i>133</i>
<i>Tabela 4.17: Resultados das resistências de polarização aproximadas para o aço no extrato S4.....</i>	<i>135</i>
<i>Tabela 4.18: Índice de Steinrath e Steinrath Modificado dos solos ensaiados, comparados com a resistência de polarização no extrato, densidade de corrente de sobretensão das curvas de polarização anódicas B (100mV) e resistência eletrolítica inicial das curvas de EIS nos extratos.....</i>	<i>136</i>
<i>Tabela 4.19: Valores médios calculados para Re e Rp dos solos para os ensaios de impedância eletroquímica (EIS). Resultados obtidos através de ensaios galvanostáticos (on/off), medidas de resistividade de campo, resistência elétrica do solo medida com multímetro Agilent, entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, e índices de Steinrath e Steinrath Modificado.....</i>	<i>141</i>
<i>Tabela 4.20: Medidas de resistência do solo com multímetro Agilent e registros de umidade pontual com equipamento TRIME-E por meio do multímetro Agilent e do TRIME – ES respectivamente.....</i>	<i>144</i>
<i>Tabela 4.21: Integração dos resultados obtidos nos tópicos IV.1, IV.2 e IV.3.....</i>	<i>147</i>

## **I – INTRODUÇÃO**

O termo corrosão é usado para descrever a deterioração de um material, geralmente metálico, induzida pelo meio adjacente, por ações químicas ou eletroquímicas, aliadas ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 1996). Como em geral a corrosão é um processo espontâneo, constantemente esse fenômeno transforma os materiais metálicos de modo que sua durabilidade e desempenho deixam de satisfazer aos fins a que se destinam. As interações físico-químicas entre o meio e o material pode levar a danos cuja conseqüência pode ser a contaminação do meio ambiente, com possíveis vazamentos de substâncias contidas em reservatórios construídos com esse material, gerando grandes prejuízos. O estudo do comportamento do solo como meio corrosivo é de interesse global, levando-se em consideração as enormes extensões de tubulação enterradas, reservatórios e outras estruturas, cuja preservação da integridade depende de um controle efetivo dos processos de corrosão pelo solo.

O solo pode ser considerado como um dos meios mais complexos para se determinar previamente sua ação agressiva sobre os materiais metálicos, devido à grande variabilidade das características dos solos em campo e as divergências entre as diversas técnicas utilizadas para sua caracterização. Entre os fatores que afetam as referidas análises, podem ser citados a aeração, resistividade, umidade, pH, potencial de oxiredução e presença de microorganismos como bactérias redutoras de sulfato (BRS). Conseqüentemente a definição de condições de proteção de materiais enterrados torna-se um processo de relativa complexidade, em função da agressividade variável desse meio.

Uma das formas características da corrosão pelo solo seria a corrosão uniforme. A intensidade desse processo de corrosão varia frequentemente em função da localização geográfica de uma estrutura de grandes dimensões, em conseqüência da já mencionada heterogeneidade do solo. O processo de corrosão depende da corrosividade do solo, que é determinada pelos fatores específicos já citados, sendo também afetada por fatores externos como a ação de correntes de interferência sobre a estrutura. O processo de corrosão é assim afetado por dois conjuntos de fatores que se relacionam com a agressividade específica do solo (BATISTA, et al., 1994) e com os fatores

externos associados a uma agressividade relativa. A agressividade específica depende do conjunto de propriedades físico-químicas e biológicas do solo, enquanto que a agressividade relativa depende de fatores externos, capazes de modificar o processo de corrosão, como, por exemplo, a incidência de corrosão por influência de corrente alternada e a existência de diferenciais de resistividade e do grau de aeração do solo ao longo de uma estrutura.

Nesse trabalho, pretende-se avaliar em laboratório fatores relacionados com a agressividade específica de um solo, utilizando técnicas eletroquímicas juntamente com métodos já utilizados de avaliação, como a determinação de índices de corrosividade. Técnicas eletroquímicas determinísticas e não determinísticas foram empregadas, permitindo realizar uma análise do comportamento eletroquímico global durante o processo de corrosão e a avaliação da possibilidade de sua utilização como métodos de resposta mais rápida para se avaliar a corrosividade de um solo.

O tópico II.1 dessa pesquisa trata das características morfológicas dos solos com explanações sobre formação de camadas chamadas horizontes do solo. Em seguida (II.2) comenta-se sobre a corrosão pelo solo em função das suas características físico-químicas, além de métodos sugeridos pela literatura para determinar a corrosividade de solos. Como os sistemas de proteção de estruturas enterradas (II.2.4) nem sempre atuam com eficiência desejada, alguns fatores externos também foram cogitados como participantes da ação corrosiva ao metal no subsolo. Algumas técnicas eletroquímicas utilizadas nessa pesquisa foram mencionadas no item II.3, como impedância eletroquímica e curva de polarização potenciodinâmicas. O tópico III engloba os procedimentos, materiais e métodos utilizados para compor os resultados esperados na classificação qualitativa da corrosividade de cinco solos estudados. O item IV comprova, em ampla discussão, os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas aplicadas, para que, no tópico V, a conclusão do trabalho seja satisfatória. O anexo descreve os programas desenvolvidos pelo *software* HPVEE, o qual controla os procedimentos de ensaio no Analisador de Espectro *Hewlett Packard* modelo 35665A.

## II. 1 – SOLO – ASPETOS GERAIS

Existem variados conceitos para os solos, que dependem dos objetivos e enfoques científicos envolvidos. No entanto, de uma forma mais geral, pode-se afirmar que o solo é a superfície inconsolidada que recobre as rochas e mantém a vida animal e vegetal da Terra, constituído de camadas que diferem pela natureza física, química, mineralógica, morfológica e biológica. (POLIVANOV, 1988)

O solo é tipicamente um meio poroso, na maioria das vezes, sendo composto por três fases:

- Matriz de solo sólida que consiste predominantemente de partículas minerais.
- Solo embebido em líquido aquoso que abrange água e elementos químicos dissolvidos.
- Gases que podem ter diferentes composições, mas geralmente são inertes.

O ciclo evolutivo da formação de um solo é constituído pela fase de formação da matéria bruta, com processos de intemperização (transformações das rochas em contato com o meio ambiente) e gênese (destruição das rochas, transporte e deposição dos materiais alterados). Inclui também a fase de conversão desse material no verdadeiro solo onde existem os processos pedogenéticos, que transformam esses materiais intemperizados em solos ordenados. Portanto, o solo resulta da ação conjunta dos agentes intempéricos e pedogenéticos depositados (enriquecidos de matéria orgânica), num processo natural de acumulação e evolução dos sedimentos minerais, aos quais se aglomeram lenta e progressivamente os produtos orgânicos. (POLIVANOV, 1988)

Os agentes formadores do solo resultam da ação combinada do produto de decomposição, clima, material orgânico, relevo, organismos (biosfera) e tempo, ou seja, uma ação conjugada do clima e da biosfera (agentes ativos), sobre a rocha matriz, de acordo com o relevo em determinado tempo (agentes passivos). Em última análise, o solo é o produto da transformação da rocha; logo, constata-se a necessidade de conhecer a matéria prima de origem dos minerais que o constituem.

À medida que as rochas sofrem intemperismos e dão origem ao material que é submetido à ação de organismos, em determinado relevo e durante determinado tempo,

o material de origem se transforma em solo. Os resultados dessas transformações sofridas dão origem aos horizontes: camadas do solo mais ou menos paralelas à superfície, que formam o perfil do solo em seções verticais.

Tabela 2.1: Principais tipos de formação do solo (POLIVANOV, 1988).

<b>Tipos de Formação do Solo</b>	<b>Características dos Solos</b>
Podolização	Eliminação parcial de bases por lixiviação, desenvolvimento de um estado ácido de superfície.
Laterização ou Latolização	Intensa lixiviação, precipitação muito maior que evapotranspiração potencial. Velocidade de decomposição de matéria orgânica igual a sua produção.
Calcificação ou Carbonatação	Concentração de carbonato de cálcio, precipitação menor que evapotranspiração potencial.
Gleização	Drenagem imperfeita ou impedida, relevo plano, ambiente alagado. Condições de redução e anaeróbicas do perfil.
Salinização	Climas áridos onde a precipitação é menor que a evapotranspiração potencial. Sais solúveis são o reflexo de alguma condição local. Grande quantidade de sulfato e cloreto em períodos secos podem formar crostas brancas na superfície.

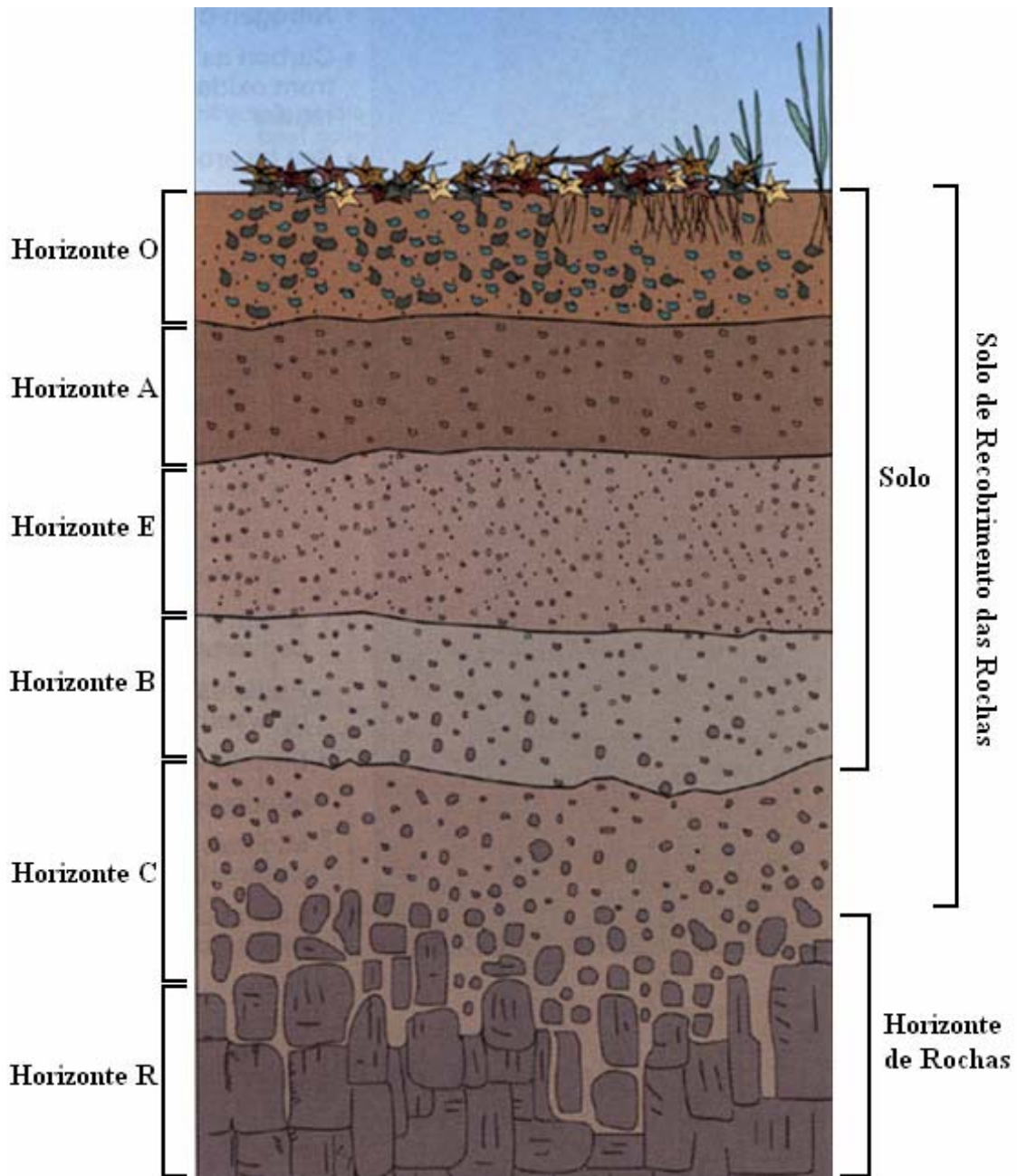


Figura 2.1: Perfil dos horizontes do solo – camada superior do horizonte O dominado por matéria orgânica; horizontes minerais em A, composto por material orgânico húmico (bactérias e fungos) misturado com frações minerais; no horizonte mineral E, perda de silicato de argila, ferro e alumínio, deixando uma concentração de materiais resistentes em partículas de areia e silte; o horizonte B é dominado por completa destruição de estruturas rochosas e concentrações de partículas finas de argila mineral, carbonatos, alumínio e sesquióxidos de ferro; o horizonte C é o menos afetado pela pedogênese, inexistindo propriedades dos horizontes O, A, E e B; horizonte R de rochas maciças sob o solo.

A localização de estruturas metálicas como tanques de aço carbono, instalados no subsolo de postos de distribuição de combustíveis, normalmente situa-se a 1,5m de profundidade abaixo da superfície, sendo que, de acordo com a capacidade e dimensões do tanque, essa estrutura pode estar compreendida a partir de 1,5m até de 6,26 a 7,85m em profundidade (NBR 13312, 2003). Certos polidutos enterrados no subsolo podem se localizar em diversas profundidades, que variam de zero a 1,5m em média, dependendo da topografia regional. Como os horizontes dos solos variam a espessura e o formato para cada região, sugere-se o exame morfológico do perfil por meio de trincheiras com profundidades variadas, para que seja possível separar os horizontes e, posteriormente realizar análises dos solos.

## **II. 1.1 – CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DOS HORIZONTES DE SOLOS**

### **II. 1.2 – COR**

As várias tonalidades de coloração permitem a delimitação dos horizontes, que é resultado da gênese e/ou pedogênese do solo, com variações de solos negros, cinzentos, vermelhos, até brancos.

Os fatores preponderantes na determinação da cor do solo são: a quantidade de matéria orgânica, o conteúdo de sílica e os componentes de ferro.

A matéria orgânica é responsável pelas cores escuras do solo. De forma geral, quanto menos hidratados forem os compostos de ferro, mais vermelho será o solo. Cores vermelhas indicam boa oxidação e boa drenagem, enquanto que a cor cinzento e cinza-azulado indicam condições redutoras e drenagem imperfeita.

Dessa forma, a cor do solo tem um caráter significativo e permite tecer considerações sobre o conteúdo de matéria orgânica, o grau de hidratação e as condições de drenagem.

## II. 1.3 – TEXTURA

A textura do solo refere-se às proporções granulométricas das partículas que formam o solo, ou seja, resultam na proporção de argila, silte, e areia do mesmo.

- Argila – possui maior superfície específica, de natureza coloidal, com retenção de grande quantidade de cátions e alta adsorção de fósforo.
- Silte – solos brasileiros com teor geralmente não elevados.
- Areia fina – quando o teor é muito maior do que os de areia grossa contribuem para o aumento da disponibilidade água no perfil.

Tabela 2.2: Escala granulométrica segundo ABNT (NBR 6502, 1995).

<b>Fração Granulométrica</b>	<b>Diâmetro Equivalente (mm)</b>
Matação	$200 < d \leq 1000$
Pedra de mão	$60 < d \leq 200$
Pedregulho	$2,0 < d \leq 60$
Pedregulho grosso	$20 < d \leq 60$
Pedregulho médio	$6,0 < d \leq 20$
Pedregulho fino	$20 < d \leq 2,0$
Areia	$0,06 < d \leq 2,0$
Areia grossa	$0,6 < d \leq 2,0$
Areia médio	$0,2 < d \leq 0,6$
Areia fino	$0,06 < d \leq 0,2$
Silte	$0,002 < d \leq 0,06$
Argila	$D \leq 0,002$

O triângulo americano ou classes de textura americana na figura 2.2 é adotado como diagrama de repartição de classes texturais para a classificação granulométrica dos materiais constitutivos de horizontes de perfis de solos ou classes de solos.



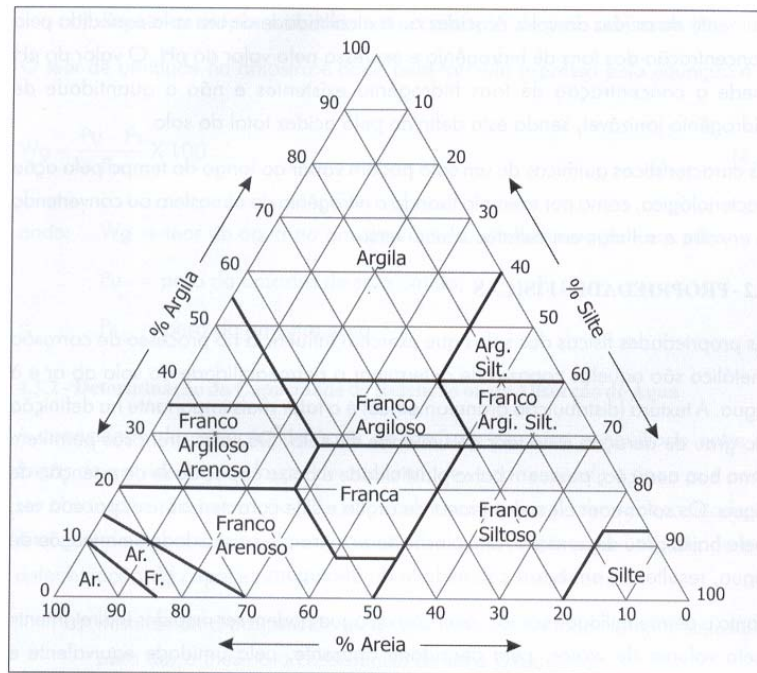


Figura 2.2: Classificação da textura do solo através da porcentagem de areia, argila e silte (SERRA, 2006).

## II. 1.4 – ESTRUTURA

A estrutura refere-se ao arranjo, agregação e reunião de partículas unitárias, primárias ou compostas do solo, dentro de um agregado mantido por agentes cimentantes como o ferro, a sílica e a matéria orgânica. Os resultados da associação desses grupos compostos dão origem a torrões, que constituem a parte macroscópica da estrutura do solo. A textura e a estrutura influenciam na quantidade de ar e de água que podem conter no solo.

A caracterização da estrutura na descrição dos perfis deve obedecer a seguinte ordem:

- Tipo de Estrutura – define a forma e o arranjo das partículas, podendo ser: laminar, prismática, de blocos ou esferoidal.
- Classe da Estrutura – define o tamanho dos agregados.
- Grau da Estrutura – refere-se à coesão dos agregados e varia com o teor de umidade, sendo maior em solos úmidos que em solos secos.

Tabela 2.3: Classificação estrutural do solo – limites de tamanhos das diversas classes (mm) (CARDOSO NETO, A., 1997-8).

Classe Estrutural	Tipos de Estruturas			
	Laminar	Prismática	Blocos	Esferoidal
Muito pequena	<1	<10	1 – 5	<1
Pequena	1 – 2	10 – 20	5 – 10	1 – 2
Média	2 – 5	20 – 50	10 – 20	2 – 5
Grossa	5 – 10	50 – 100	20 – 50	5 – 10
Muito grossa	>10	>100	>50	>10

## II. 1.5 – POROSIDADE

É constituída pelo espaço poroso, após o arranjo dos componentes da parte sólida do solo e que, em condições naturais, é ocupada por água e ar.

- Areias – retêm pouca água, porque seu grande espaço poroso permite a drenagem livre da água dos solos.
- Argilas – absorvem relativamente, grandes quantidades de água e seus menores espaços porosos a retêm contra as forças de gravidade. Possuem maior capacidade de retenção de água que os solos arenosos e contém alto teor de matéria orgânica, ou seja, mais água não disponível.

Muitos solos do Brasil e de regiões tropicais, apesar de terem altos teores de argila, comportam-se, em termos de retenção de água, como solos arenosos. São solos com argilas de baixa atividade (caulinita e sesquióxidos), em geral altamente porosas.

A Porosidade total é a razão, expressa em porcentagem, entre o volume de vazios ( $V_v$ ), e o volume total ( $V_t$ ) da rocha.

Tabela 2.4: Variações de porosidades representativas para materiais sedimentares.

<b>Material</b>	<b>Porosidade (%)</b>
Solos	50 a 60
Argila	45 a 55
Silte	40 a 50
Mistura de areia média a grossa	35 a 40
Areia uniforme	30 a 40
Mistura de areia fina a média	30 a 35
Pedregulho	30 a 40
Pedregulho e areia	20 a 35
Arenito	10 a 20
Folhelho	1 a 10
Calcáreo	1 a 10

## II. 1.6 – CEROSIDADE

Cerosidade do solo é um filme de argila ou película iluvial que reveste camadas estruturais do solo. Caracterizam-se por um revestimento de argilas cristalinas alumino-silicatadas, orientadas ou não, revestindo agregados e/ou poros. É resultado da movimentação ou migração de argila no perfil do solo. Confere às superfícies a que reveste um aspecto lustroso, quando bem desenvolvidas, tornado-se facilmente perceptível (EMBRAPA, 1999).

## II. 1.7 – CONSISTÊNCIA

O termo consistência do solo é utilizado para descrever a resistência à ação de forças mecânicas ou à manipulação de diferentes teores de umidades. Portanto, refere-se às manifestações de forças físicas de coesão e adesão que atuam no solo conforme a variação dos teores de umidade. (ISA, 2005)

As terminologias para a forma da consistência que o solo normalmente apresenta são (ISA, 2005):

- Tenacidade ou Dureza – solo seco – forte ligação entre partículas terrosas.

- Friabilidade – umidade intermediária do solo; redução da coesão das moléculas de água adsorvidas na superfície das partículas.
- Plasticidade e Adesividade – alta umidade ou molhado; ligações das partículas terrosas dependem da coesão das partículas de água que a circundam, agindo como um lubrificante que reduz o atrito entre as partículas e facilita a aderência do solo a outros objetos.

## II. 1.8 – CIMENTAÇÃO

Refere-se ao agente cimentante que não seja mineral de argila, tais como: carbonatos, sílica, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, dentre outros. O solo pode ser classificado entre fraca, forte e extremamente cimentado.

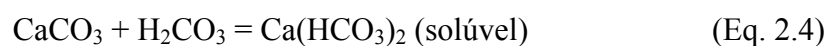
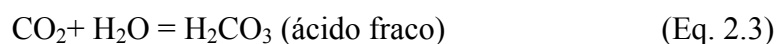
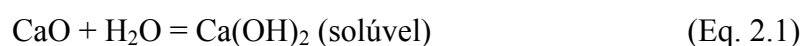
## II. 1.9 – NÓDULOS E CONCREÇÕES MINERAIS

São informações sobre os solos que descrevem sobre a quantidade, tamanho, dureza, cor e natureza dos nódulos e concreções.

## II. 1.10 – EFLORESCÊNCIAS

São depósitos de sais cristalinos, após período seco, na superfície e nas fendas de solos, formando manchas esbranquiçadas nas superfícies verticais e estalactites nas superfícies horizontais, podendo ter aspecto pulverulento como pó de giz.

Ela é causada pela lixiviação do hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$  e do carbonato ácido de cálcio  $[\text{Ca(HCO}_3)_2]$ , que é formado pelo ataque de ácidos fracos ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) ao carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ):



## II. 1.11 – CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS

A matéria mineral sólida do solo é constituída por minerais primários e por minerais resultantes das alterações destes, denominados minerais secundários.

- Minerais Primários – provém da rocha da qual esse solo se originou (herdados da rocha-mãe), persistindo mais ou menos inalterados na sua composição. Fornece indicações do grau de evolução do solo sobre a sua reserva mineral.
  - Óxidos
    - $\text{SiO}_2$  – quartzo
    - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – hematita
    - $\text{TiO}_2$  – rutilo
    - $\text{FeTiO}_2$  – ilmenita
  - Silicatos e Aluminossilicatos
    - olivina, anf., pirox., feldp., micas, zircão, titanita, etc.
  - Sulfetos
    - $\text{FeS}_2$  – pirita
  - Fosfatos
    - apatita
- Minerais Secundários ( $<2\mu\text{m}$ ) – podem se formar no solo por alteração de produtos resultantes da intemperização dos minerais primários e menos resistentes, e por simples alteração da estrutura de determinados minerais primários verificadas *in situ*. Concentram-se mais na fração argila, podendo ocorrer na forma silte, essencialmente compostas por partículas cristalinas extremamente pequenas (silicatos de alumínio hidratados, com Mg e Fe substituindo parcialmente o Al em alguns minerais). Dessa forma, os minerais de argila são eletronegativos, podendo apresentar zonas de carga positiva em certas condições.

## II. 1.12 – SISTEMA BRASILEIRO DE CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS (SiBCS)

A versão do SiBCS engloba dez ordens, com modificações nas ordens, alterações nos níveis de subordens, grandes grupos e subgrupos. Foram revistos alguns atributos e horizontes diagnósticos, além do estabelecimento de novos atributos.

Algumas definições de classes de solos foram ampliadas, estabelecidas novas seções de controle e outras revisadas com base nos dados existentes e verificações de campo. Os critérios usados na definição de alguns solos intermediários foram revisados e ampliados, além das modificações explicitadas nos tópicos abaixo, de acordo com a figura 2.3.



Figura 2.3: Os perfis dos solos correspondem: 1. ARGISSOLO AMARELO (SILVA, 2004); 2. CAMBISSOLO italiano; 3. CHERNOSOLO alemão; 4. ESPODOSSOLO – *U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, Soil Survey Staff* (U.S.D.A., NRCS, SS); 5. GLEISSOLO (U.S.D.A., NRCS, SS) (*Encyclopædia Britannica On Line*, 2007); 6. LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO (SILVA, 2004); 7. LUVISSOLO chinês; 8. PLANOSSOLO da África do Sul; 9. PLINTOSSOLO de Gana; 10. VERTISSOLO (U.S.D.A., NRCS, SS) (*Encyclopædia Britannica On Line*, 2007).

- **ARGISSOLOS** - engloba a maior parte dos solos provenientes dos extintos Alissolos. Constituídos por material mineral, atualmente, englobam solos com horizonte textural normalmente com argila de atividade baixa e/ou ocorrência de

argila de atividade alta, conjugada com saturação por bases baixa ou com caráter alítico. São considerados de forte a moderadamente ácidos.

- **SUB-ORDENS DOS ARGILOSOS** – bruno - acinzentados, acinzentados, amarelos, vermelhos e vermelho-amarelos.
  
- **CAMBISSOLOS** – Pouco profundos ou rasos (0,5 a 1,5m), ainda em processo de desenvolvimento e com material de origem na massa do solo; ausência de argila acumulada. São moderadamente drenados apresentando caráter alumínico. Quando possui teor muito elevado de matéria orgânica é denominado *húmico*. Solos deste tipo situam-se nos mais variados tipos de relevo, desde o suave ondulado até o montanhoso, podendo ou não apresentar pedras em sua superfície.
  - **SUB-ORDENS DOS CAMBISSOLOS** – hísticos, húmicos, flúvicos e háplicos.
  
- **CHERNOSSOLOS** - solos minerais não hidromórficos, com alta saturação por bases, argila de alta atividade. Podendo ocorrer em horizonte cálcico ou com caráter carbonático. Normalmente pouco coloridos; quanto à drenagem, podem ser bem ou imperfeitamente drenados. São solos de moderadamente ácidos a fortemente alcalinos, predominando o cálcio e o magnésio em sua composição.
  - **SUB-ORDEM DOS CHERNOSSOLOS** – rëndizicos, ebânicos, argilúvicos e háplicos.
  
- **ESPODOSSOLOS** – são solo minerais e arenosos ao longo do perfil, por isso tem limitação hídrica; típico de florestas coníferas. Originalmente possuem limitação química, e na paisagem ocorrem nos tabuleiros costeiros da região do nordeste brasileiro, ou próximo ao mar. São caracterizados por migrações de complexos de ferro e alumínio, constituindo fenômeno comum em horizontes subsuperficiais ácidos, tanto em materiais quartzíticos, quanto em rochas graníticas.
  - **SUB-ORDEM DOS EPODOSOLOS** – humilúvicos, ferrihumilúvicos e ferrilúvicos.

- **GLEISSOLOS** – solos hidromórficos sob grande influência do excesso de umidade, permanente ou temporária, constituídos por material mineral, que apresentam horizonte dentro de 150 cm da superfície. Caracterizam-se por apresentar horizontes com cores cinzentas ou neutras (horizonte glei). As cores são indicativos da formação dos solos em ambiente redutor devido ao lençol freático que permanecem elevados durante a maior parte do ano. Podem apresentar também pequenas manchas avermelhadas, escuras ou amareladas, em decorrência da mobilização e segregação de compostos de ferro em ambiente redutor, que contrastam com o fundo neutro ou acinzentado característico dos Gleissolos. As subdivisões dos Gleissolos caracterizam-se por: solos com baixo pH, geralmente menor que 3,5, devido a presença de ácido sulfúrico; solos que contenham sais; solos de horizonte superficial escuro, com elevado conteúdo de matéria orgânica; solos cujas classes não se enquadram nas anteriores.
  - **SUB-ORDEM DO GLEISSOLOS** – tiomórficos, sálicos, melânicos e háplicos.
  
- **LATOSSOLOS** – são solos minerais, não-hidromórficos, e apresentam avançado estágio de intemperização, pois são destituídos (virtualmente) de minerais primários e secundários; normalmente são muito profundos e apresentam pouca diferenciação de horizontes; bastante intemperizados - argilas de baixíssima atividade - pouca retenção de bases e sem minerais primários facilmente intemperizáveis. Além disso, devido à grande lixiviação a que estão sujeitos, tanto a sílica como outros elementos são removidos do perfil do solo, promovendo um enriquecimento relativo de óxidos de ferro e de alumínio. Estes, como agentes agregantes (cimentantes), provocam grande macro porosidade, dando à massa de solo aspecto maciço poroso (esponjoso), resistência à erosão e alta friabilidade. As cores predominantes do perfil variam de vermelhas muito escuras a amareladas; Os componentes granulométricos principais são a argila e areia. Quimicamente, são em sua quase totalidade distróficos, ácidos e com baixos valores de capacidade de troca catiônica. Os valores de pH situam-se entre 4,0 e 5,5, o que caracteriza como fortes e medianamente ácidos. A maior contribuição para o total das bases é devida ao cálcio (Ca) e a menor, quase insignificante, ao sódio (Na). Os teores de potássio (K) são em geral muito baixos.



- **SUB-ORDEM DOS LATOSSOLOS** – brunos, acinzentados, amarelos, vermelhos e vermelho-amarelos.
- **LUVISSOLOS** – solos pouco profundos constituídos de material mineral, não hidromórficos, com argila em alta atividade. Podem variar de bem a imperfeitamente drenados, sendo pouco profundos e erosivos, principalmente quando apresenta grande diferença de argila entre os horizontes. Se ao contrário, a distribuição de argila for discreta entre os horizontes, quando subsolados logo voltam à condição original de acentuada dureza porque são adensados abaixo da camada arável.
  - **SUB-ORDEM DO LUVISSOLO** – crômico e háplicos.
- **PLANOSSOLOS** - são solos minerais hidromórficos ou semi-hidromórficos, com mudança textural, localizados em áreas de relevo suave, ondulados ou planos e mal drenados. Normalmente aparecem nas margens dos rios e lagoas como na Depressão Central e junto a Planície Costeira. Elevada saturação por sódio e baixa porosidade na camada subsuperficial.
  - **SUB-ORDEM DOS PLANOSSOLOS** – háplicos e nátricos.
- **PLINTOSSOLOS** – a característica mais marcante é a presença de manchas ou mosqueados avermelhados, ricos em ferro e de consistência macia, que podem ser facilmente individualizados da matriz do solo ou, ainda, de nódulos ou concreções ferruginosas, extremamente duras. São constituídos de uma mistura de argila, pobre em carbono orgânico e rico em ferro, ou ferro e alumínio, com quartzo e outros materiais. São constituídos por material mineral com horizonte plíntico começando dentro de 40 cm, dentro de 200 cm, subjacentes a horizontes que apresentem coloração pálida, variegada ou com mosqueados em quantidade abundante.
  - **SUB-ORDEM DOS PLINTOSSOLOS** – pétricos, argilúvicos e háplicos.
- **VERTISSOLOS** - são solos compostos por material mineral com horizonte vértico entre 25 e 100 cm de profundidade. Variam de pouco profundos a profundos com ocorrência de solos rasos. Solos de áreas planas ou pouco

onduladas, pH entre 5,5 - 6,5, textura argilosa, mal drenados, pouco profundos e muito duros quando secos. Solos constituídos pelos seguintes requisitos: teor de argila de, no mínimo, 30% nos 20 cm superficiais, depois de misturados; fendas verticais no período seco, com pelo menos 1 cm de largura, atingindo, no mínimo, 50 cm de profundidade, exceto no caso de solos rasos, onde o limite mínimo é de 30 cm de profundidade.

- **SUB-ORDEM DOS VERTISSOLOS** – hidromórficos, ebânicos e cromados.

## **II. 2 – CORROSÃO PELO SOLO**

### **II. 2.1 – MOTIVAÇÃO PARA ESTUDOS DA CORROSÃO PELO SOLO**

As estruturas metálicas que permanecem em contato com o solo sofrem corrosão pela ação do meio, sendo esse um fenômeno de grande relevância para a engenharia e para a economia. Os custos referentes à corrosão pelo solo e de instalação e manutenção dos sistemas de proteção, são responsáveis por uma parcela considerável dos custos globais da corrosão. No entanto, poucos países possuem dados estatísticos que registrem os custos diretos e indiretos acarretados por esse tipo de corrosão.

A questão da contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas três últimas décadas em países industrializados, principalmente nos Estados Unidos e na Europa. Esse problema ambiental torna-se mais grave em centros urbanos industriais com grandes regiões metropolitanas.

O encaminhamento de soluções para as áreas contaminadas deve contemplar um conjunto de medidas que assegurem tanto o conhecimento das características e dos impactos causados pelos agentes poluentes, quanto da criação e aplicação de ações nos níveis de intervenção mais adequados, com objetivo de minimizar os riscos à população e ao ambiente.

Como mostra a figura 2.4, a título de exemplo, pode-se verificar que os postos de combustíveis destacam-se na lista de ocorrência de áreas contaminadas no estado de São Paulo em novembro de 2006, com 1.352 registros (74% do total). Esse tipo de

ocorrência é seguido por aquelas geradas por atividades industriais, com 279 (15%), por atividades comerciais, com 105 (6%), das instalações para destinação de resíduos, com 66 (4%) e dos casos de acidentes e fonte de contaminação de origem desconhecida, com 20 (1%) (CETESB, 2006).

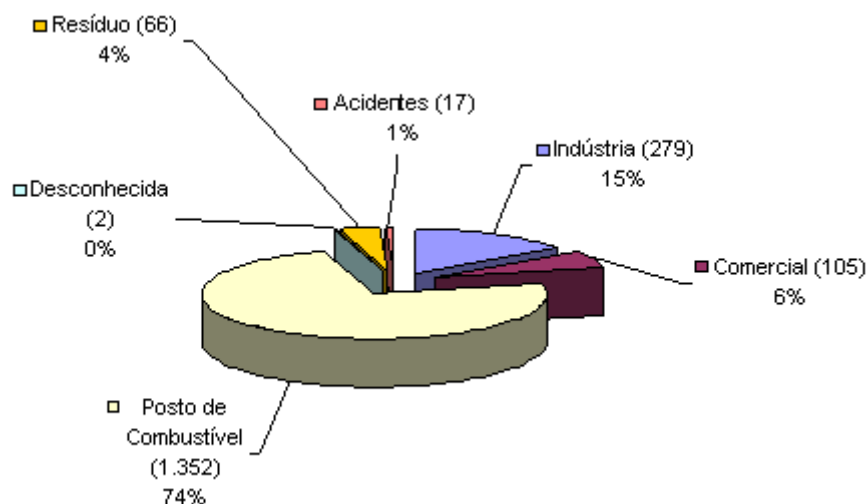


Figura 2.4: Distribuição por atividade das áreas contaminadas no estado de São Paulo em novembro de 2006 (CETESB, 2006).

Os oleodutos, gasodutos e polidutos são outros tipos de estruturas metálicas consideradas como o meio mais seguro e econômico para transporte de grandes volumes de petróleo, derivados, gás natural e produtos químicos a grandes distâncias. Além disso, o sistema permite a retirada de circulação de centenas de caminhões, economizando combustível e reduzindo o tráfego de veículos pesados nas rodovias, visto que, somente no estado de São Paulo, dos 6659 acidentes com atividades que manuseiam produtos contaminantes, 1672 são referentes ao transporte rodoviário, sendo 553 com contaminação do solo. Esses dados são referentes ao período compreendido entre 1978 e novembro de 2006, como indica a tabela 2.5 (CETESB, 2006). Paralelamente, a utilização de dutos contribui positivamente para reduzir a circulação e preservação das estradas, bem como a diminuição da emissão de gases tóxicos.

Atualmente, diversas empresas em todo o mundo utilizam milhares de quilômetros de tubulações de aço, em sua maior extensão enterradas. Como o solo é considerado como um meio relativamente conhecido, algumas vezes não se avalia convenientemente ainda em nível de projeto, suas propriedades típicas, especialmente

relacionadas à ecologia de cada região, às quais podem apresentar significância na incidência de processos corrosivos mais intensos, exigindo medidas de proteção adequadas e constante monitoramento.

## II. 2.2 – CORROSÃO EM ESTRUTURAS ENTERRADAS

Diversos parâmetros influenciam na corrosividade do solo, dentre eles, o que realmente predomina é a natureza química, física e biológica do solo. Desta forma, devem ser considerados os seguintes fatores: aeração (porosidade), resistividade, sais dissolvidos, umidade, pH, correntes de interferência, presença de microorganismos e potencial redox. (GENTIL, 1996)

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

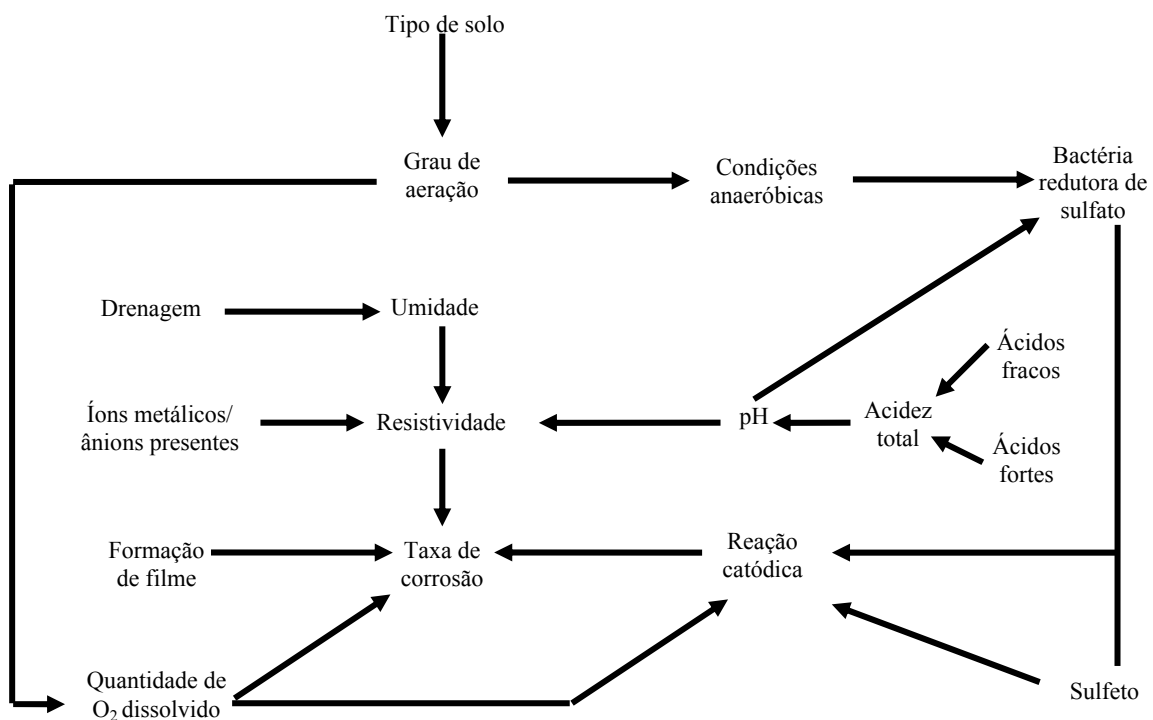


Figura 2.5: Parâmetros que determinam a corrosividade do solo (ROBINSON, 1993).

Tabela 2.5: Acidentes ocorridos do período de 1980 até novembro de 2006 com transporte por dutos de materiais perigosos ao meio ambiente (CETESB, 2006).

Período	Total de acidentes em transporte produtos perigosos por dutos: 177
2006	3
2005	6
2004	12
2003	7
2002	7
2001	9
2000	7
1999	15
1998	17
1997	12
1996	21
1995	4
1994	6
1993	1
1992	4
1991	3
1990	6
1989	
1988	4
1987	7
1986	5
1985	2
1984	3
1983	8
1982	2
1981	4
1980	2

O solo é um eletrólito extremamente complexo, e essa complexidade é evidenciada na coleta de amostras de solos para análises físico-químicas. Dois problemas costumam ocorrer: a variabilidade dos solos dificultando as análises de amostras no campo e a divergência nos tipos de análises. Outro ponto a evidenciar essa complexidade está ligado ao fato de que, na retirada das amostras, o solo sofre alterações que certamente influirão nas suas condições físico-químicas, ocasionando determinações de certos parâmetros analíticos que não constituem valores representativos de suas características. Entre os parâmetros afetados pelo método de análise adotado podem ser citados: aeração, umidade, pH, potencial de redox, presença de microorganismos, sulfatos e sulfetos.

Diversos comprimentos de dutos enterrados possivelmente entrarão em contato com diferentes tipos de solo de diferentes índices de corrosividade, possibilitando a criação de células eletroquímicas, como indica a figura 2.6, podendo se estender por vários quilômetros, devido a características anódicas ou catódicas do solo.

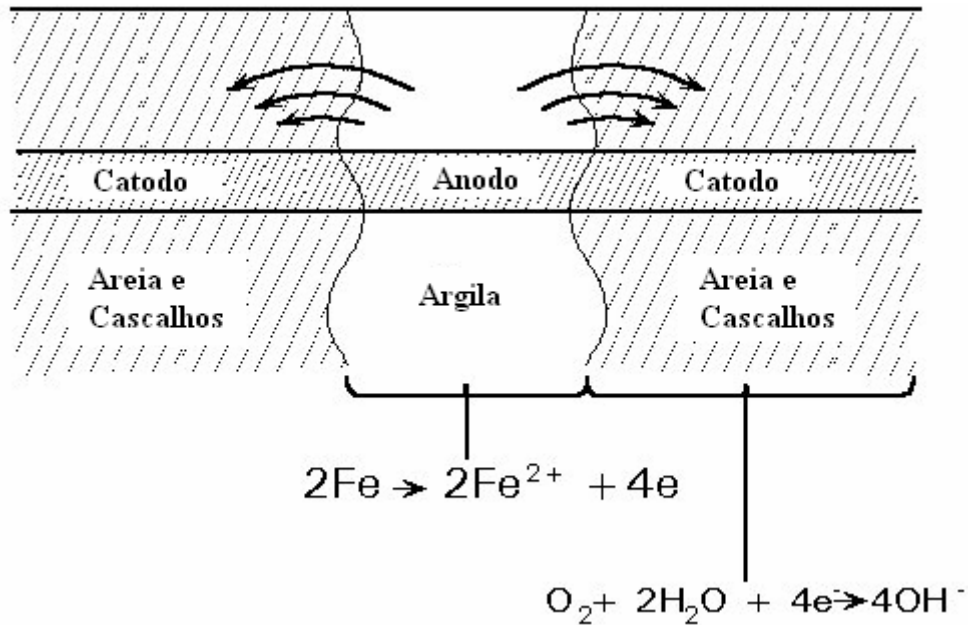


Figura 2.6: Diferentes tipos de solo gerando células eletroquímicas que aceleram a degradação do metal.

Diferentes níveis de oxigênio no solo podem proceder a reações catódicas ou anódicas. Mesmo que o solo seja homogêneo, a formação de uma célula de aeração diferencial pode ocorrer, como mostra a figura 2.7, e a o aumento da taxa de corrosão será influenciado pelas diferenças entre a área catódica ser maior que a área anódica.

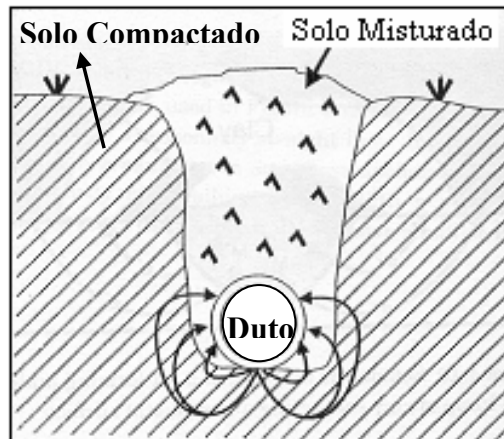


Figura 2.7: Célula de corrosão configurada em um duto. Solo Misturado x Solo Compactado. Setas indicam a direção do fluxo positivo de corrente (BRADFORD, 2002).

Os fenômenos de corrosão incidentes em estruturas enterradas podem ser classificados como corrosão interna e corrosão externa. O programa de integridade de dutos instituído pela *Pipeline Safety and Security Act* – 2002, exige que as companhias que transportam gás e líquidos disponham de um plano de integridade dos dutos de distribuição (BERGER et al., 2003). A norma B31-8S (ASME B31.8S, 2001), considera a corrosão externa e danos mecânicos como principais ameaças a integridade. Entretanto (KANE, et al., 2003) considera que a corrosão interna é o principal motivo de falhas e vazamentos em dutos. De acordo com estimativas recentes, em torno de 50% das falhas verificadas em oleodutos ocorrem em função da corrosão interna, contra 15% devido à corrosão externa, 10% devido a danos causados por terceiros e 25% por outras causas combinadas. Para gasodutos, cerca de 30% das falhas são causadas por corrosões internas ou externas, onde predominam 75 a 90% na forma de corrosão localizada.

Tanques para armazenamento de produtos derivados do petróleo situados no subsolo brasileiro abrangem uma porção elevada das estruturas metálicas sujeitas à ação corrosiva do solo. Órgãos internacionais estimam que a corrosão seja responsável por aproximadamente 65% das falhas, enquanto que 35% se devem a outras causas, sendo que a corrosão externa está associada com o maior percentual das falhas em tanques e tubulações de conexões (EPA-OUST, 2000).

A ação corrosiva do solo caracteriza-se como a principal causa da corrosão externa, em função das variações de características físico-químicas do solo e formas de compactação e preenchimento das cavas onde os tanques e dutos são colocados. Com isso, é provável que seja possível a formação de pilhas de aeração diferencial, agravadas pelas heterogeneidades do solo e pelos diferentes procedimentos utilizados no preenchimento (BRONGERS, M. P. H., 2000).

Similar aos fenômenos dos tanques atmosféricos, a corrosão interna de tanques no subsolo pode ocorrer através da ação de contaminantes que se depositem internamente na base dos tanques, abaixo do produto estocado. A corrosão na fase gasosa é limitada pela temperatura. No entanto, a fase líquido/gás se torna agressiva na presença de umidade e oxigênio, podendo causar corrosão localizada (BRONGERS, M. P. H., 2000).

A corrosão externa em estruturas metálicas enterradas é um processo eletroquímico que relaciona o metal e as superfícies circunvizinhas (solo), fazendo com que ocorra degradação do material. Este processo inicia-se quando há falhas dos revestimentos e/ou da proteção catódica do sistema (FILHO, 2003). Conseqüentemente, como o eletrólito a ser considerado é o solo, a corrosão somente existirá caso haja contato da parede externa da estrutura com o mesmo. É importante destacar que estes fatores não afetam a estrutura metálica de forma uniforme, em todas as regiões e ao mesmo tempo, sendo que a corrosão também não se desenvolve com a mesma taxa nessas diferentes regiões.

No caso do solo, o processo de corrosão do aço é significativamente afetado pela presença de microorganismos. Estima-se que a corrosão pelo solo influenciada microbiologicamente seja a causa de 15 a 30% das falhas em dutos de gás natural na América do Norte e, provavelmente, uma porcentagem similar para outras estruturas no subsolo. Nos solos do Reino Unido a estimativa é perto dos 50% (BRADFORD, 2002). As mudanças químicas do meio, causadas pelas colônias microbiológicas na superfície do metal resultam em corrosão localizada como pite, corrosão por cervice, corrosão intergranular, ataque intergranular nas áreas de soldas termicamente afetadas e, provavelmente, fragilização do material (BRADFORD, 2002).



Bactérias redutoras de sulfato (BRS) são abundantes em diversos continentes, sendo encontradas normalmente em solo argiloso e sobrevivem mesmo em solos aerados de grossa textura e secos, embora sejam bactérias anaeróbicas. Elas se desenvolvem mais facilmente em meio com pH razoavelmente neutro (5 a 9,5) e toleram temperaturas de 5° a 75°C. Essas bactérias atuam reduzindo o sulfato a H<sub>2</sub>S, que favorece a fragilização pelo hidrogênio e forma o produto de corrosão característico como sulfeto de ferro. Esse produto de cor escura precipita na superfície do metal indicando a presença da BRS. Relatos sobre evidências de que as BRS, pela remoção do hidrogênio adsorvido na superfície do ferro, produzem água e sulfetos, aumentando a taxa de dissolução de Fe<sub>2</sub>S (LISBOA e SERRA, 2002; IVERSON, 1996).

Surpreendentemente, as BRS (anaeróbicas), sob condições aeróbico-anaeróbicas, se desenvolvem de forma agressiva na superfície de metais, onde a colonização de micróbios influencia na estabilidade dos mesmos. De acordo com a literatura, microorganismos formam comunidades sinérgicas que conduzem a processos combinados mais agressivos que espécies individuais, como as BRS que, apesar de serem anaeróbicas, se combinam em biofilmes formados em ambientes oxigenados (LISBOA E SERRA, 2002; BRADFORD, 2002). Um dos métodos utilizados para detecção de corrosão microbiológica é a análise bacteriológica dos solos que estão na interface com a estrutura enterrada.

Além da morfologia de corrosão uniforme, em alguns casos, a deterioração do aço ocorre através de trincamento, que pode ser atribuído a um fenômeno de corrosão sob tensão (*stress corrosion cracking*) ou fragilização pelo hidrogênio.

A corrosão sob tensão (CST) é um fenômeno relacionado com as principais causas de falhas de materiais metálicos, utilizados sob tensões, residuais ou aplicadas, em meios corrosivos. Trata-se de um processo de nucleação de micro-trincas sem perda de massa excessiva do material em contato com ambiente agressivo, e em tensões que podem ser inferiores ao limite de escoamento do material. O processo múltiplo de nucleação de trincas inicia-se a partir de micro trincas que, em função das tensões impostas, se coalescem formando uma trinca dominante de dimensões críticas, capaz de provocar a falha do material por fratura.

As características do solo com a qual uma tubulação entra em contato correspondem a um dos fatores determinantes e de maior influência na CST, que age na parte externa das estruturas, mesmo estando protegido por revestimentos orgânicos e proteção catódica (NEB, 1996).

De acordo com estudos de mecanismos propostos (PARKINS et al., 1994) a CST em solos pode ocorrer com pH elevado, acima de 9,5, em uma faixa estreita de potencial e contendo concentrações de carbonato e bicarbonato. A morfologia intergranular da trinca iniciada por um pite na CST teria apresentado uma pequena quantidade de carbonato de ferro e de magnetita.

Na década de 70, autores (FESSLER et al., 1977) descreveram resultados das análises de solos com pH elevado e CST localizada. Embora tenha sido o início da ocorrência de CST de dutos em solos com diferentes texturas, cores e pH, os dados obtidos ainda não estavam embasados. Não se obteve mais dados consistentes do extrato aquoso feito a partir do solo, quando correlacionado às descrições físicas do solo. Nessa ocasião foram encontradas pequenas quantidades de eletrólito embaixo dos descolamentos dos revestimentos, tendo como principal componente o carbonato de sódio e bicarbonato, e próximos às colônias de trincas derivadas da CST. Baseado nessas informações provou-se a ocorrência de CST em pH elevado (WENK, 1974).

Conclusões de trabalho sobre o mecanismo de CST em pH próximo do neutro por meio de ensaios de tração com baixa taxa de deformação, relatam que a ação conjunta da dissolução do metal sob a forma de pites e a fragilização pelo hidrogênio gerou trincas com morfologia transgranular, e grande quantidade de precipitado de carbonato de ferro (PARKINS et al., 1994).

Os fatores relacionados com a incidência da CST pelo solo são:

- Características do revestimento externo;
- Condições de proteção catódica;
- Tensões atuantes;
- Agressividade do solo.

A fragilização pelo hidrogênio, por sua vez, é um processo de degradação do metal, caracterizado pela nucleação e propagação de trincas. Pode ainda ser classificado como uma das mais perigosas formas de corrosão, visto que compromete a integridade estrutural do material e pode acontecer de forma repentina. É de difícil percepção por ensaios não destrutivos do material e pode resultar em fraturas catastróficas (FERREIRA et al., 2002).

Os efeitos da fragilização pelo hidrogênio podem ocorrer tanto na parte interna quanto na parte externa de dutos. Dentre alguns dos fatores que correlacionam esse fenômeno estão:

- Superproteção catódica, onde potenciais muito negativos podem provocar o descolamento do revestimento e favorecer a adsorção de  $H^+$  na superfície metálica;
- Fluidos que contém altos teores de  $H_2S$ ;
- Bactérias presentes no solo como as anaeróbicas redutoras de sulfato a  $H_2S$  e as oxidantes de ferro e enxofre;

Em trabalhos de corrosão sob tensão pelo solo e fragilização pelo hidrogênio em aços API (BUENO et al., 2004), ao aplicar 300mV abaixo do potencial de corrosão em ensaios de tração sob baixa taxa de deformação, aços carbono apresentaram fraturas frágeis com grande incidência de trincas secundárias nos corpos de prova. Essas trincas são provenientes do efeito fragilizante do hidrogênio, uma vez que o metal se encontrava dentro do domínio de imunidade (POURBAIX, 1963). Portanto seria recomendável evitar potenciais *off* mais negativos que -1100mV em relação ao eletrodo de Cu/CuSO<sub>4</sub> (ISO 15589-1, 2003).

Apesar de diversos autores (RANKIN, 2004) relatarem a incidência de fragilização pelo hidrogênio em seus trabalhos (MINXU et al., 2003), as normas BS31S-8S e API1160 (API 1160, 2001) que visa a integridade estrutural de dutos, não elencam a ameaça do efeito de fragilização pelo hidrogênio como possibilidade de ocorrer.

O tensionamento atuante sobre uma estrutura enterrada pode ter origem externa, sendo devido a movimentações do solo, que ocorrem dependendo das características

geológicas e geotécnicas da faixa do solo onde se encontram dutos e tanques enterrados. Esses deslocamentos podem causar deformações e danos ao revestimento externo, e podem ocorrer devido a (FILHO, 2003):

- Processos erosivos nas imediações do duto;
- Escoamento de detritos ao longo dos talvegues cruzando ou próximos à faixa do oleoduto;
- Escorregamento de encostas, taludes e aterros;
- Depósito de materiais de granulometria fina e média desagregados;
- Recalques diferenciais junto à faixa;
- Rastejamento em áreas próximas ou da faixa;
- Erosão dos suportes de travessias aéreas dos oleodutos.

A monitoração dos efeitos das encostas e da movimentação do solo são estudadas no intuito de evitar as falhas e identificar o momento inicial de deformações do subsolo (local de supostos vazamentos), possibilitando uma rápida ação de equipes de limpeza e despoluição. Para isso, sensores a fibra óptica com base em redes de Bragg são utilizados, a fim de viabilizar a técnica na determinação da origem da deformação (pressão interna, externa, torção, flexão ou esforços axiais) e evitar qualquer vazamento que possa ser catastrófico para o meio ambiente. Constatou-se uma variação de 3,1% da resposta experimental para a previsão teórica (MOSZKOWICZ, 2002).

Autores relatam o efeito da corrosão no comportamento geotécnico de dutos enterrados, em que os danos pela corrosão desencadeiam carregamentos assimétricos e permitem verificar quais os padrões de corrosão propiciam as maiores perdas de capacidade de carga e os maiores níveis de deflexão do duto. Assim, os resultados evidenciaram que os danos devido à corrosão realmente provocam redistribuições de tensão ao redor do duto, podendo levá-lo ao deslocamento lateral (SÁ E BUENO, 2004).

Avaliações da ocorrência de corrosão sob tensão (CST) numa extensão de 600 metros de um poliduto (API 5L X46) com 12 polegadas de diâmetro, revestido com *coal-tar* e protegido catodicamente por corrente impressa, relatam que nas inspeções geotécnicas feitas na faixa de servidão verificou-se deslizamento de encosta que indica

movimentação do solo, mas não comprova, necessariamente, a existência de trincamento por CST no duto (OLIVER E LIMA, 2002).

O solo é considerado como um meio heterogêneo com poros capilares e muitas vezes, de características coloidais. Água e/ou gases podem ocupar espaços entre as partículas sólidas interferindo na mobilidade, nas interações e nas características desse eletrólito, tornando-o complexo e imperfeito. Com isso, a velocidade da corrosão pelo solo é pouco influenciada pelas variações na composição ou estrutura do material metálico, sendo mais influente a natureza do solo. Dessa forma, o solo pode ser considerado como um dos meios corrosivos mais complexos para caracterização química e física, para o qual se pode assumir maior precisão nas análises ao considerar os resultados apenas no local onde a amostra foi coletada e para as condições climáticas existentes no momento da coleta (TRABANELLI, 1972).

Os tópicos a seguir influenciam diretamente na corrosividade do solo. Entretanto, é interessante ressaltar que a análise isolada de uma ou de outra propriedade pode levar a conclusões pouco consistentes, por não representarem adequadamente essa agressividade.

### **II. 2.2.3 – AERAÇÃO**

Os solos com porosidade elevada são normalmente não corrosivos, e essa porosidade depende da textura, da distribuição do tamanho das partículas e da gravidade específica dos solos. Certamente a aeração do solo é modificada quando o mesmo sofre perturbações (escavação), causando redução da porosidade dos solos próximos da superfície perturbada e aumento considerável da aeração em torno das estruturas enterradas (BRADFORD, 2002).

Em estudos sobre corrosão de aços galvanizados no solo, observou-se que a taxa de transporte de oxigênio,  $O_2$ , é maior em níveis próximos à superfície do que em níveis mais baixos do solo. Esse processo depende do curto “caminho” de difusão do  $O_2$  e o fato de que o grau de saturação de água é baixo através desse caminho de difusão nos níveis mais elevados do solo, se comparado com as condições de níveis mais baixos (VINKA E CAMITZ, 1996). Entretanto, esse resultado parece contrastar com as

pesquisas do *National Bureau Standards* (ROMANOFF, 1957). Por outro lado, os solos testados na parte próxima a superfície, em geral, possuem alta concentração de água e possivelmente não tenham sido bem aerados como alguns dos solos investigados pelo *National Bureau Standards*.

Os solos com baixa aeração são, de uma maneira geral, os mais agressivos. Entretanto, nos solos desaerados, os produtos de corrosão permanecem no estado não oxidado, tendendo a se difundir através do solo sem ocorrer a possível formação de películas protetoras. Neste caso, não ocorreu diminuição da taxa de corrosão por pites. Já nos solos aerados, embora a taxa de corrosão por pites seja inicialmente elevada, com o tempo ela reduz rapidamente devido à abundância de oxigênio, o que permite a formação e precipitação de produtos que suprimem a corrosão junto ao metal (ROMANOFF, 1957).

#### **II. 2.2.4 – UMIDADE**

Normalmente, a elevação do teor de umidade ocasiona uma diminuição da resistividade elétrica e das partículas gasosas. Isto ocorre porque os eventuais sais presentes se dissolvem, favorecendo a condução elétrica do meio, ou seja, o solo se torna um eletrólito mais condutor. Entretanto, pode-se admitir que o excesso de chuvas solubiliza os sais, arrastando-os para as partes mais profundas do solo (BRADFORD, 2002). Neste caso, o solo se torna menos agressivo pouco abaixo da superfície, devido a uma ação lixiviante da água.

Relatos sobre dados obtidos por células de aeração diferencial no solo, *in situ*, evidenciam que as taxas de corrosão dos corpos de prova na argila são limitadas pela difusão do oxigênio na argila (saturada em água) e no material enterrado em solo próximo, em função da precipitação de produtos de corrosão na superfície. Além de possibilitar que a corrente de corrosão possa ser transportada por longas distâncias, a saturação da umidade no solo favorece o crescimento de pites, sendo a taxa de penetração desses pites proporcional à corrente de corrosão (LEVLIN E VINKA, 2000). Com isso, a posição de metais no subsolo em relação à superfície possui uma grande influência na corrente de aeração diferencial.

De acordo com essa metodologia (LEVLIN E VINKA, 2000), duas formas diferentes de cupons de aço carbono foram utilizadas no agrupamento de pilhas de aeração diferencial. Cupons com dimensões de 10 x 100 cm (catódico) e 10 x 10 cm (anódico e catódico) foram enterrados no solo com uma profundidade de aproximadamente 2m, distância entre eles de 50 cm e conectados a um *data logger* (relações da área do ânodo-catodo 1:1 e 1:10). Os cupons anódicos foram enterrados numa protuberância de argila, e as catódicas foram enterradas no material de enchimento circunvizinho com solo não saturado em água como mostra a figura 2.8.

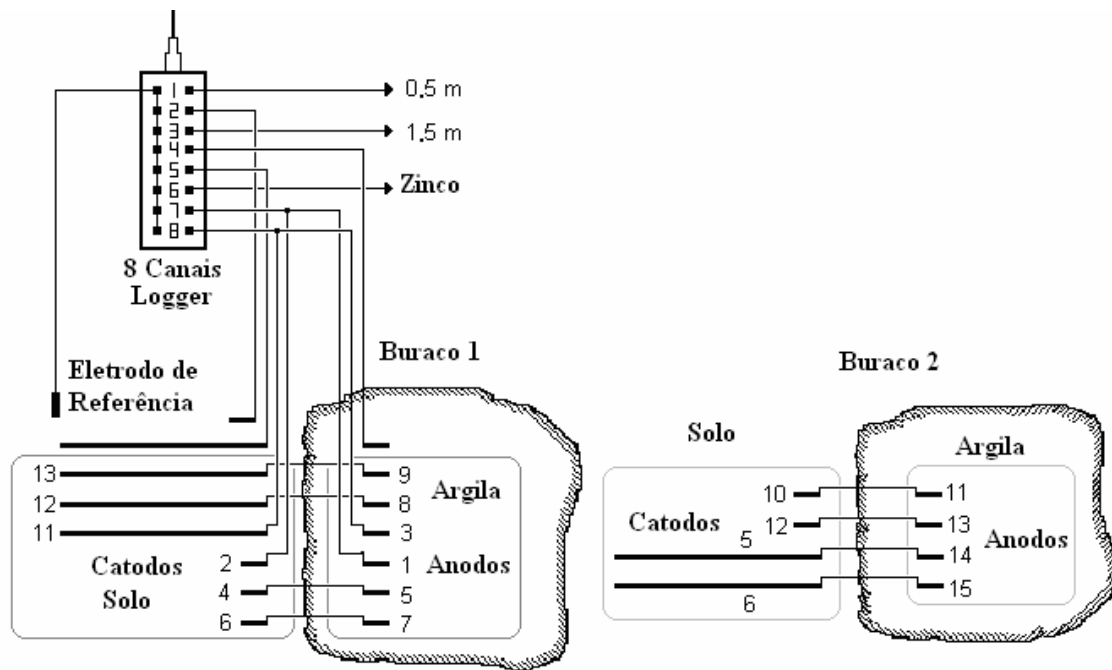


Figura 2.8: Pilhas da aeração diferencial, enterradas em dois buracos com profundidade de aproximadamente 2m, e conectadas a um dispositivo de medição de potencial automático (*logger*) com oito canais (LEVLIN E VINKA, 2000).

Os depósitos de produtos de corrosão explicam a elevada ocorrência de corrosão por pites em corpos de prova desconectados, devido ao fato de não existir a parte anódica da reação (corpos de prova que se encontram na argila), não haverá proteção do lado catódico e, conseqüentemente, a taxa de penetração dos pites aumentará (LEVLIN E VINKA, 2000). Dessa forma, verifica-se que, de acordo com os valores obtidos no pelos autores, a possibilidades da formação de pites para um dado sistema, como polidutos no subsolo, desprotegido catodicamente e em contato direto com o solo, torna a taxa de corrosão por pite, muita das vezes, de suma importância.

Tabela 2.6: Taxa média de corrosão generalizada calculada a partir da perda de massa e taxa de crescimento máximo de pite para pares de corpos de prova conectados e desconectados (LEVLIN E VINKA, 2000).

<b>Buraco 1: 1,085 anos</b>		<b>Catodo (amostras no solo)</b>		<b>Anodo (amostras na argila)</b>		<b>Cota anodo/catodo</b>	
		<b>Geral</b>	<b>Pite</b>	<b>Geral</b>	<b>Pite</b>	<b>Geral</b>	<b>Pite</b>
Catodo Pequeno	Amostras desconectadas	15,7 mm/ano	573 mm/ano	15,1 mm/ano	137 mm/ano	0,96	0,24
	Amostras Conectadas	8,13 mm/ano	194 mm/ano	15,4 mm/ano	108 mm/ano	1,86	0,56
Cota conectado/desconectado		0,53	0,34	1,0	0,79	---	---
Catodo Grande	Amostras Desconectadas	17,5 mm/ano	834 mm/ano	15,1 mm/ano	137 mm/ano	0,88	0,16
	Amostras Conectadas	8,29 mm/ano	473 mm/ano	56,6 mm/ano	217 mm/ano	6,90	0,46
Cota conectado/desconectado		0,49	0,57	3,8	1,58	---	---
<b>Buraco 2: 2,685 ano</b>		<b>Catodo (amostra em solo)</b>		<b>Anodo (amostra em argila)</b>		<b>Cota Anodo/Catodo</b>	
		<b>Geral</b>	<b>Pite</b>	<b>Geral</b>	<b>Pite</b>	<b>Geral</b>	<b>Pite</b>
Catodo Pequeno	Amostras Desconectadas	12,8 mm/ano	517 mm/ano	13,5 mm/ano	69,7 mm/ano	1,05	0,13
	Conectado a células	5,61 mm/ano	209 mm/ano	33,0 mm/ano	257 mm/ano	5,88	1,23
Cota conectado/desconectado		0,44	0,40	2,44	3,69	---	---
Catodo Grande	Amostras Desconectadas	14,7 mm/ano	617 mm/ano	13,5 mm/ano	69,7 mm/ano	0,92	0,11
	Amostras Conectadas	8,14 mm/ano	401 mm/ano	51,4 mm/ano	257 mm/ano	6,31	0,54
Cota conectado/desconectado		0,55	0,65	3,81	3,69	---	---

Estudos feitos comparando medidas *in situ* com medidas laboratoriais de resistividade, constataam uma variação de 18% da umidade natural, a uma profundidade de 1,5m, contra a capacidade de retenção de água dos solos, realizada em laboratório, confirmando a possibilidade da execução desse tipo de investigação (SILVA et al., 2004).



Tabela 2.7: Variação da resistividade ( $\rho$ ), potencial (E), resistência de polarização ( $R_p$ ) e variação da perda de massa ( $\Delta m$ ) em função da variação da umidade (SILVA *et al.*, 2004).

Umidade (%)	$t_{imersão}$ (h)	$\rho$ ( $k\Omega \cdot m$ )	$E_1$ ( $mV_{ECS}$ )	$E_2$ ( $mV_{ECS}$ )	$R_{p1}$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$R_{p2}$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$\Delta m_1$ (mg)	$\Delta m_2$ (mg)
	100			-438		108,47	11,5	6,05
10	200	401,13	-380	-424	105,65	101,65	20,5	
	300			-417		123,73	28,5	
	100			-439		64,66	07,7	4,30
15	200	116,25	-434	-431	47,82	56,88	15,0	
	300			-425		80,01	21,6	
	100			-490		21,55	18,6	13,78
20	200	33,89	-543	-479	24,59	18,84	25,4	
	300			-484		16,53	39,7	
	100			-610		05,69	46,6	37,66
25	200	30,39	-596	-622	08,53	06,07	34,6	
	300			-562		07,72	81,6	
	100			-644		03,98	08,0	7,85
30	200	08,89	-655	-649	03,51	05,54	08,4	
	300			-644		05,29	17,5	
	100			-644		02,18	08,4	5,54
35	200	08,65	-660	-635	02,71	02,50	10,6	
	300			-649		05,40	09,2	
	100			-662		04,83	6,7	6,13
40	200	06,94	-665	-640	02,77	02,33	20,6	
	300			-674		05,02	07,1	
	100			-674		04,85	4,6	5,20
45	200	06,19	-671	-650	02,39	02,23	09,8	
	300			-654		02,67	18,4	

As medidas de umidade do solo podem ser realizadas direta ou indiretamente. Os métodos diretos são aqueles onde a umidade das amostras de solo é retirada e medida por evaporação, extração ou reações químicas (ensaios gravimétricos). Já os métodos indiretos são baseados em características físicas, influenciadas pela umidade do solo.

Um dos métodos mais precisos para medir a quantidade de água numa amostra de solo é determinar a perda de massa pela secagem da amostra (processos gravimétricos), sendo considerado como um método de referência para comparação com outros. Normalmente, a amostra coletada em campo é pesada, secada em estufa (105°C – 24h) e pesada novamente. Com isso, determina-se a perda de massa em relação ao peso inicial da amostra, sendo esta, considerada umidade gravimétrica  $\theta_g$ . Dentre as principais desvantagens desse método estão: a destruição da amostra, a perda de tempo e a necessidade da utilização de diversos aparatos laboratoriais (NUSSEGERGER, 2005).

Os métodos indiretos mais comuns são os de reflectometria no domínio do tempo (TDR – *Time Domain Reflectometry*), de reflectometria no domínio da frequência e medidas de resistividade. Esses métodos são baseados e influenciados pelas propriedades elétricas e dielétricas do solo, com a vantagem de serem processos de medidas rápidas e de razoável precisão na determinação de umidade, com exceção dos métodos de resistividade. As desvantagens são: o custo dos equipamentos, o caráter invasivo e a limitação do volume da amostra (NUSSEGERGER, 2005).

Métodos indiretos que utilizam fontes de radiação como, por exemplo, moderação de nêutrons e atenuação e raios gama, são alternativas que podem também ser utilizadas para a determinação de umidade do solo. No entanto, o alto custo dos equipamentos e os perigos com a radiação são fortes desvantagens.

Alternativas tecnológicas não invasivas como a percepção remota por microondas passivas e penetração/captação de ondas no subsolo podem ser utilizadas como métodos de determinação de umidade no solo. Têm como vantagem abranger uma maior área de medida. Entretanto, são equipamento de alto custo e que ainda não são comumente utilizados (NUSSEGERGER, 2005).

#### **II. 2.2.5 – RESISTIVIDADE**

A resistência à passagem de corrente elétrica é uma propriedade do material que depende da sua quantidade envolvida no processo. Logo, a resistência do solo depende

essencialmente do volume de solo e das suas características que a corrente terá que percorrer (BRADFORD, 2002).

A resistividade do solo é comumente usada para indicar quão corrosivo o solo pode ser para o metal enterrado. Por outro lado, essa medida não é completamente suficiente para determinar a agressividade corrosiva do solo, mas é um forte indicador (BRADFORD, 2002).

Os solos de baixa resistividade elétrica correspondem àqueles com resíduos de vegetação e matéria orgânica e situados em locais que permitam o acúmulo de sais, tais como em vales e ao longo dos rios. Os solos de alta resistividade elétrica, por sua vez, são característicos de regiões áridas e isentas de vegetação, das regiões rochosas ou dos locais elevados (SERRA, 1982).

Em solos secos a resistividade é muito alta, entretanto, a resistividade decresce rapidamente com a adição de umidade até a concentração saturada, onde o incremento de água terá pouco efeito ou nenhum, como indica a figura (ROMANOFF, 1957 e BELMOKRE e MERIMAM, 1999). Nesse caso, experimentos comprovam através de medidas de resistividade em *soil box* (Figura 2.10) as investigações em relação à umidade do solo (SILVA et al., 2004).

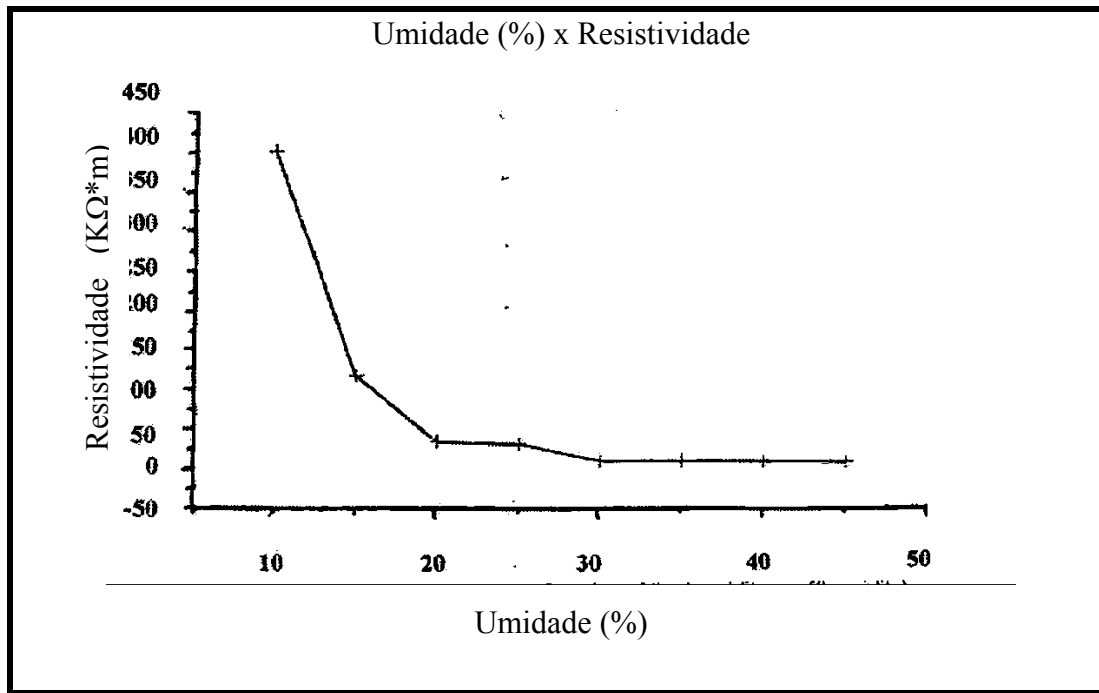


Figura 2.9: Medidas da resistividade do solo em função da umidade (BELMOKRE E MERIMAM, 1999).

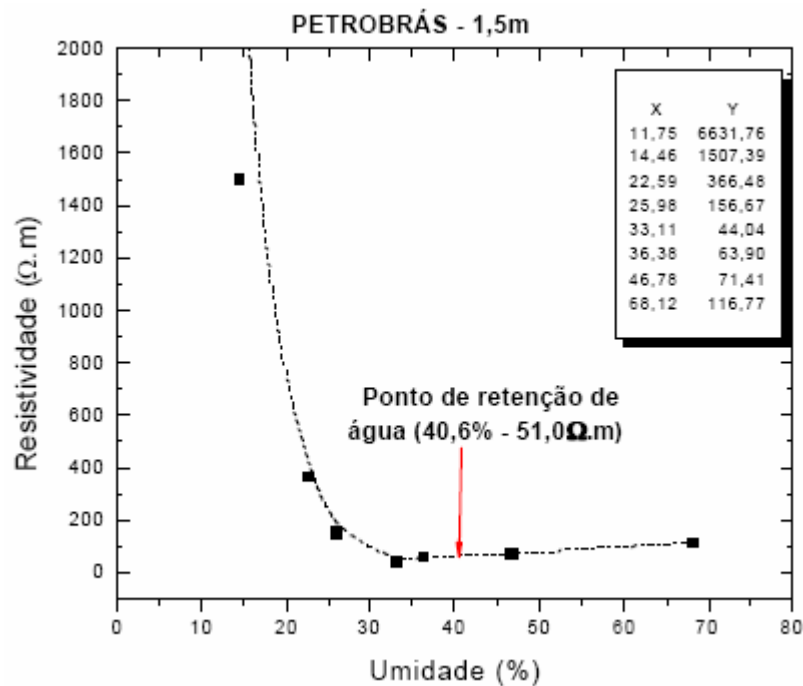


Figura 2.10: Resistividade em função da quantidade de água adicionada em laboratório – ARAUCÁRIA/PR (SILVA et al., 2004).

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, temperatura, compactação do solo e presença de materiais inertes como rochas e cascalhos (VINKA E CAMITZ, 1996).

Nas pesquisas de avaliação de 200 milhas de duto, com tempo em serviço variando entre 26 a 44 anos e enterrados entre 35 tipos variados de solo, quando uma tubulação atravessa solos com diferentes resistividades, haverá a formação e 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 (DENILSON E EWING, 1935). A tabela 2.9 mostra a relação da resistividade com a corrosividade do solo.

Tabela 2.9: Relação entre a corrosividade do solo e a resistividade (ROMANOFF, 1957).

<b>Corrosividade do Solo</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega</math>.cm)</b>
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

A Norma ASTM G57 (ASTM G57, 1995) define um dos métodos utilizados para o processo de medidas *in situ* de resistividade do solo chamado Método de Wenner. Esse método consiste em utilizar 4 pinos de metal (eletrodos) com comprimento de 30 a 60cm e diâmetro de 0,475 a 0,635cm, que são cravados no solo em linha, igualmente espaçados, a uma profundidade que não exceda 5% da distância mínima entre os eletrodos. O resultado dessa medida representa a resistividade média do hemisfério do solo, com raio igual à distância entre os eletrodos. Os equipamentos necessários para realizar a medida de resistividade *in situ* são: voltímetro de alta sensibilidade, galvanômetro, 4 eletrodos de metal tratados termicamente e cabos de cobre com baixa resistência de contato para as conexões. Uma tensão é aplicada nos eletrodos externos e medida pelos eletrodos internos através de um voltímetro de precisão, como indica a figura 2.11.

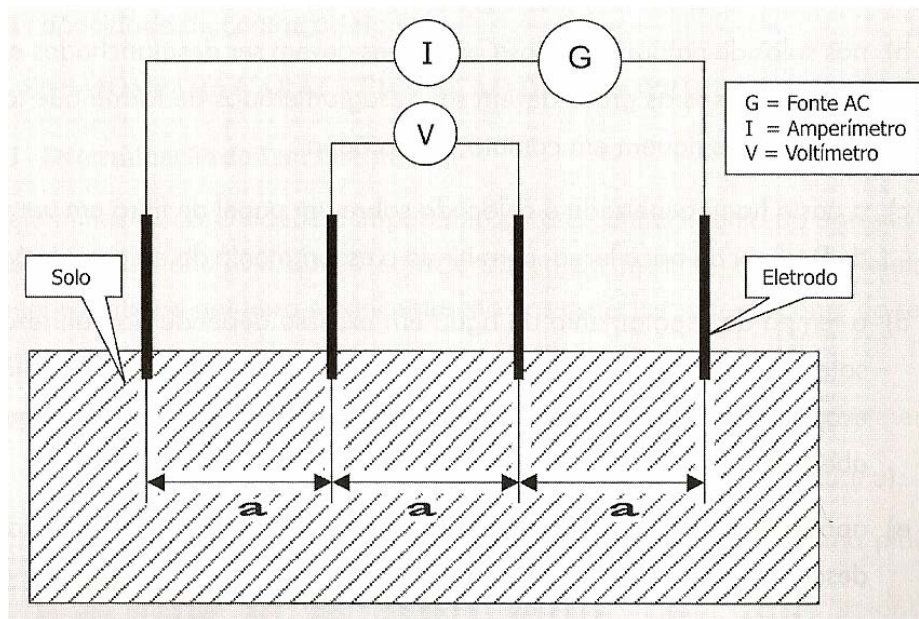


Figura 2.11: Esquema do Método de Wenner para determinação da resistividade elétrica do solo (SERRA, 2006).

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot a \cdot R \quad (\text{Eq. 2.5})$$

$$\rho = 191,5 \cdot a \cdot R \quad (\text{Eq. 2.6})$$

onde:

$a$  = distância entre os eletrodos, cm;

$R$  = resistência,  $\Omega$ ;

$\rho$  = resistividade,  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

Para medidas de laboratório, são requeridos os mesmos equipamentos utilizados em campo, com exceção dos eletrodos que serão fixados numa caixa padrão chamada *soil box*, mostrado na figura 2.12. Os eletrodos de trabalho posicionados espaçadamente conforme dimensionamento da mesma, em cupons com arranjos de 4 eletrodos em função dos tipos de medidas.

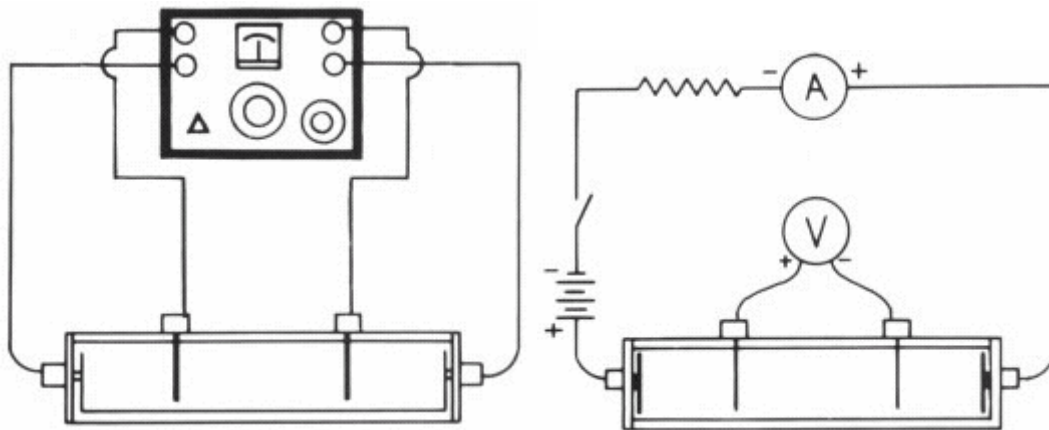


Figura 2.12: Resistividade do solo pelo método da *soil box* utilizando *Nilsson Model 400 Soil Resistance Meter* e a combinação de medidores e baterias (FCCC, 2007)

$$\rho = \frac{A}{L} \times \frac{V}{I} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

onde:

$\rho$  = resistividade elétrica do solo ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$A$  = áreas das placas de fechamento das extremidades da *soil box* ( $\text{cm}^2$ )

$L$  = espaço entre os eletrodos do centro (cm)

$V$  = queda de tensão entre os eletrodos do centro (V)

$I$  = corrente injetada pelas placas da extremidade (A)

De acordo com a norma ASTM G57, os eletrodos devem ser de aço inoxidável ou aço doce (tratado termicamente) e os cabos devem ser conectados de forma a não ocorrer falha (terminais permanentes).

Rosenqvist desenvolveu um eletrodo para medir importantes parâmetros elétricos, provenientes de processos de corrosão eletroquímica. A corrosão será bastante acelerada numa determinada pilha, se as reações estão completamente despolarizadas ou bastante despolarizadas. Ao contrário, quanto mais polarizadas as reações estiverem, mais lento será o processo corrosivo. Com isso, a sonda (eletrodo) desenvolvida por Rosenqvist consiste de um tubo de aço ( $\pm 0,5\text{m}$  de comprimento) com uma ponta de magnésio, eletricamente isolada do tubo. Quando a sonda é colocado no solo e os dois metais são conectados pelo eletrólito e tem-se uma célula de eletroquímica. Dessa

forma, é possível medir a corrente que flui entre os dois eletrodos e a resistência entre os dois metais (MEGGER). O produto da resistência medida e a corrente que flui entre os dois eletrodos fornece o potencial eletroquímico de corrosão da célula durante o processo corrosivo. Para provar seu experimento, Rosenqvist calculou a resistividade do solo convencional naquele local, comparou com a resistividade que havia calculado a partir da sonda e verificou uma grande similaridade entre as duas medições (ROSENQVIST, 1961).

Rosenqvist iniciou um trabalho experimental, medindo o coeficiente de despolarização em diversos solos, com diferentes características corrosivas, como uma medida de referência obtida colocando-se a célula em uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, onde se considera que as reações estão bastante despolarizadas. De posse dos valores ele relaciona a corrosividade do meio através da análise dos dados do coeficiente de despolarização, juntamente com a resistividade do solo onde foi obtido o parâmetro de despolarização (ROSENQVIST, 1961).

Tabela 2.10: Classificação da resistividade dos solos para coeficientes de despolarização (ROSENQVIST, 1961).

Resistividade ( $\Omega$ .cm)	Coeficiente de despolarização			
	04	04-06	06-08	08-1
<100	2	3	4	5
100-500	2	3	3-4	4-5
500-2500	2	2	3	4
2500-12500	1	2	2-3	3-4
>12500	1	1	1-2	2-3

Este critério classifica os solos em cinco graus de agressividade, em função das taxas de corrosão observadas em estacas de aço, a partir de valores determinados para a resistividade do solo e para o coeficiente de despolarização. Os graus de corrosividade propostos estão descritos na tabela 2.11.



Tabela 2.11: Classificação da corrosividade dos solos segundo Rosenqvist.

Grau	$E_{cor}$ (mm/ano)	Corrosividade
1	<001	Não Corrosivo
2	0,001-0,005	Desprezível
3	0,005-0,02	Ligeira
4	0,02-0,1	Elevada
5	>0,1	Muito Elevada

## II. 2.2.6 – pH

A acidez do solo, ou concentração hidrogeniônica do solo ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ), tem grande influência em sua corrosividade. Solos extremamente ácidos ( $\text{pH} \leq 4$ ) causam corrosão severa na maioria dos metais enterrados. A corrosão acontece, neste caso, na ausência do oxigênio, pois o hidrogênio gasoso pode ser liberado por difusão diretamente no solo. Em solos fracamente ácidos, neutros ou alcalinos/aerados a principal reação catódica envolvida no processo de corrosão do aço é a de redução do oxigênio. Entretanto, em solos ácidos, não aerados, temos como principal reação catódica a redução do hidrogênio (Figura 2.13). Neste caso específico, a resistividade do solo não é importante (SILVA et al., 2004), pois a região catódica, onde o hidrogênio é formado, estará próximo à área anódica onde acontece o ataque corrosivo. Em solos insuficientemente ácidos para liberar o hidrogênio (neutros e alcalinos), e onde não se espera corrosão microbiológica, a resistividade do solo se torna uma variável importante, pois a corrente iônica tende a percorrer grandes distâncias, das áreas catódicas (onde existe um suprimento de oxigênio) até as regiões anódicas.

Solos muito ácidos não são, todavia, comuns e costumeiramente os solos apresentam pH variando entre 5 e 8, dependendo da composição da rocha de origem, das condições climáticas durante sua formação, da presença de material orgânico e da poluição causada pela atividade humana. Solos alcalinos (grandes quantidades de sódio e potássio) ou calcários (grandes quantidades de magnésio e cálcio,  $\text{pH} > 8$ ) podem conter altas concentrações de sais dissolvidos, resultando numa baixa resistividade. Esses tipos de solo tendem a formar camadas de proteção na superfície de metais

ferrosos (depósitos calcários) através de precipitação, favorecendo a instalação de estruturas metálicas enterradas (PANNONI, 2002).

A Figura 2.13 mostra, esquematicamente, as características básicas dos solos intervenientes no processo de corrosão em estacas de aço. De modo geral, a velocidade de corrosão do aço é menor em solos bem aerados do que em solos pouco aerados. Solos homogêneos, de mesma constituição e distribuição granulométrica, apresentam diferenças de concentração de oxigênio com a profundidade, que pode levar ao aparecimento de pilhas de aeração diferencial. O posicionamento da estaca em solos distintos também pode propiciar a formação de tais células, assim como a criação de solos com diferentes níveis de compactação, criados pelo remanejamento mecânico.



Figura 2.13: Características básicas pertinentes ao processo de corrosão do aço carbono no solo. As primeiras camadas de solo contêm oxigênio cuja concentração decresce com a profundidade. A corrosão do aço enterrado acontece através do mecanismo eletroquímico, isto é, reações anódica e catódica acontecendo em locais distintos do mesmo metal (PANNONI, 2002).

Solos com pH entre 6 e 7.5 (próximo do neutro) são mais comuns e, na ausência de oxigênio, favorecem a ocorrência de corrosão bacteriológica como as bactérias redutoras de sulfato (SERRA, 1982).

O critério de Stratfull é baseado somente no valor do pH do solo e na resistividade mínima. O critério de avaliação é apresentado na forma de ábaco reproduzido na figura 2.14 (STRATFULL, 1961).

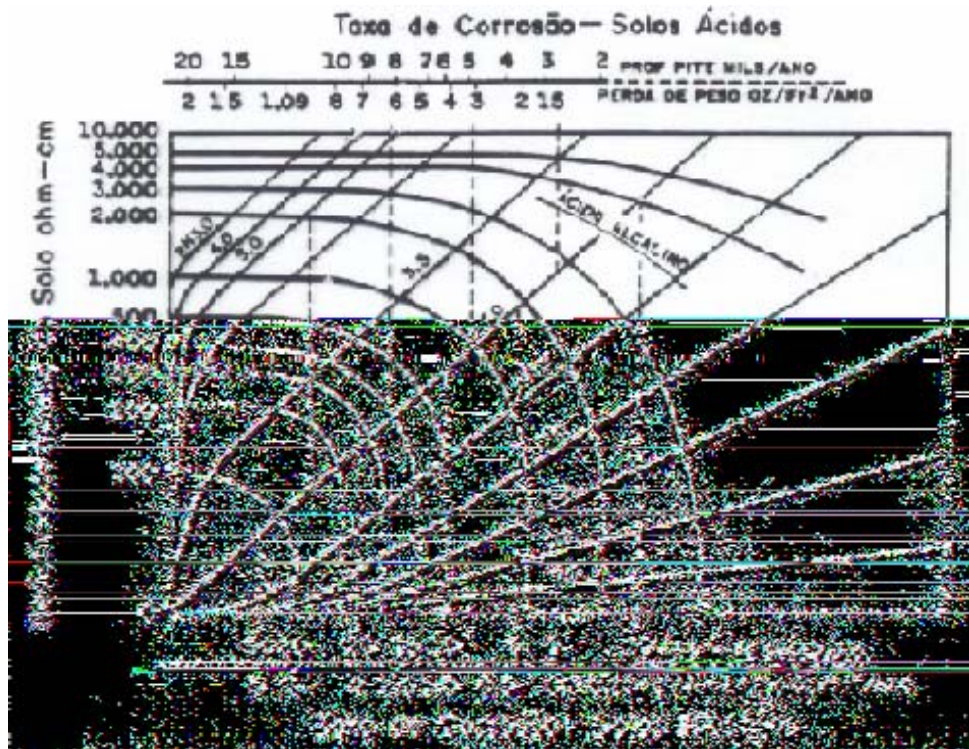


Figura 2.14: Gráfico de análise da corrosividade dos solos segundo Stratfull (STRATFULL, 1961).

A avaliação da quantidade de partículas higroscópicas do solo *in situ* é realizada utilizando-se a norma ASTM G51 (ASTM G51, 1995), que define métodos, testes e equipamentos para a medição. Entretanto, a retirada de amostras do solo altera suas propriedades físico-químicas que certamente influenciarão nas determinações de certos parâmetros analíticos, como a redução do pH de até 0,6 unidades após a secagem da amostra. Para não alterar os valores realmente existentes no solo o pH poderá ser recuperado quando água é adicionada novamente à amostra.

## II. 2.2.7 – ACIDEZ

O conceito químico mais simples de ácido ilustra que são substâncias que em solução aquosa liberam íons hidrogênio ( $H^+$ ) de acordo com a seguinte reação:  $HA \rightarrow H^+ + A^-$ . O ácido HA, em solução aquosa, dissocia-se no cátion  $H^+$  e no ânion  $A^-$ .

Ácidos fortes dissociam-se completamente e ácidos fracos (que se assemelham mais aos problemas de acidez em solos) dissociam-se muito pouco gerando concentrações muito baixas de  $H^+$ , que são de difícil representação em frações decimais. Assim, para uma concentração 0,000001 molar ou  $10^{-6}$  M em  $H^+$ , o pH será 6 (LOPES et al., 1990). Em função da influência dos tipos de argila, dos tipos e quantidades de material orgânico, das bases trocáveis presentes e da solubilidade de sais presentes no solo, a relação entre pH e acidez total não é constante para todos os tipos de solo (ROMANOFF, 1957).

O desenvolvimento da acidez do solo é um resultado de um processo natural do clima sob condições de umidade, ou seja, em regiões com chuva moderada não há acúmulo de sais solúveis, exceto onde há escoamento de água para níveis mais baixos onde são coletados em depressões. Entretanto, em regiões chuvosas, tanto há a remoção de sais solúveis, quanto as bases absorvedoras, normalmente presentes em material coloidal do solo, são praticamente removidas, resultando no aumento da acidez. A profundidade em que a lixiviação das bases ocorre varia com a intensidade das chuvas, drenagem do solo, tipo de vegetação e natureza dos materiais presentes (ROMANOFF, 1957).

Correlações feitas por estudiosos, nos relatos de Romanoff, sobre a inter-relação entre a concentração de íons de hidrogênio, solubilidade de sais, acidez total e resistividade do solo mostram que a corrosividade em dutos aumenta em função do aumento dos valores de acidez total em solos com resistividade entre 4000 e 5000  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Entretanto, os outros fatores analisados mantiveram-se constantes, sendo difícil as condições de controle dessa inter-relação (DENILSON e EWING, 1935).

Em conjunto com as medidas de acidez total e resistividade, comparações foram realizadas dos perfis verticais de desenvolvimentos dos solos do estado de Ohio, na América do Norte. Os solos analisados, formados por xisto e arenito em sua composição, mostram que a corrosividade do solo está relacionada com seu estágio de desenvolvimento e textura, sendo que quanto mais antigo o solo, mais corrosivo ele será. Em consequência dos resultados, constatou-se a resistividade média avaliada relativamente baixa, altas texturas e solos pobres em drenagem, resultando no aumento da acidez total (DENILSON e EWING, 1935). Pelos experimentos dos autores, a corrosividade pôde ser, em média, expressa pela equação 2.8

$$P = \frac{7500(A - 5)}{R} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

onde,

P – porcentagem do duto a ser reparado;

A – acidez total em miliequivalentes de hidrogênio por 100cm<sup>3</sup> de solo;

R – resistividade do solo em Ω\*cm.

A tabela 2.12 apresenta o critério de avaliação da corrosividade do solo relativa ao aço carbono e ao ferro fundido, proposta por Gotlieb e Vieira. Neste caso, o critério está baseado na medida da resistividade, na determinação da quantidade de sais solúveis, na acidez total e no coeficiente de despolarização (GOTLIEB E VIEIRA, 1970).

Tabela 2.12: Grau de corrosividade dos solos segundo Vieira e Gotlieb.

Medidas	Grau de Corrosividade		
	Elevada	Moderada	Inofensiva
<b>Resistividade (Ω.cm)</b>	<1500	entre	>2500
<b>Sais Solúveis extrato aquoso (meq/100g)</b>	>5	entre	<2
<b>Acidez Total extrato aquoso (meq/100g)</b>	>25	entre	<15
<b>Coeficiente de Despolarização</b>	>0,7	entre	<0,7

Os solos podem ser naturalmente ácidos devido à própria pobreza em bases do material de origem, ou a processos de formação que favorecem a remoção de elementos básicos como K, Ca, Mg, Na, etc. Em qualquer caso, a acidificação se inicia, ou se acentua, devido à remoção de bases da superfície dos colóides do solo.

Há duas formas principais de acidificação do solo (LOPES et al., 1990):

1 – Natural dissociação do gás carbônico:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ , com transferência de  $\text{H}^+$  para a fase sólida e liberação de um cátion trocável, que será

lixiviado com o bicarbonato (ânion acompanhante) intensificando a acidificação do solo. Esse fenômeno é favorecido por valores de pH elevados, sendo inexpressivo a pH abaixo de 5,2.

2 – Fertilizantes (sobretudo os amoniacais e a uréia) que durante a sua transformação no solo (pelos microrganismos) resultam  $H^+$ :

- Amoniacal:  $2NH_4 + {}^{+3}O_2 \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O + 4H^+$
- Ureia:  $CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2 CO_3$  (o  $NH_4^+$  formado reage no solo como explicado acima).

Uma terceira causa importante da acidificação seria a hidrólise do alumínio (LOPES et al., 1990), a qual produz íons  $H^+$ , de acordo com a reação:



Deve-se salientar que nem os princípios fundamentais da acidez do solo, nem aqueles ligados à capacidade de troca de cátions (CTC) podem ou devem ser considerados em termo isolados, sendo óbvia a necessidade de avaliar as inter-relações entre os mesmos.

A acidez do solo pode ser dividida em ativa e potencial, e esta, por sua vez, em acidez trocável e não-trocável.

Acidez Ativa: denomina-se a parte do hidrogênio que está dissociada, ou seja, na solução do solo, na forma de  $H^+$  e é expressa em valores de pH. Nos solos a maior parte do hidrogênio não está dissociada e para a maioria dos solos do Brasil, o pH varia de 4,0 a 7,5. Esse tipo de acidez seria muito fácil de ser neutralizado, se não fossem outras formas (acidez trocável), que tendem a manter, ao final das reações no solo, altos índices de acidez ativa.

Acidez Trocável: refere-se aos íons  $H^+$  e  $Al^{3+}$  trocáveis e adsorvidos na superfície dos colóides minerais ou orgânicos por forças eletrostáticas. A quantidade de hidrogênio trocável, em condições naturais, parece ser pequena. Este tipo de acidez é rotineiramente extraído com KCl 1 mol/L, não tamponado, que também pode ser utilizado para extrair cálcio e magnésio trocáveis. Uma vez que existe muito pouco  $H^+$  trocável em solos minerais (solos orgânicos já apresentam altos níveis de  $H^+$  trocável), a

acidez e Al trocáveis são considerados como equivalentes. A acidez trocável, também conhecida por Al trocável ou acidez nociva.

Acidez não Trocável: representada pelo hidrogênio de ligação covalente (mais difícil de ser rompida), com as frações orgânicas e minerais do solo, associada aos colóides com carga negativa variável e aos compostos de alumínio. É a quantidade de acidez titulável que ainda permanece no solo, após a remoção da acidez trocável com uma solução de um sal neutro não-tamponado, como KCl 1 mol/L. A avaliação da acidez não-trocável é feita subtraindo-se os valores da acidez trocável da acidez potencial ou total (RAIJ E QUAGGIO, 1984). Outro ponto relevante é que a acidez não-trocável é uma estimativa das cargas negativas passíveis de serem liberadas a pH 7,0, em decorrência da metodologia utilizada. É, portanto, um parâmetro que interage intimamente com a CTC do solo.

Acidez Potencial ou Total: corresponde à soma da acidez trocável e da acidez não trocável do solo. Refere-se ao total de  $H^+$  em ligação covalente mais  $H^+ + Al^{3+}$  trocáveis, sendo usada na sua determinação uma solução tamponada a pH 7,0. Entretanto, a determinação da acidez total de um solo é dificultada pelo rápido processo de solubilidade em solos ácidos.

- Acidez ativa.....  $H^+$  da solução do solo
- Acidez trocável.....  $Al^{3+}$  trocável +  $H^+$  trocável, quando houver.
- Acidez não trocável.....  $H^+$  de ligação covalente
- Acidez potencial.....  $Al^{3+}$  trocável +  $H^+$  trocável, quando houver, +  $H^+$  de ligação covalente

Um esquema dos principais componentes de acidez, em relação às frações ativas das matérias orgânicas, minerais de argila, sesquióxidos de ferro e alumínio é mostrado na figura 2.14, para uma consolidação mais efetiva destes conceitos.



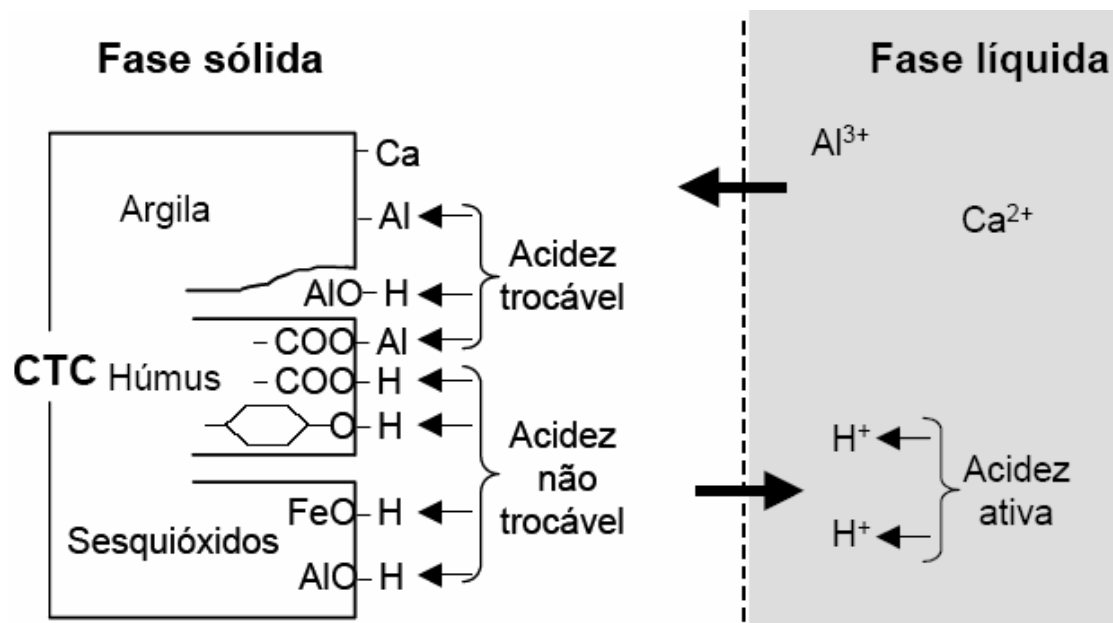


Figura 2.15: Componentes da acidez do solo na fase sólida e fase líquida. (RAIJ E QUAGGIO, 1984)

Quando se aplica um corretivo de acidez no solo, na maioria das vezes calcária (carbonato de cálcio e carbonato de magnésio), as reações resultantes são as seguintes:

- Os carbonatos (Ca ou Mg) reagem com o hidrogênio do solo liberando água e gás carbônico. O alumínio é insolubilizado na forma de hidróxido.
- A cal virgem (CaO), cal hidratada Ca (OH)<sub>2</sub>, calcário calcinado e etc. são quimicamente bases fortes, o mecanismo de neutralização da acidez do solo baseia-se na reação da hidroxila (OH<sup>-</sup>) com o (H<sup>+</sup>) da solução do solo.

## II. 2.2.8 – CLORETOS

A presença de cloretos altera a corrosividade do solo, sendo necessário determinar a quantidade desse sal no meio. Uma vez que sais halogenados são dissolvidos no solo, as mudanças climáticas transformam as condições de umidade do solo em seco, úmido ou saturado, e influenciam na agressividade desse meio, fazendo com que o cloreto se torne um fator, analiticamente, mais importante que a umidade.

Correlações sobre a quantidade de cloretos com a resistividade no ponto de retenção de água são utilizadas em critérios de corrosividade de solos baseados na resistividade, e classifica a agressividade em termos de cloreto presente. O favorecimento, pelo fenômeno da difusão de água no solo, do efeito de capilaridade provavelmente tende a carregar negativamente os solos com alto teor de cloreto. Por isso, a força motriz para induzir o transporte de água através do solo pode estar relacionada com a quantidade de íons de hidrogênio na água. Provavelmente, pode haver maior migração de água por capilaridade, além de maior permeância de água, devido ao resultado da grande eletronegatividade do cloreto atraindo os íons de hidrogênio na água (SILVA et al., 2004).

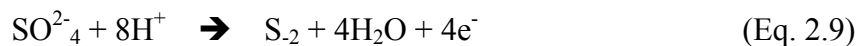
Pequenas concentrações de cloretos podem ativar do processo corrosivo em dutos enterrados, devido a habilidade destes sais tem em formar ácido clorídrico (HCl), podendo causar a fragilização por hidrogênio no metal (ROBINSON, 1993). O HCl contribui para o decréscimo do pH e da resistividade do solo, facilitando assim as correntes que induzem a corrosão.

## II. 2.2.9 – SULFATOS

Solos anaeróbicos com altos níveis de sulfato podem contribuir para uma severa condição de corrosividade do metal enterrado (ROBINSON, 1993).

A *Canadian Energy Pipeline Association* (CEPA, 1996) informa em relatórios técnicos que em condições de solos anaeróbicos, bactérias redutoras de sulfato reduzem o sulfato do solo a  $H_2S$ , não permitindo que o hidrogênio atômico ( $H^+$ ) se transforme em hidrogênio molecular ( $H_2$ ) na superfície do duto. Com isso, na presença de  $H_2S$ , o hidrogênio atômico penetra no metal, devido seu pequeno volume atômico e, ao difundir-se na malha cristalina, pode modificar as propriedades mecânicas do aço e causar fraturas frágeis e altamente danosas.

Estudos pioneiros desenvolvidos na área de bactérias anaeróbicas (von WOLZOGEN KUHR e van DER VLUGT, 1934), relativos ao consumo de  $H_2$  catódico pelas bactérias redutoras de sulfato, com conseqüente despolarização do catodo, estão relacionados segundo a reação a seguir:



Em função dos critérios de potencialização da corrosão pela ação do sulfeto, considerado um ácido fraco, conjugado à acidez, o H<sub>2</sub>S dissocia-se suficientemente para produzir pH de cerca de 4,0 em soluções saturadas. Com base no diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1963) verifica-se que, na faixa de pH entre 4,0 a 6,0, e potencial redox entre 0 e 400mV, é possível encontrar-se em equilíbrio espécies aniônicas como: H<sub>2</sub>S (gás), H<sub>2</sub>S (aquoso), e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (em potenciais mais oxidantes) e o enxofre elementar (S°) (von WOLZOGEN KUHR e van DER VLUGT, 1934).

## II. 2.2.10 – POTENCIAL DE OXIREDUÇÃO DO SOLO

As reações de oxidação-redução ou redox envolvem a transferência de um ou mais elétrons entre compostos. A oxidação refere-se à perda de elétrons e a redução refere-se ao ganho de elétrons. A oxidação e a redução ocorrem em conjunto, onde os elétrons libertados por um composto têm que ser ganhos por outro composto. Os íons livres de hidrogênio (H<sup>+</sup>) são frequentemente consumidos nas reações de redução, aumentando o valor de pH.

A ocorrência das reações de oxidação-redução depende do potencial redox do meio subterrâneo (E<sub>H</sub>). Tal como a concentração dos íons livres (H<sup>+</sup>) pode ser utilizada para determinar o estado ácido/base do meio (pH). Valores elevados de E<sub>H</sub> (> 400mV) em relação ao eletrodo de hidrogênio indicam valores baixos da concentração do elétron, favorecendo a existência de espécies oxidadas e possivelmente pode-se classificar o solo como sendo aeróbico. Por outro lado, valores baixos de E<sub>H</sub> (< 100mV) em relação ao eletrodo de hidrogênio indicam valores elevados da concentração do elétron, que correspondem à existência de espécies reduzidas e solos anaeróbicos (KNOX, et al., 1993; ROBINSON, 1993).

O potencial redox reflete o ambiente redutor ou oxidante do solo. Quando o potencial redox é baixo, o sistema funciona como redutor, e se for elevado verifica-se o oposto. O potencial redox de um solo é muito importante na determinação de quais são as espécies de um dado elemento que estão disponíveis para adsorção, precipitação ou complexação.

Tabela 2.13: Relação do Potencial redox com a corrosividade do solo (STARKEY e WRIGHT, 1945; GENTIL, 1996).

<b>Potencial Redox (mV)</b>	<b>Corrosão</b>
> 400	Ausência
200 – 400	Ligeira
100 – 200	Moderada
<100	Severa

Se o potencial redox no solo for baixo, a mobilidade de metais pesados é mais elevada. Um potencial redox baixo pode conduzir, em parte, à dissolução de hidróxidos de Mn e de óxidos de Fe (minerais das argilas) e os seus metais co-precipitados são libertados na solução do solo devido às condições redutoras (SPOSITO, 1983). Contudo, ocorrem outras reações em ambientes redutores que originam a libertação de metais pesados presentes no solo: uma das reações básicas é a redução do sulfato ou a redução por bactérias catalisadoras.

O potencial redox apresenta uma variação muito grande em distâncias diferentes, sendo um fator importante a ser considerado, pois em determinados pontos ele pode indicar uma condição aeróbica, sendo que em outros pontos relativamente próximos se obtém uma indicação de condição anaeróbica (WILMOTT e DIAKOE, 1996).

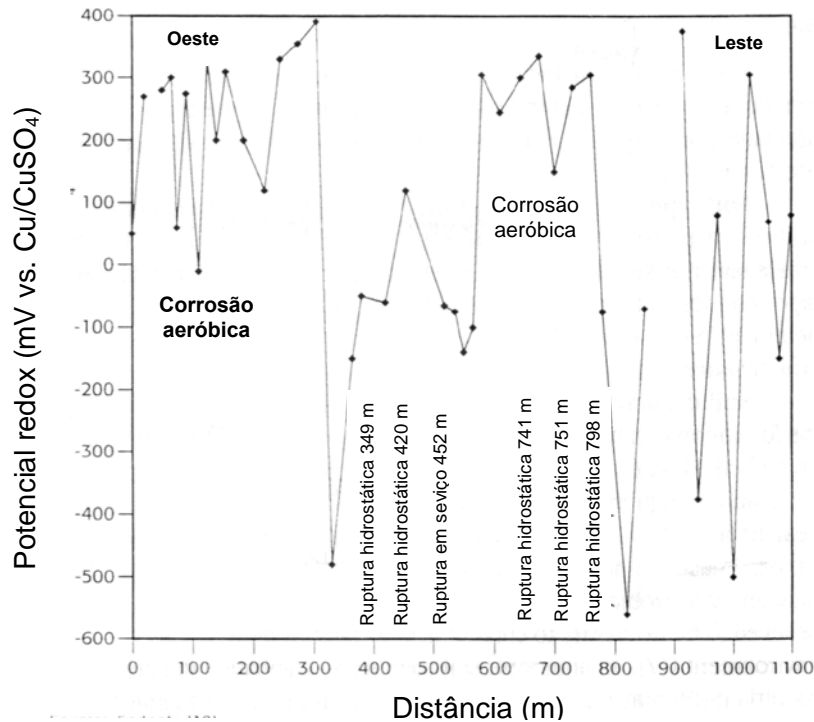


Figura 2.16: Variação do potencial redox no solo numa distância de 1,1 km (WILMOTT e DIAKOE, 1996).

Nos critério de Booth, os parâmetros considerados para determinar a corrosividade dos solos são: a resistividade e o potencial de oxiredução do solo. O teor de água do solo é utilizado como parâmetro adicional, nos casos limites dos parâmetros citados anteriormente (BOOTH, 1967). Os solos com baixos valores de potencial de oxiredução podem proporcionar um ambiente adequado ao desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato.

Tabela 2.14: Classificação da corrosividade dos solos segundo Booth.

Classificação	Resistividade elétrica ( $\Omega.m$ )	Potencial Redox pH = 7 ( $mV_{ENH}$ )	Umidade (%)
<b>Corrosivo</b>	< 20	< 400	> 20
<b>Não corrosivo</b>	> 20	> 400	< 20

A Norma BS 1377 – *British Standard Methods of Test for Soils for civil engineering purposes* – (BSMT, 1990) descreve a padronização para medidas de potencial redox *in situ*.

## II. 2.3 – MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO SOLO

Para avaliar a agressividade absoluta do solo estudos (ROMANOFF, 1957) baseiam-se na observação direta da corrosão em corpos de prova que são colocados por um tempo suficientemente grande em um solo a ser examinado. Este método consiste na determinação de perda de massa, de profundidade média do ataque e da velocidade máxima de penetração de pites de corrosão. Entretanto este método não tem uma aplicação prática devido ao longo tempo de exposição requerido nos experimentos para cada tipo de solo a ser avaliado.

Numerosos autores citados (GIRARD, 1970) chamaram a atenção sobre a característica particular da influência da acidez total, sendo que a corrosão em meio ácido pode se resumir pela reação:  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{H}_2$ .

Pode-se então dizer, simplificando ao extremo, que a corrosão é proporcional a quantidade de íon  $\text{H}^+$  disponíveis no meio. Esta quantidade de íons  $\text{H}^+$  corresponde à acidez total que se medirá em miliequivalentes por 100g de solo, neutralizando até o pH 8,5 ou 9, pelos métodos clássicos.

Propostas de estudiosos para o método onde se correlaciona parâmetros físico-químicos com a agressividade (GIRARD, 1970) do solo para o grau provável de corrosividade, seguem a seguinte formulação:

$$C = \frac{R(104-r)}{\rho^0} * A \quad (\text{Eq. 2.10})$$

onde,

r = taxa de umidade de saturação ( $r = 100h/p$ );

h = teor de água em 100g de solo úmido;

p = volume de porosidade em  $\text{cm}^3$  de 100g de solo úmido;

$\rho^0$  = resistividade da água do solo;

A = acidez total

R = capacidade de retenção de umidade.

Tabela 2.15: Tabela comparativa experimental do provável grau de corrosividade do solo (GIRARD, 1970).

<b>Grau Provável de Corrosividade</b>	
Fraca	$C < 10$
Notável	$10 < C < 100$
Intensa	$> 100$

Parece inútil conservar o coeficiente de proporcionalidade (104) porque se constatará que, medindo  $A$  em miliequivalente por 100g de solo e  $\rho^0$  em ohm.cm, encontra-se na prática  $C$  com ordens de grandeza entre 0 e 300. Em conclusão, pôde-se dizer que foram satisfatórias as comparações das medidas de corrosividade em laboratório através da fórmula adotada, mas seria interessante a comparação desses valores com dados *in situ*, além de ressaltar de valores de corrosão bacteriológica. Este método também é limitado devido à dificuldade de se determinar parâmetros típicos como a porosidade.

Steinrath (TRABANELLI, 1972) propôs um dos métodos mais completos para avaliar a corrosividade do solo, atribuindo índices parciais para cada parâmetro físico-químico que pode influenciar a ação corrosiva do solo. No intuito de definir a agressividade total do solo é realizado o somatório dos índices parciais estudados nas tabelas 2.12 e consolidados em índices totais na tabela 2.13.

Tabela 2.16: Parâmetros relacionados para se avaliar a corrosividade do solo.

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

Tabela 2.17: Índice total da agressividade do solo.

<b>Classificação do Solo</b>	<b>Índice Total de Agressividade</b>
Sem agressividade	0
Pouca agressividade	-1 a -8
Média agressividade	-8 a -10
Alta agressividade	< -10

Este método correlaciona a agressividade específica do solo e a corrosividade em relação ao aço-carbono, englobando vários fatores físico-químicos importantes em um processo corrosivo. Entretanto existem critérios para a agressividade relativa como as correntes de fuga e células de aeração diferencial, que necessitam de graus de correlação para complementar esse índice na identificação dos pontos críticos.



Embora as bactérias redutoras de sulfato (BRS) não sejam consideradas como um dos fatores no trabalho citado, elas exercem uma forte influência no processo corrosivo. Dessa forma, foi criado o critério de Steinrath modificado (MAGALHÃES et al., 2002) utilizando a concentração de BRS (NMP/g) em lugar de determinação do potencial redox (mV/E<sub>ENH</sub>).

Tabela 2.18: Índice de Steinrath modificado: o potencial redox é substituído pela BRS (MAGALHÃES et al., 2002).

Parâmetros do Solo	Índice Parcial
<b><i>BRS (NMP/g)</i></b>	
$< 2 \times 10$	+2
$2 \times 10$ a $10^3$	0
$> 10^3$ a $6 \times 10^4$	-2
$> 6 \times 10^4$	-4

## II. 2.4 – SISTEMAS DE PROTEÇÃO

### II. 2.4.1 – REVESTIMENTO

Os revestimentos são materiais dielétricos e isolantes que são comumente utilizados em estruturas enterradas, com interesse primário de formar uma barreira de isolamento entre o meio corrosivo e o metal. O processo de proteção é normalmente associado a proteção catódica, que será vista mais a diante nesse trabalho.

Nas últimas três décadas ocorreram marcantes desenvolvimentos no desempenho dos revestimentos para dutos, onde se identificaram algumas causas e fatores que as tubulações estão sujeitas (GRAY, 1975 e WYATT, 2003):

- Danos durante a operação e construção;
- Contaminação de resíduos durante instalação e serviços;
- Carregamento pelo solo e falhas de cisalhamento durante operação;
- Falta de integridade do revestimento em elevadas temperaturas;
- 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;
- Falhas de formatos inadequados ou aplicação em juntas e reparos;
- Danos devido a vandalismos;

Em casos de incidência de falhas do revestimento externo, destacam-se os seguintes fatores (FILHO, 2003):

- Perda de aderência e deslocamento por excesso de proteção catódica levando a 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 do revestimento na zona de transição solo/atmosfera;
- Existência de um solo muito agressivo;
- Dano ou trincamento do revestimento externo causado pela movimentação do solo, podendo causar corrosão sob tensão.

O método DCVG (*Direct Current Voltage Gradient*) é um recurso para se avaliar a integridade de revestimentos protetores externos em dutos metálicos. Alguns trabalhos de aplicação relatam a ocorrência de cerca de 50 falhas/km, em 17,69 km de extensão de duto com diâmetro de 6 polegadas, além da existência de fortes correntes de interferência no sistema, com deficiência de proteção catódica (RIBEIRO, 2003).

A técnica DCVG além de localizar e classificar defeitos com uma resolução de 10 cm, segundo os usuários do método. Essa técnica caracteriza os pontos com maior probabilidade da ocorrência de processo corrosivo nas tubulações e avalia o sistema de proteção catódica, utilizando o próprio sistema como fonte de corrente contínua.

O registro de gradientes de voltagem é feito entre o solo e o defeito do revestimento (metal nu) de uma tubulação enterrada e protegida catodicamente. Na técnica DCVG, um sinal pulsado é imposto para se detectar gradientes de voltagem. Um voltímetro sensível e dois eletrodos de referência (cobre/sulfato de cobre) são utilizados e posicionados a aproximadamente um metro de distância (RIBEIRO, 2003).

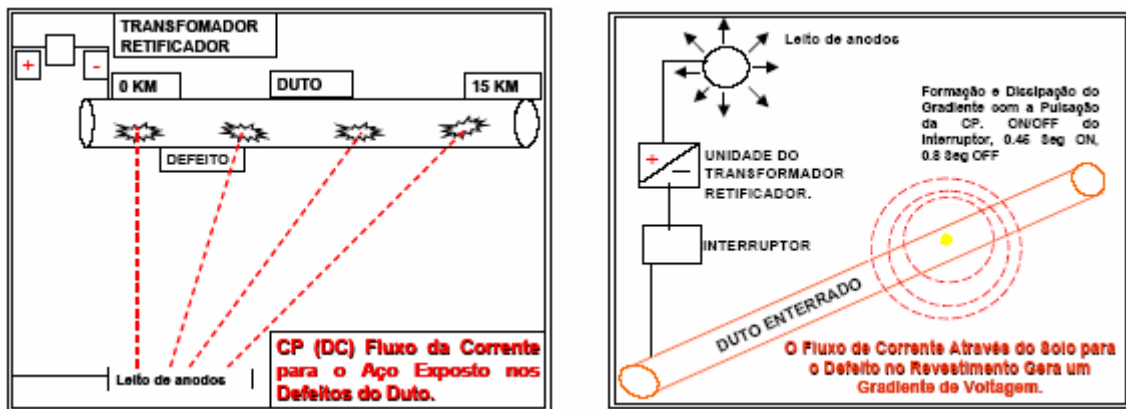


Figura 2.17: Esquema resumido do funcionamento da técnica DCVG (RIBEIRO, 2003).

Interruptores que geram pulsos assimétricos e sincronizados entre si separam a corrente de proteção catódica de outras fontes DC que possam influenciar no potencial do duto. À medida que o ponteiro do voltímetro começa a responder de forma igual ao ciclo dos interruptores, a deflexão será maior quanto mais próximo estiver o defeito.

Devido ao emprego de um pulso assimétrico, 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. Para se determinar a atividade eletroquímica do metal exposto em cada falha, tem-se com base o fato de que haverá corrosão quando a corrente sair do duto no local da falha, e proteção quando a corrente entrar pela falha do duto. A característica década defeito e o comportamento da corrente é determinado quando a proteção catódica está operante (*On*) e quando está inoperante (*Off*). Na tabela 2.15 a norma NACE RP0502 (NACE, 2002) apresenta os quatro estados nos quais pode estar um determinado defeito no revestimento.

Além da severidade do defeito e da atividade eletroquímica, outros fatores também devem ser considerados na avaliação para decisão de efetuar reparos no revestimento, tais como:

- Potencial duto/solo
- Resistividade do solo no local do defeito
- Quantidade de corrente de proteção catódica circulante na região do defeito (proximidade a leitos de anodos, etc.).
- Proximidade a outros defeitos e estruturas
- Distribuição dos defeitos ao longo do duto.

Segundo o Padrão para Gerenciamento de Dutos da Petrobrás (RODRIGUES E DICK, 2005), além da inspeção DCVG, que localiza, estima o defeito no revestimento anticorrosivo e identifica defeitos anódicos, o padrão enfatiza outras técnicas especiais de inspeção sobre a faixa de dutos que são:

- Atenuação de corrente – avalia qualitativa e quantitativamente os defeitos no revestimento de dutos enterrados e mapeia a corrente simulada de proteção;
- Potencial Passo a Passo – determina o nível de proteção catódica ao longo de toda a extensão do duto.

Tabela 2.19: Categoria eletroquímica de um defeito no revestimento.

CATEGORIA ELETROQUÍMICA	COMENTÁRIO
Catódico/Catódico (C/C)	As falhas são catódicas em todas as circunstâncias, ou seja, estão protegidas com o Sistema de Proteção Catódica (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 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 o mesmo 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.

Avaliação pela técnica DCVG do revestimento na montagem de 50 km de dutos revestidos com epóxi fundido constatou mais de 80% de defeitos localizados devido a danos mecânicos durante a construção. Os defeitos relatados estavam na forma de finos furos ou pequenas bolhas que não poderiam ser detectados na inspeção visual (MASILELA E PEREIRA, 1998).

Além dos revestimentos aplicados na parte externa das tubulações enterradas, uma outra técnica que previne a corrosão pelo solo é a Proteção Catódica (PC), que associada aos revestimentos protetores, a princípio, assegura a integridade da estrutura.

## II. 2.4.2 – PROTEÇÃO CATÓDICA

A proteção catódica (PC) por corrente impressa é uma técnica aplicada a estruturas enterradas que, em conjunto com o revestimento externo protetor, desenvolve um sistema integral de proteção contra a agressividade do solo e amplia a vida útil do metal.

A heterogeneidade do solo muitas vezes atua na agressão de regiões anódicas na superfície do metal com falhas de revestimentos, onde o fluxo de corrente no sentido anódico/catódico flui através do solo (eletrólito) e retorna para a própria estrutura, fechando o circuito eletroquímico.

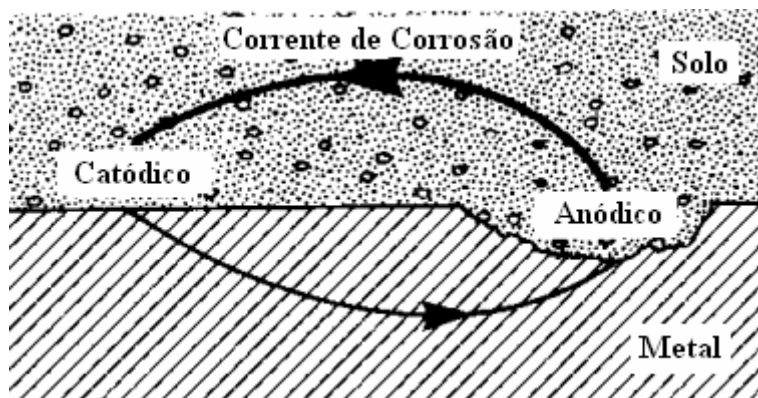


Figura 2.18: Fluxo de corrente metal/solo – solo/metal.

Por meio de uma fonte externa de corrente, a PC tende a eliminar as áreas anódicas fornecendo um fluxo contrário que situe o potencial eletroquímico da estrutura metálica na região de imunidade ( $-850\text{mV}_{\text{ESC}}$ ), de acordo com o Diagrama de Pourbaix no sistema Fe-H<sub>2</sub>O, a 25°C e 1atm, apresentado na figura 2.18 (POURBAIX, 1963). Essa figura mostra um diagrama de equilíbrio do potencial eletroquímico x pH, utilizado para o estudo de corrosão.

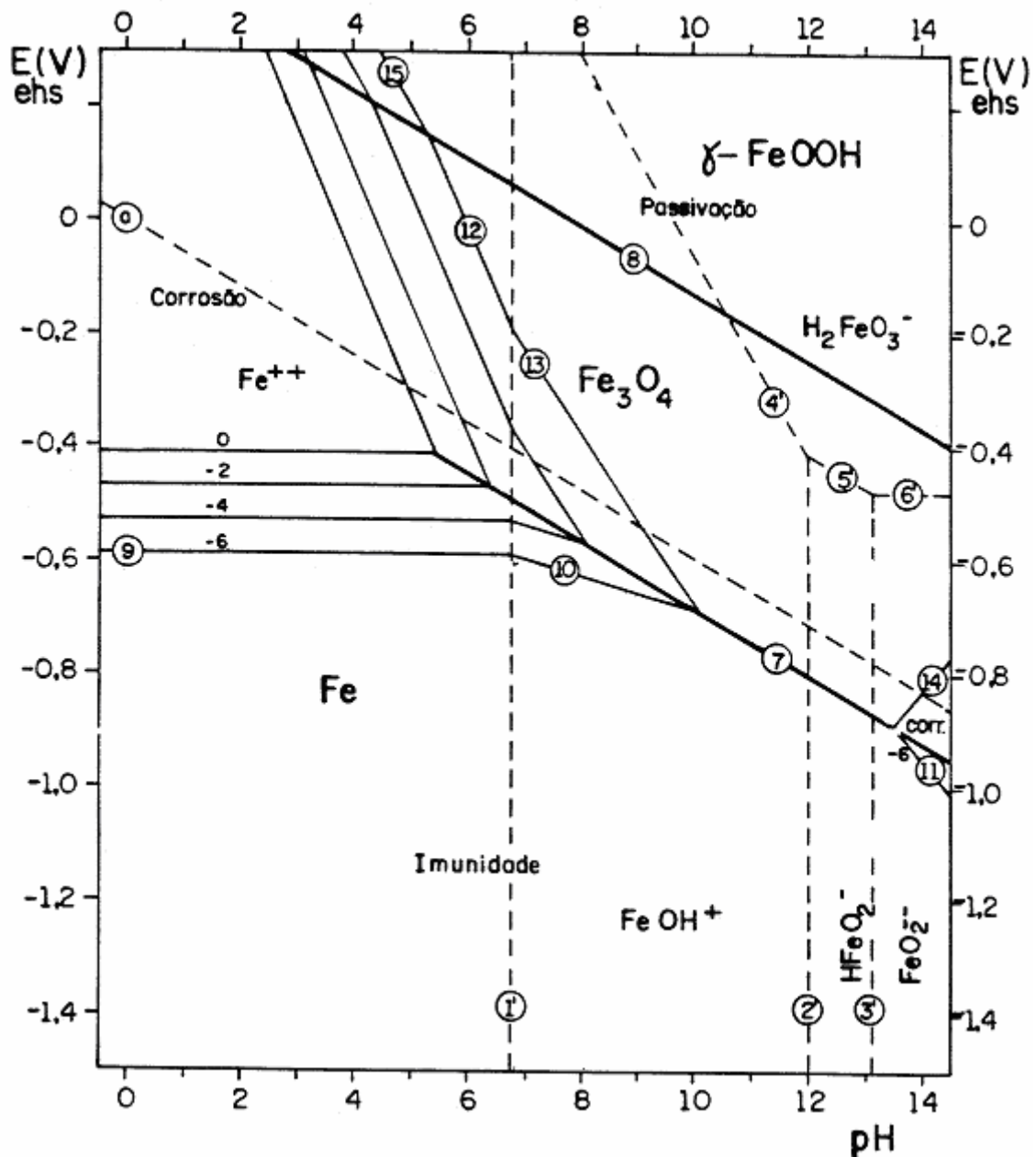


Figura 2.19: Diagrama de equilíbrio E x pH para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O, 1 atm, e 25°C (POURBAIX, 1963).

O Diagrama de Pourbaix apresenta três domínios de estabilidade termodinâmica do ferro, ou seja:

- Domínio de Corrosão: o metal se encontra na forma de íons;
- Domínio de Passivação: formação de óxidos ou hidróxidos protetores na superfície do metal;
- Domínio de Imunidade: o ferro é termodinamicamente estável.

Com isso, uma estrutura estará protegida catodicamente se o seu potencial de eletrodo estiver no domínio de imunidade do ferro, onde ocorrem as reações de redução do hidrogênio, abaixo da linha (a), observando-se sempre o pH do sistema.



Do ponto de vista termodinâmico, as atividades das reações acima dependem basicamente da concentração de  $\text{H}^+$  da solução e da sobretensão de hidrogênio.

Quanto mais negativo for o potencial de eletrodo num meio, maior será a quantidade de hidrogênio adsorvido na superfície metálica. Se o aço for susceptível ao hidrogênio, poderá ocorrer falha por fragilização do material pelo hidrogênio, além de elevar o pH na interface metal/solo.

De acordo com a norma ISO 15589-1, o critério de proteção para polarização de todas as partes de um duto enterrado deve ser mais negativo que  $-850\text{mV}_{\text{ESC}}$ . Para prevenir problemas com o revestimento, o potencial limite não deve ser mais negativo que  $-1200\text{mV}_{\text{ESC}}$ , em consequência dos efeitos da produção de hidrogênio e/ou elevado valor de pH na superfície do duto (ISO15589-1, 2003).

Nas medidas de potencial eletroquímico, o eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre (ESC),  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ , deve ser posicionado o mais próximo possível da estrutura, a fim de minimizar a queda ôhmica (IR) pelo solo, onde a polarização é medida pela interrupção da corrente de proteção catódica ( $E_{\text{on}}$ ) e observando a queda da polarização – um gradual incremento do potencial da estrutura/solo. No instante em que a PC é interrompida o potencial estrutura/solo imediatamente torna-se mais positivo, abruptamente, em função da eliminação da queda ôhmica. A leitura do potencial é feita em um segundo aproximadamente e é considerado como potencial real ( $E_{\text{off}}$ ) para as medidas de polarização estrutura/solo, como mostra a figura 2.19.



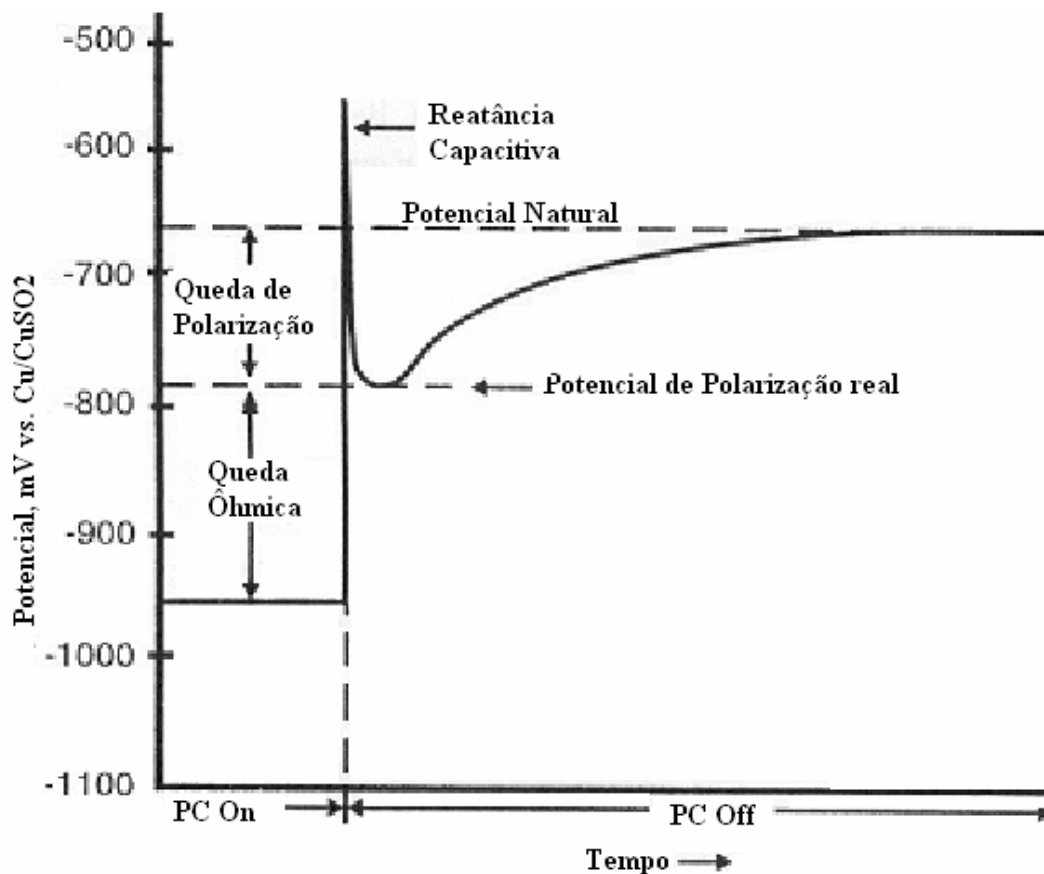


Figura 2.20: Variação de potencial eletroquímico com o tempo depois de a proteção catódica ser desligada (BRADFORD, 2002).

Como a interrupção simultânea da PC dos sistemas de estruturas metálicas enterrados pode ser uma operação inviável na prática, cupons fabricados do mesmo material são, na maioria das vezes, enterrados a 15 cm de distância das estruturas e conectados as mesmas. Assim, os cupons estarão recebendo a mesma corrente de PC que as estruturas no subsolo e poderão ser utilizados para medidas de  $E_{ON}/E_{OFF}$  quando forem conectados e desconectados da estrutura.

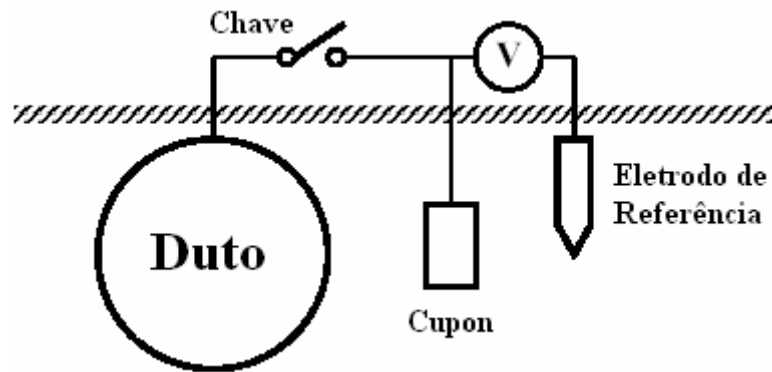


Figura 2.21: Método de monitoramento de PC com cupom (JANKOWSKI, 2003).

Para o caso de um sistema de proteção catódica ineficiente, onde se verifica potenciais acima de  $-850\text{mV}_{\text{ESC}}$ , 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.

As possibilidades de ocorrer corrosão externa em dutos provêm também de mecanismos externos como a corrosão atmosférica, a corrosão devido à interferência de correntes de fuga e, como já citado, as falhas no revestimento (THOMAS et al., 2002). Dessa forma, a proteção contra a corrosão externa é baseada no revestimento externo e proteção catódica que, através do fornecimento de corrente, impede a corrosão nas regiões descobertas.

Há também a importância da avaliação de sistemas que medem os potenciais eletroquímicos de polarização tubo/solo, para que os pontos de testes avaliados ao longo do duto estejam com potencial dentro dos critérios de proteção catódica universalmente aceitos (RIBEIRO, 2004).

A Agência de Proteção Ambiental (EPA, 2000) Norte Americana, que regulamenta os sistemas de armazenamento de combustíveis em tanques no subsolo

recomenda basicamente o uso de três tipos de tanques de armazenamento no subsolo (UST), no intuito de evitar a corrosão externa (GUAN, 2003):

1. Tanques não-metálicos construídos com materiais resistentes à corrosão, como polímeros moldáveis e resinas termoplásticas;
2. Tanques de aço-carbono com revestimento protetor;
3. Tanques de aço-carbono com sistema de revestimento e proteção catódica.

As três opções propostas pela EPA sugerem que a utilização dos tipos de tanques dependerá de fatores como o tipo de fluido a ser estocado e a agressividade do solo.

### **II. 2.4.3 – FATORES EXTERNOS**

#### **II. 2.4.3.1 – CORRENTES DE INTERFERÊNCIA**

Correntes de interferência são correntes que percorrem um eletrólito (solo, água) proveniente de condutores metálicos existentes em instalações elétricas. Essa corrente pode ser proveniente de fontes alternadas (AC) ou contínuas (DC), com frequências variadas, e causam corrosão anódica no ponto de saída para o eletrólito, gerando uma corrosão localizada (BRADFORD, 2002).

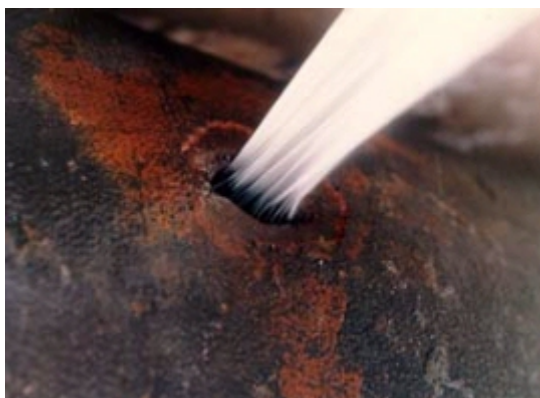


Figura 2.22: Corrosão localizada por corrente de interferência (ABRACO, 2006).

Uma instalação elétrica somente poderá produzir corrente de interferência se o condutor que opera no circuito ou parte da instalação estiver aterrado em mais de um local (BAECKMANN et al., 1997). Essas instalações são:

- Estradas de ferro que operam por DC onde o trilho é usado para conduzir a corrente;
- Instalações aéreas de bondes em que mais de uma conexão do condutor consiste de um pólo da fonte de corrente aterrado ou um condutor de retorno para fechar o circuito da linha;
- Linhas de transmissão de alta tensão (AC);
- Equipamentos de solda por corrente contínua (DC);
- Sistema de proteção catódica por corrente impressa com interferência de outros condutores no meio, onde poderá ocorrer fuga de corrente, acarretando num severo processo corrosivo no ponto de descarga da corrente;
- Fontes de corrente contínua (instalação de eletrólises);
- Correntes telúricas provenientes de flutuações no campo gravitacional terrestre, e geradas pelas influências eletromagnéticas das explosões solares.

A corrosão causada por correntes de interferência drenadas do solo para as estruturas metálicas no subsolo difere de outras falhas por corrosão, visto que a corrente que causa a corrosão está relacionada com uma fonte externa à estrutura afetada. Em detrimento desse efeito, a corrosão se localizará onde as correntes são subsequenteiramente descarregadas da tubulação para o solo (ISO 15589-1, 2003).

A taxa de corrosão resultante das correntes de interferência depende principalmente dos fatores:

- Intensidade e densidade da corrente;
- Distância entre as estruturas interferente e interferida, e a localização da fonte de corrente interferente;
- Existência ou não de revestimento e a qualidade deste;
- Localização de juntas isolantes;
- Resistividade elétrica do meio.

Estas correntes são devido à deficiência de isolamento de alguma parte de um circuito que se encontra a um potencial diferente do meio. Como a resistência dos

metais é muito menor que a resistência do solo ou água, as estruturas metálicas enterradas ou imersas constituem um novo circuito por onde passam as correntes de fuga. Esse circuito provém de uma diferença de potencial entre a localização das áreas anódicas e catódicas no processo de corrosão.

As correntes de interferências provindas de sistemas de tração eletrificados, como trens e metrô, originam-se quando há uma diminuição da resistência de isolamento elétrico trilho/dormente/solo. Uma parcela desses potenciais é desviada para o solo onde é captada por estruturas enterradas, como as tubulações. Algumas fontes de interferência de corrente contínua (DC) e formas de medição (ISO 15589-1, 2003):

- Fontes constantes, provenientes de retificadores de proteção catódica;
- Fontes flutuantes, como trilhos e sistemas de alimentação de trens e bondes elétricos, sistema de transporte de minas de carvão e bombas, máquinas de solda e sistemas de potência de corrente contínua.
- Medidas de densidade de corrente por cupons;
- Medidas de potencial duto/solo com instrumentação apropriada;
- Medidas de corrente induzida no solo com instrumentos próprios;
- Correlacionar a variação de medidas em locais suspeitos de interferências com medidas em locais neutros.

Descargas elétricas causam prejuízos milionários ao Brasil; país com maior incidência de raios no planeta. Conforme todos os estudos feitos nos últimos anos, a relação pode chegar a 2,2 descargas elétricas por segundo. Recentemente, o Instituto Nacional de Pesquisa Espacial (Inpe) fez um mapeamento dos raios no Brasil revelando dados interessantes como o prejuízo causado pelas descargas elétricas em todo o ano e a proporção de sua incidência durante períodos específicos (REVISTA TERRA, 2005), como mostra o resumo a seguir:

- 40 panes em linha de transmissão (LT) elétrica são causadas pelas tempestades a cada ano, de acordo com a Cia. Hidrelétrica do São Francisco (CHESF), do Grupo Eletrobrás, responsável pelo fornecimento de energia na região Nordeste;
- 80 a 90% dos apagões são resultados de raios, segundo dados do INPE;

- 500 milhões de reais de prejuízos são causados pelas descargas elétricas no Brasil a cada ano;
- 1700 metros é a distância máxima a que qualquer pessoa estaria de um raio se as descargas elétricas se distribuíssem igualmente em todo território brasileiro;
- 70 milhões de raios desabam sobre o território brasileiro no período de um ano (7990 raios por hora; 2,2 raios por segundo);
- 70% dos raios que atingem o Brasil são registrados na primavera e no verão, entre outubro e março.

Análises do risco da corrosão induzida por linhas de transmissão AC instaladas adjacentes a instalações de dutos no subsolo concluem que a interferência AC representa uma ameaça ao aço-carbono enterrado. Acima de certo mínimo de densidade de corrente alternada ( $100 \text{ A/m}^2$ ), níveis normais de potencial de proteção catódica (1000mV) não serão capazes de controlar a corrosão localizada induzida por AC, acelerando as reações nas áreas anódicas (WANG et al., 2005). Entretanto, não foram avaliadas propriedades básicas para esse tipo de ensaio eletroquímico como pH e umidade que também influenciam na corrosividade do solo (TRABANELLI et al., 1972).

A análise e comparação da norma NACE RP0169-2002, que indica uma polarização de  $-850\text{mV}_{\text{ESC}}$  para uma proteção catódica sem interferência de AC, resulta numa possível desconsideração da norma com relação as correntes de interferência. De acordo com a figura 2.22, a dissolução do metal possivelmente ocorrerá sob interferência de 3V AC, em potenciais mais positivos que  $-950\text{mV}_{\text{ESC}}$ , enquanto que, em potenciais mais negativos que  $-950\text{mV}_{\text{ESC}}$ , o material estará protegido. Entretanto, o autor salienta que o excesso de densidade de corrente AC ( $>100 \text{ A/m}^2$ ) pode ocasionar corrosão localizada em aço carbono protegido catodicamente.

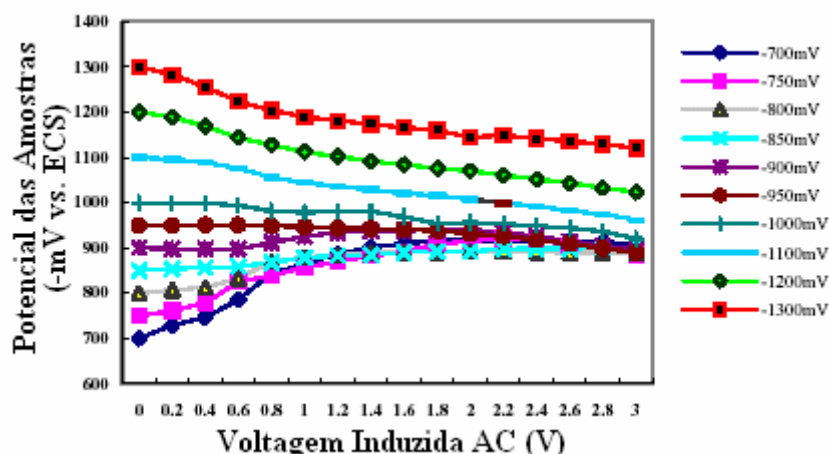


Figura 2.23: Medidas de potencial de diferentes amostras polarizadas em função de diferentes tensões AC (WANG et al., 2005).

Os tipos de interferências de correntes alternadas (AC) podem ser relacionados com (ISO 15589-1, 2003):

- Pequenos focos de interferência causados por falhas nos sistemas de potência AC e trilhos eletrificados;
- Correntes telúricas;
- Interferência em grande escala causada por um par indutivo ou capacitivo entre os dutos e linhas de alta tensão.

Estudos mostram que a taxa de corrosão aumenta com o acréscimo da densidade de corrente alternada de interferência e, mesmo em baixas densidades de corrente ( $< 30 \text{ A/m}^2$ ), a taxa de corrosão é afetada. O aumento das falhas relacionadas com AC está associado diretamente ao paralelismo entre as linhas de transmissão de alta tensão e os poldutos enterrados. Como normalmente alguns trechos de uma tubulação cruzam ou utilizam o mesmo trajeto das torres de transmissão de energia elétrica, a alta densidade de corrente alternada induzida nos defeitos do revestimento oferece grande risco de corrosão localizada. No entanto, a corrosão induzida por AC pode ser admitida como um risco somente para densidades de corrente 100-1000 vezes maiores do que a corrente DC (GOIDANICH et al., 2005).

Testes laboratoriais (HELM et al., 1993) concluem que:

- Acima de  $20 \text{ A/m}^2$  de densidade de corrente AC não haverá risco de corrosão acelerada, de acordo com os critérios convencionais;

- Entre 20 e 100 A/m<sup>2</sup> pode haver corrosão, desde que os critérios convencionais não estejam confiáveis;
- Para densidades de corrente alternada maiores que 100 A/m<sup>2</sup> espera-se falhas por corrosão.

Para AC > 500 A/m<sup>2</sup>, a taxa de corrosão torna-se muito elevada (>1 mm/ano) e, devido ao efeito Joule, a temperatura da solução aumenta para aproximadamente 40°C no decorrer do ensaio. A polarização DC das amostras também aumenta com o aumento da interferência AC. Entretanto há uma queda repentina no potencial com o aumento da tensão DC aplicada, e com o decorrer do tempo, o potencial estabiliza em potenciais mais elevados (GOIDANICH et al., 2005).

Autores (GOIDANICH et al., 2005 e WANG et al., 2005) correlacionam a densidade de corrente alternada aos fenômenos de corrosão e utilizam técnicas distintas em soluções aquosas de solos. Entretanto, não correlacionam mais informações que seriam pertinentes ao meio estudado como medidas de pH, quantidade de cloreto, dentre outros, a fim de apurar informações mais completas das análises realizadas.

A técnica da medição de potencial Passo a Passo (*Close Interval Survey* – CIS) é utilizada para inspecionar detalhadamente as tensões alternadas induzidas e os níveis de proteção catódica em gasodutos subterrâneos. A técnica consiste na medição contínua dos potenciais desta tubulação, com o eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre. Um fio de fino calibre conectado a um par de células de referência cobre um trajeto ao longo do duto estendendo-se, a partir do ponto de teste mais próximo. As células de referência são instaladas espaçadamente, apoiadas sobre a terra, enquanto o operador avança sobre a tubulação e registra os valores dos potenciais. Os potenciais da tubulação são registrados com corrente ligada ( $E_{on}$ ) e com corrente desligada ( $E_{off}$ ) para eliminar os erros de queda ôhmica nas medições causadas pelo fluxo de corrente entre a tubulação e a célula de referência (CORNEJO E MÜLLER, 2004).

Os resultados dos estudos do CIS servem aos seguintes propósitos:

- Identificação dos níveis de proteção da tubulação;
- Avaliação do estado do revestimento da tubulação;



- Identificação de zonas com possíveis interferências elétricas.

A função da técnica do CIS na detecção de regiões na tubulação afetadas por possíveis interferências elétricas manifesta-se viável à medida que ocorrem aumentos significativos na zona de entrada da corrente, tanto no perfil de potencial *on* como no perfil de potencial *off*. Sem que haja mudanças significativas na diferença entre ambos os perfis, as zonas de saída da corrente manifestam reduções incomuns entre ambos os perfis de potenciais com diferença constante entre ambos.

Em suma, a técnica do CIS cumpre as funções de identificação de zonas com níveis inadequados ou excessivos de proteção catódica, com deficiências na qualidade do revestimento e afetadas por interferências elétricas.

De acordo com gráficos obtidos (CORNEJO e MÜLLER, 2004), verifica-se uma significativa variação da onda registrada no trajeto do gasoduto, devido à presença de corrente alternada induzida nas proximidades das linhas de alta tensão e a falta de pontos de descarga, que fazem com que a tensão alternada induzida ( $> 200$  V) neste gasoduto permaneça em sua estrutura metálica, resultando em constantes choques elétricos. Dessa forma, os operadores necessitam utilizar equipamentos individuais de proteção adequados. Observou-se uma diminuição da corrente alternada induzida nas válvulas localizadas próximas à linha de transmissão, onde pequenas falhas na pintura permitem a descarga da corrente alternada da tubulação em direção a terra. Provavelmente, a corrosão será localizada no ponto de saída de corrente alternada (válvula).

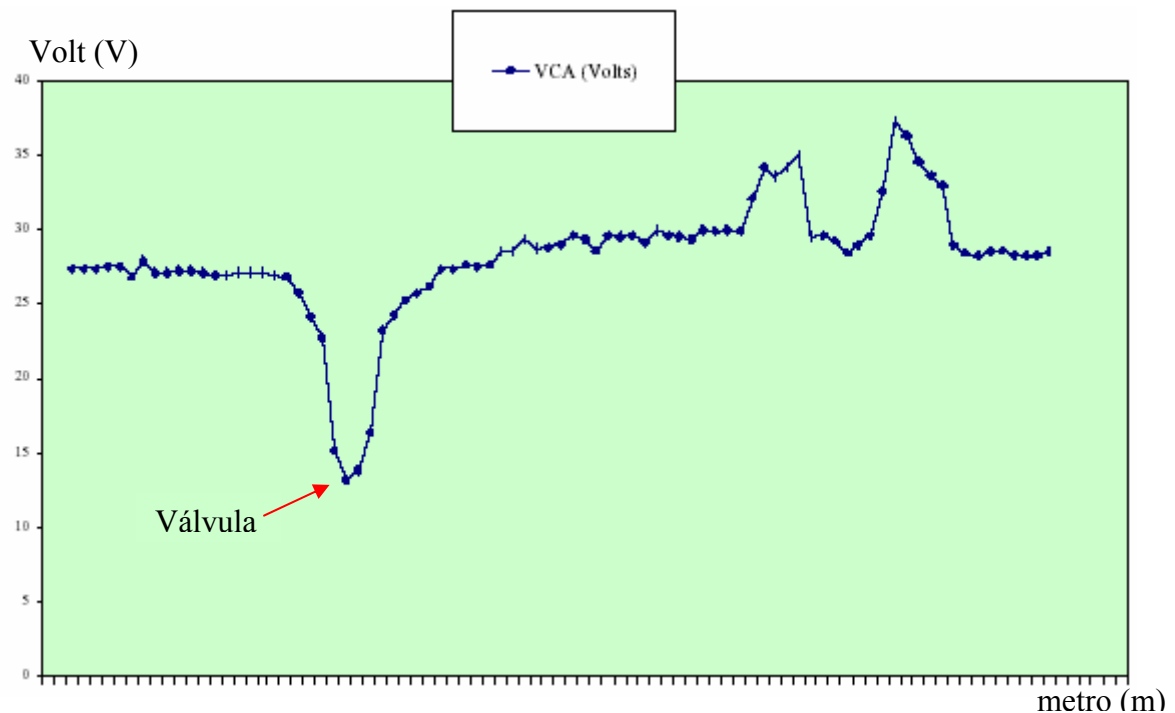


Figura 2.24: Gráfico de inspeção CIS por tensão alternada empregando-se equipamentos “Fluke 112” no km 18+682 em 400 metros do gasoduto (CORNEJO e MÜLLER, 2004).

#### II. 2.4.3.2 – DANOS CAUSADOS POR TERCEIROS

O impacto gerado pela ação do homem está praticamente fora do controle operacional ou do acompanhamento imediato. Desta forma, os danos causados por terceiros diferem dos demais mecanismos de falha, requerendo extrema atenção por parte dos operadores de dutos, quanto a sua prevenção.

As ocorrências de ações danosas causadas por terceiros se devem a:

- Sabotagem ou atos deliberados;
- Desatualização dos sistemas de informações georeferenciadas onde o oleoduto se encontra localizado;
- Falha na implementação de sistemática de gerenciamento de interferências pelos responsáveis;
- Deficiência de sinalização da faixa do oleoduto;
- Deficiência de conscientização e comunicação entre empresa e comunidade.

Caso ações corretivas não sejam tomadas, os resultados da ação do mecanismo de danos por ação de terceiros serão: perda de espessura uniforme, localizada ou por pite devido as falhas no revestimento externo do oleoduto e corrosão sob tensão, mostras com arranque de material, vazamentos e rupturas devido a trabalhos externos de escavação.

## **II. 3 – TÉCNICAS APLICADAS**

### **II. 3.1 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO**

As curvas de polarização são baseadas na variação do potencial de eletrodo de um metal, no sentido anódico ou catódico, obtida pela passagem de uma corrente entre o metal e um segundo metal que tem a função de contra-eletrodo. São também denominadas diagramas E vs. Log I (potencial de eletrodo vs. densidade decorrente), como se verifica na figura 2.24.

Os métodos utilizados para determinar experimentalmente a curva de polarização do metal num meio aquoso podem ser divididos em (ABRACO, 2006):

- Método Galvanostático: a variável de controle é a intensidade da corrente que circula no sistema, a qual é imposta por meio de uma fonte de corrente.
- Método Potenciostático: a variável de controle é o potencial imposto ao corpo de prova em estudo por um potenciostato, que aplica no sentido anódico ou no catódico o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência, como mostrado na figura 2.24. Para cada valor do potencial, o sistema demanda certa corrente que registrada pelo potenciostato. A velocidade de varredura (mV/min) representa quanto de potencial será aplicado ao eletrodo por um determinado período de tempo, sendo 20mV/min a velocidade mais usada.

Os ensaios de polarização são de grande importância na proteção catódica de estruturas no subsolo, em conjunto com análises dos diagramas de Pourbaix e determinação das características físico-químicas do solo.

Em metais que apresentam a transição ativo/passivo, a técnica de proteção anódica é também de certa importância, pois mantém a estrutura metálica no campo da passivação, onde a corrente de corrosão é baixa (não elimina, em tese, a corrosão).

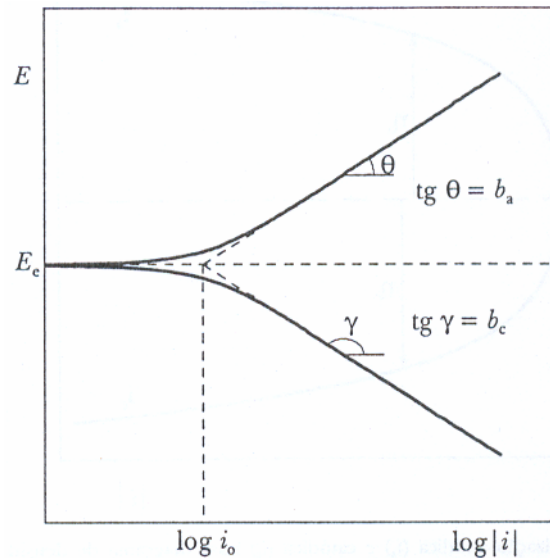


Figura 2.25: Curva de Polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ) num diagrama monologarítmico.  $E_e$  = potencial de equilíbrio;  $i_0$  = densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).

### II. 3.2 – RESISTÊNCIAS DE POLARIZAÇÃO E DO ELETRÓLITO

Em diversos meios (solo, água destilada,...) o efeito da resistência do eletrólito não pode ser desprezado e, através da queda ôhmica, as condições de transferência de carga entre as reações anódicas e catódicas de um sistema são significativamente afetadas.

A densidade de corrente de corrosão  $I$  multiplicado pela resistência de polarização da interface metal/solo define o potencial eletroquímico da estrutura metálica, que é função do fluxo iônico produzido entre a diferença de potencial  $E_c$  e  $E_a$  das regiões catódicas e anódicas respectivamente. Dessa forma, tem-se (WOLYNEC, 2003):

$$I \cdot R_p = E_c - E_a \quad (\text{Eq. 2.13})$$

A resistência de polarização  $R_p$  é a resistência devida da reação eletroquímica, designada também por resistência da reação na interface metal/meio (WOLYNEC, 2003). Representa também o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental de polarização  $\Delta E$  vs.  $I$ .

$$R_p \cong \frac{\Delta E}{I} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

### II. 3.3 – IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, sendo o valor de impedância ( $Z$ ) geralmente representado por um número complexo em pares de coordenadas cartesianas (parte real e parte imaginária). A técnica tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alternada, normalmente de baixa intensidade e com diferentes valores de frequência, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável. As medidas são realizadas em uma ampla faixa de frequências, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo.

As curvas de polarização são traçadas a partir do conjunto de pares de potencial e corrente. Em torno de cada um desses pares pode-se definir a impedância eletroquímica, que traduz a resposta média do sistema a uma pequena perturbação senoidal ( $\pm 10\text{mV}$ ), sendo definida como a razão entre as transformadas de Laplace (ou Fourier) das grandezas  $\Delta V(f)$  e  $\Delta I(f)$  (resposta em regime potencioestático a uma pequena perturbação):

$$Z(f) = \frac{\Delta V(f)}{\Delta I(f)} \quad (\text{Eq. 2.15}).$$

$$Z = |Z| \exp(j\Phi) = |Z|(\cos \Phi + j \sin \Phi) \quad (\text{Eq. 2.16}),$$

ou

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (\text{Eq. 2.17}),$$

exprime a relação matemática da impedância, nas quais  $|Z|$ ,  $Z_r$  e  $Z_i$  representam, respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo  $Z$ . Facilmente verifica-se que (WOLYNEC, 2003):

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (\text{Eq. 2.18}),$$

$$Z_r = |Z| \cos \Phi \quad (\text{Eq. 2.19}),$$

$$Z_i = |Z| \sin \Phi \quad (\text{Eq. 2.20}) \text{ e}$$

$$\Phi = \arctg \frac{Z_i}{Z_r} \quad (\text{Eq. 2.21}),$$

onde,  $\Phi$  representa a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase.

A visualização das análises dos resultados experimentais pode ser realizada através de alguns tipos de representações gráficas como:

- Representação de Nyquist (Figura 2.25) – os valores experimentais são alocados diretamente num gráfico  $-Z_i$  vs.  $Z_r$ , representados por um semicírculo de raio  $0,5R_p$  (resistência de polarização) e centro em  $R_e$  (resistência do eletrólito) +  $0,5R_p$ . Os pontos correspondentes aos baixos valores de freqüência angular ( $\omega$ ) estão no lado direito do semicírculo e quando  $\omega = 0$ ,  $Z_r = R_e + R_p$ . À medida que  $\omega$  cresce e tende a  $\infty$ , os pontos deslocam para a esquerda e voltam a se aproximar do eixo  $Z_r$  no ponto indicado por  $R_e$  (WOLYNEC, 2003).

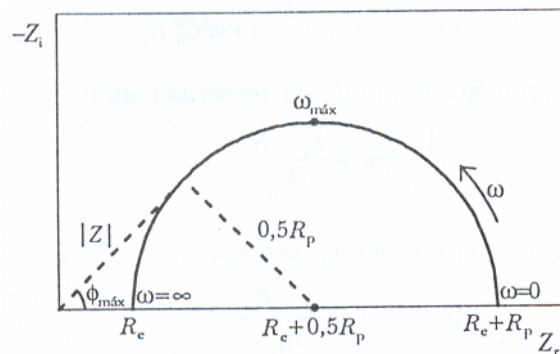


Figura 2.26: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (WOLYNEC, 2003).

- Representação de Bode: gráfico que relaciona a parte real da impedância em módulo ( $|Z|$ ) e o ângulo de fase com a frequência, em escalas logarítmicas, sendo, juntamente com a representação de Nyquist, as mais usadas. A figura 2.26 é obtida a partir da relação  $|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2}$ , sendo que, tanto para baixas frequências como para altas, o valor de  $|Z|$  independe de  $\omega$ . Com isso, os valores de  $R_e$  e  $R_p$  podem ser determinados a partir dos patamares horizontais da figura abaixo.

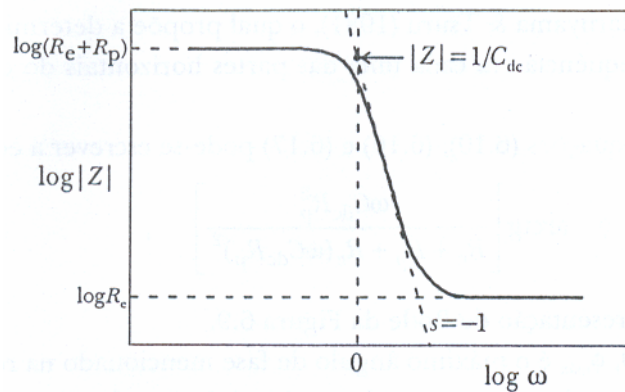


Figura 2.27: Representação de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo (WOLYNEC, 2003).

Num estudo do comportamento do ferro em etanol combustível desenvolveu-se um método para determinar a resistência do eletrólito, sem a utilização de um eletrólito suporte. A célula de dois eletrodos, mostrada na figura 2.28, possui um arranjo que permite a utilização da expressão  $R_\Omega = \rho.k$ , para determinar a relação entre a resistência do eletrólito e sua resistência ( $R_\Omega$ ). A constante  $k$  que relaciona o parâmetro geométrico da célula equivalente à relação  $L/A$  que, no caso desse trabalho, será uma célula simples, contendo eletrodos paralelos, sendo  $L$  a distância entre os eletrodos e  $A$ , a área superficial de cada eletrodo. Através de ensaios eletroquímicos de impedância, obtém-se o valor de  $R_\Omega$  no diagrama de impedância ilustrado na figura 2.27. No ponto onde se inicia o semicírculo (limite da alta frequência  $\omega$ ) verifica-se a validade do método experimental de impedância para um meio altamente resistivo num sistema do tipo capacitor eletrolítico (SOUZA, 1987).

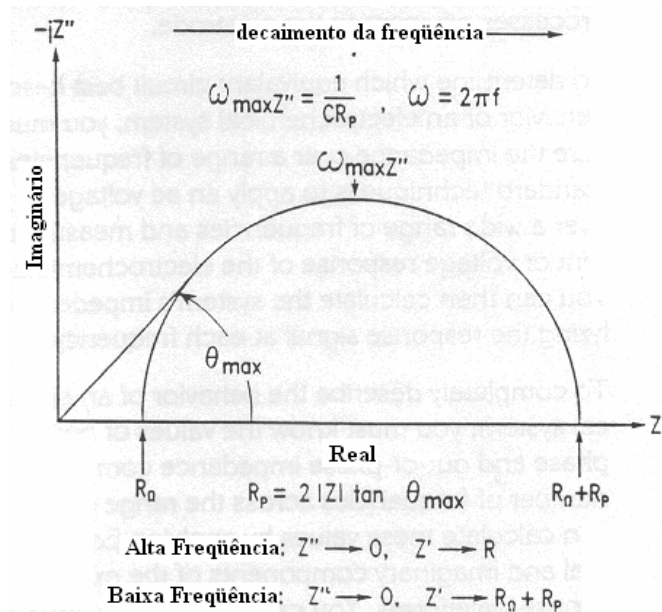


Figura 2.28: Diagrama de Nyquist para um sistema de impedância eletroquímica simples (SOUZA, 1987).

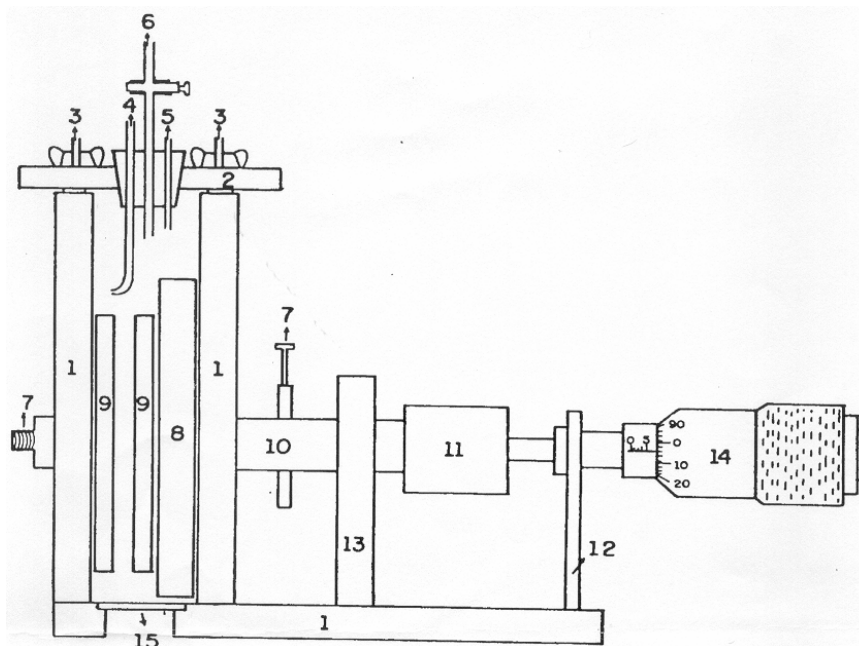


Figura 2.29: Célula de dois eletrodos utilizada para variar a distância entre os eletrodos de trabalho: (1) Corpo da célula em PVC; (2) Cobertura em acrílico; (3) Parafuso; (4) Entrada de gás; (5) Saída de gás; (6) Entrada de solução; (7) Contatos elétricos; (8) Parede deslizante em PVC; (9) Eletrodo de trabalho; (10) Conexão de tarugo plástico; (11) Caixa para eliminar o movimento rotativo do micrômetro; (12) Suporte do Micrômetro; (13) Parede Intermediária em PVC; (14) Micrômetro; (15) Janela de vidro (SOUZA, 1987).



## II. 3.4 – RUÍDO ELETROQUÍMICO – COMPORTAMENTO ALEATÓRIO

De forma geral, a idéia do ruído pode ser caracterizada como uma mensagem (sinal) contendo informações de interesse ou não, de algum tipo, às quais o destinatário extrai informações úteis de seu conteúdo. Com isso, o destinatário deve estar apto para a tarefa de identificação e separação de sinais e ruídos.

A técnica de ruído eletroquímico visa obter informações, inclusas nas flutuações espontâneas e aleatórias de potencial e de corrente, estacionárias ou não, anteriormente incompreendidos através de técnicas determinísticas.

Como as grandezas elétricas envolvidas na eletroquímica (corrente e potencial) são de fácil manipulação, esse fenômeno mostra-se um campo privilegiado para o estudo dos sistemas que apresentam oscilações e flutuações fora do equilíbrio, de forma mais simples que em outras áreas de aplicação.

Existe uma variedade de técnicas eletroquímicas que podem ser utilizadas para medir a taxa de corrosão de metais em quase todos os meios. Alguns autores são enfáticos com relação ao ruído eletroquímico (RE), considerado como uma das técnicas de maior potencial para ser utilizada com grande possibilidade de sucesso nas medidas aplicadas para monitoramento de corrosão *in situ* de instalações industriais e aplicações em campo.

A técnica de RE pode ser utilizada também para tentar diferenciar a corrosão generalizada da corrosão localizada, podendo evidenciar estimativas da taxa de corrosão sem perturbações externas do sistema corroído. As medidas de RE são baseadas na flutuação de potenciais eletroquímicos e na corrente de corrosão que ocorrem naturalmente durante o fenômeno da corrosão. O potencial eletroquímico está relacionado com a direção das forças (termodinâmicas) da reação, enquanto a corrente de corrosão está relacionada com a taxa (cinética) da reação. Os eventos eletroquímicos na superfície dos metais corroídos geram flutuações (ruídos) em todo o sinal de potencial e corrente entre pares de eletrodos, num potencial a circuito aberto, devido às trocas nas áreas anódicas e catódicas. Paralelamente às estimativas de taxa de corrosão, essa técnica provavelmente tem a capacidade de propiciar a caracterização de tipo de

corrosão (generalizada, *pitting*, *cérvice*, CST, ataque de cavitação), através de uma “assinatura” ou “digital” característica no ruído eletroquímico do sinal analisado. Essa “digital” pode ser utilizada para identificar o tipo e a severidade da corrosão que está ocorrendo.

No que diz respeito à interpretação dos resultados para corrosão generalizada, o RE tem a aparência relativamente suave (Figura 2.29), sendo possível relacionar matematicamente o ruído do potencial com o ruído da corrente para calcular o ruído da resistência de polarização do sistema derivado do RE. A resistência do ruído ( $R_n$ ) é definida como a razão da derivação padrão do sinal de potencial do RE com a derivação padrão do sinal de corrente do RE. Esses sinais são gerados espontaneamente pela corrosão do eletrodo de trabalho.

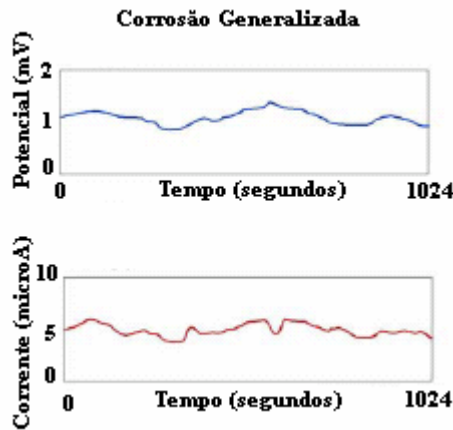


Figura 2.30: Gráficos de corrosão generalizada (BULLARD *et al.*, 2002).

$$R_n = \sigma_{V_n} / \sigma_{i_n} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

$\sigma_{V_n}$  → ruído do potencial eletroquímico;

$\sigma_{i_n}$  → ruído da corrente eletroquímica.

A densidade de corrente de corrosão ( $i_{cor}$ ) é obtida da aproximação de *Stern-Geary*,

$$i_{cor} = B / R_n \quad (\text{Eq. 2.23})$$

onde B é a constante de *Stern-Geary*. O coeficiente de *Tafel* é calculado a partir da Análise da Distorção Harmônica e B é calculado usando os coeficientes de *Tafel*. A

densidade de corrente de corrosão é utilizada para calcular a taxa de corrosão generalizada pelos princípios da Lei de *Faraday*.

Quando se inicia a formação de pites na superfície de um metal, a literatura indica ocasionais picos gráficos de amplitude que ocorrem em ambos os dados de ruídos de potencial e corrente (Figura 2.30). Quando os pites existentes continuam a se propagar ou crescer, existe a tendência da amplitude dos ruídos de potencial e corrente a aumentar.

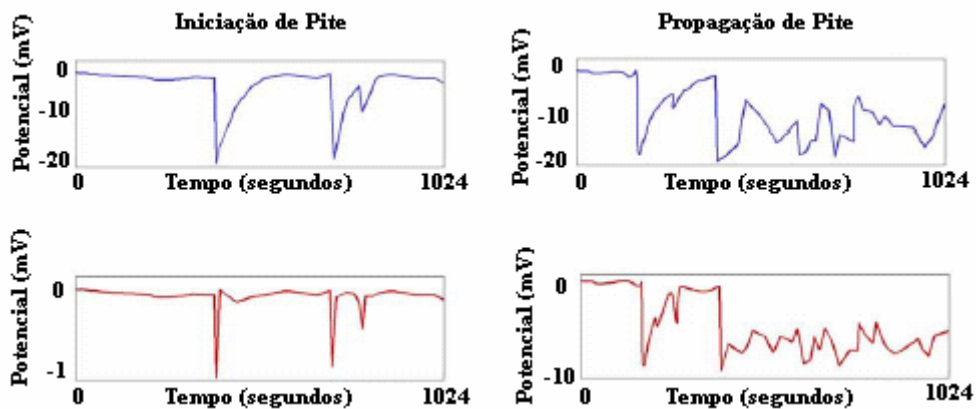


Figura 2.31: Gráficos de iniciação e propagação de pites (BULLARD *et al.*, 2002).

Medidas de polarização linear envolvem as medidas em fase da resposta da corrente para uma amplitude pequena ( $\pm 25\text{mV}$ ) de polarização senoidal dos eletrodos controlada por um potenciostato. A resistência de polarização,  $R_p$ , é calculada a partir de 100 pares de dados usando as técnicas da transformada de *Fourier*. A densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) é obtida pela aproximação de *Stern-Geary* (equação 2.23) (BULLARD *et al.*, 2002).

Através de análises estatísticas (raiz média quadrática, variância, desvio padrão) das curvas de RE em potencial e corrente, em função do tempo, é possível se determinar uma resistência de RE, análoga à resistência de polarização. Dessa forma, estima-se que seja possível a determinação quantitativa da taxa de corrosão através dos valores de resistência de RE (SERRA, 2006).

De forma geral, as flutuações  $v(f)$  da tensão  $V$  nos terminais de uma impedância  $Z(f)$  à temperatura absoluta  $T$  possuem uma potência na banda de frequência  $\Delta f$ , que vale (NYQUIST, 1928):

$$\langle v^2 \rangle = 4kZ_r[Z(f)]\Delta f \quad (\text{Eq.2.24})$$

onde  $\langle v^2 \rangle$  é o valor médio de  $v^2$ ,  $k$  é a constante de *Boltzman* ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K) e  $Z_r$  a componente real do valor da impedância, o que corresponde a uma densidade espectral de potência (DSP ou  $\Psi_v$ ).

$$\Psi_v = 4kTZ_r[Z(f)] \quad (\text{Eq.2.25})$$

A DSP das flutuações de potencial nos terminais de uma resistência ( $Z(f) = R$ ) apresentada nessa expressão representa um valor constante e independente da frequência. Assim, dentro da banda de frequência analisada, todas as frequências estão presentes com a mesma potência. Associada a cor branca como resultado da mistura de cores fundamentais em igual proporção, refere-se a esse tipo de sinal de DSP paralela ao eixo de frequências, a denominação de ruído branco (NOGUEIRA, 1997).

### II. 3.5 – MEDIDAS DE UMIDADE NO SOLO

O método TRIME (*Time Domain Reflectometry with Intelligent Micromodule Elements*) é especialmente designado para medidas de umidade em materiais, utilizando a técnica TDR. As medidas por pulso de TDR são executadas no domínio do tempo, com isso, a curva é determinada por medidas de tempo em níveis distintos de voltagem. A velocidade do sinal transmitido é uma função da constante dielétrica do meio, que é influenciada pelo volume de água existente (IMKO, 2003).

As hastes de metal do sensor de medidas, envolvidas por material em PVC, são utilizadas para guiar a transmissão de ondas do sinal pulsante de alta frequência ( $\pm 1\text{GHz}$ ), gerando um campo magnético ao redor das hastes, que saem da base do sensor e retornam quando encontram o final nas hastes. O resultante da transiente de tempo e da constante dielétrica é dependente da quantidade de umidade do material.

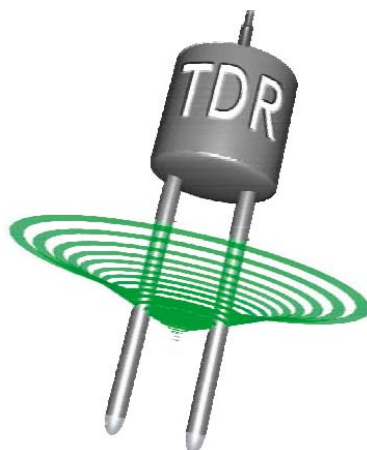


Figura 2.32: Sonda TRIME com hastes de aço, revestidas por material em PVC, que servem de guias para as ondas eletromagnéticas pelo método TDR (IMKO, 2003).

A sonda TRIME mede a constante dielétrica do material para determinar a sua umidade. A constante dielétrica é um número complexo, onde a parte real  $\epsilon'$  caracteriza a umidade e a componente imaginária  $\epsilon''$  se responsabiliza pela medida de perda de energia e a medida de condutividade elétrica (Figura 2.31). Como ambas as componentes dependem principalmente da frequência, a definição da frequência da técnica eletromagnética a ser utilizada constitui um critério decisivo para a realização de medidas confiáveis.

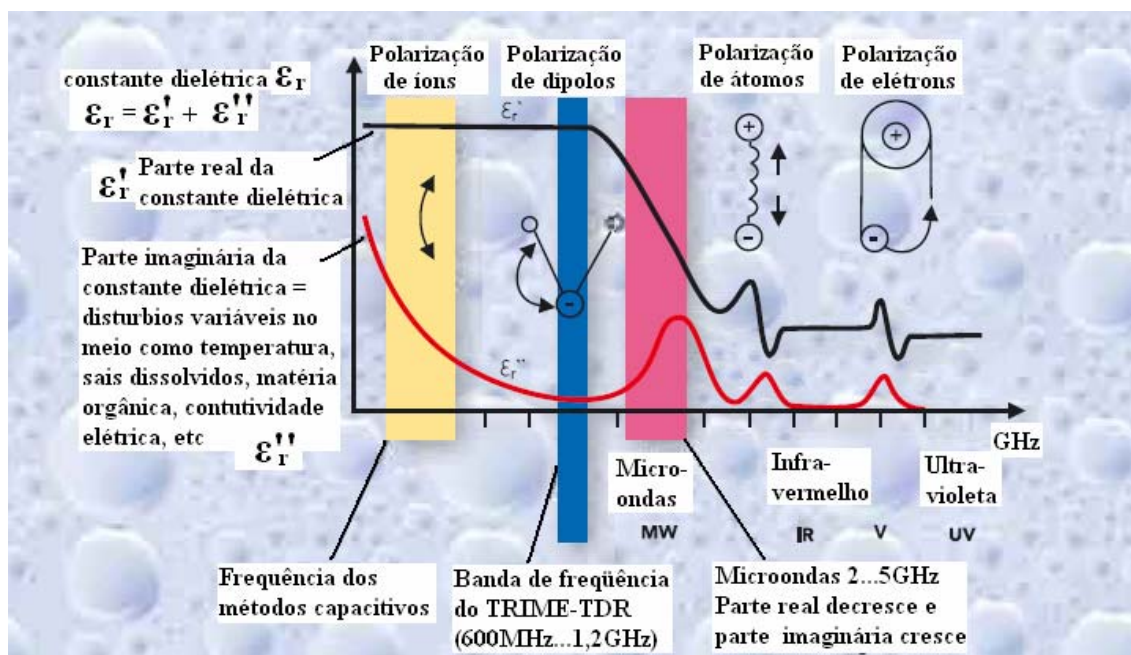


Figura 2.33: Gráfico constante dielétrica vs. GHz enfatizando diversas técnicas de medidas de umidade (IMKO, 2003).

O gráfico da figura 2.32 ilustra a parte real da constante dielétrica na banda de frequência TRIME-TDR suficientemente alta para obter a melhor resolução e exatidão das medidas, e a curva de interferência com componente imaginária que se encontra no patamar mínimo, reduzindo significativamente os efeitos externos prejudiciais à medida.

Os métodos capacitivos que utilizam frequência entre 5 e 100MHz sofrem influência da salinidade e umidade do solo, dificultando medidas precisas, dependendo do tipo de solo e para medidas inferiores a 40% de umidade. Nos métodos baseados em microondas, utilizam-se frequências de aproximadamente 2GHz que, como mostra a figura 2.32, no qual a parte real constante dielétrica decresce e a componente imaginária cresce, resultando em perda de resolução e de exatidão, aumentando também a dependência de fatores externos. O método de recepção ou transmissão por infravermelho tem profundidade de penetração baixa e depende da espessura e tratamento superficial do material (IMKO, 2003).

### III – MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas diversas técnicas eletroquímicas na realização de medidas em cinco diferentes tipos de solo selecionados segundo os seus índices de corrosividade, tendo sempre como referência eletrodos de trabalho de aço-carbono. A descrição da metodologia utilizada na execução da parte experimental desse trabalho será dividida em duas partes com seus respectivos itens:

- Parte 1 – Materiais e Instrumentação
  1. Identificação das amostras de solo segundo Índices de Steinrath e Steinrath modificado;
  2. Amostras de aço e eletrodos;
  3. *Soil Box* e célula eletroquímica;
  4. Extrato aquoso dos solos;
  5. Instrumentação;
  
- Parte 2 – Métodos e Procedimentos
  6. Ensaio galvanostáticos;
  7. Ensaio de polarização eletroquímica;
  8. Ensaio de impedância eletroquímica;
  9. Ensaio de ruído eletroquímico;

#### III.1 – IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO

Foram utilizados cinco solos cadastrados pelo Laboratório de Corrosão da COPPE/UFRJ em função do Índice de Steinrath e Steinrath modificado, considerados pela literatura como um dos métodos mais completos e consolidados para se avaliar o nível de corrosividade do solo. A umidade desses solos foi medida por ensaios gravimétricos no instante do recebimento em sacos plásticos herméticos, o pH foi medido pelos extratos de solo e a resistividade foi medida pelo método de *Wenner*. As análises químicas e bacteriológicas foram realizadas pelo Laboratório de Tecnologia Ambiental da Escola de Química da UFRJ, para as seguintes substâncias:

- Cloreto – Cl<sup>-</sup>

- Sulfato –  $\text{SO}_4^{2-}$
- Sulfeto –  $\text{S}^{2-}$
- Bactérias redutoras de sulfato – BRS

A tabela 3.1 mostra os índices calculados de Steinrath e Steinrath modificado para cada solo utilizado nos ensaios, e a tabela 3.2 os parâmetros físico-químicos que influenciaram nas escolhas dos solos.

Tabela 3.1: Índices de Steinrath e Steinrath Modificado dos solos ensaiados.

Solo	Índice de Steinrath	Índice de Steinrath Modificado
S1	-5	-5
S2	-3	-3
S3	-3	-3
S4	-7	-9
S5	-5	-5

Tabela 3.2: Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos do solo para composição do índice de corrosividade.

Parâmetros	Solos				
	S1	S2	S3	S4	S5
<b>Físicos</b>					
<b>Químicos</b>					
<b>Resistividade (<math>\Omega \cdot \text{cm}</math>)</b>	30.000	57.000	70.000	10.000	54.000
<b><math>E_{\text{redox}}</math> (mV<sub>ENH</sub>)</b>	377	466	401	366	330
<b>pH</b>	5,6	5,0	6,1	5,6	5,5
<b>Umidade (%)</b>	22	30	25	23	22
<b>Cl (mg/kg)</b>	1	45	----	45,6	----
<b><math>\text{SO}_4^{2-}</math> (mg/kg)</b>	20	70	25	150,2	15,0
<b><math>\text{S}^{2-}</math> (mg/kg)</b>	6,5	5,8	8,6	35,2	16,3
<b>BRS (NMP/g)</b>	45	----	----	1400	4,0



O solo S4 apresenta um índice de corrosividade mais severo, seguido do solo S1 que se diferencia do solo S5 pela quantidade de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Os solos S2 e S3 são solos com índices idênticos.



Figura 3.1: Amostra visual das amostras de solos utilizadas nos ensaios, distribuídas da esquerda para a direita em: S4, S2, S1, S3, S5.

### III. 2. AMOSTRAS DE AÇO E ELETRODOS

Utilizou-se um aço-carbono AISI 1020 como eletrodo de trabalho em todos os ensaios realizados nesse trabalho.

O aço-carbono 1020 tem característica de aço com boa soldabilidade, boa forjabilidade, baixa resistência mecânica e alta usinabilidade. A composição química em porcentagem está indicada na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Composição química do aço-carbono segundo Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR-6006, 2000).

AISI	C (%)	Mn (%)	P (% máx.)	S (% máx.)
1020	0,18 – 0,23	0,30 - 0,60	0,030	0,050

Os corpos-de-prova (CP) de aço 1020 utilizados para os experimentos com o solo *in natura*, foram jateados com micro esferas de vidro produzidas pela Potters Industrial Ltda. de acordo com NBR-6831 (EB1241). Para cada tipo de solo analisado realizou-se o jateamento da superfície dos CP, a fim de manter as mesmas

características para cada etapa (Figura 3.2), sendo que os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodos fabricados a partir do mesmo material. Utilizou-se um eletrodo virtual de referência cilíndrico na figura 3.2 A pelo fato das características construtivas reduzidas da *soil box* A, que será apresentada posteriormente.

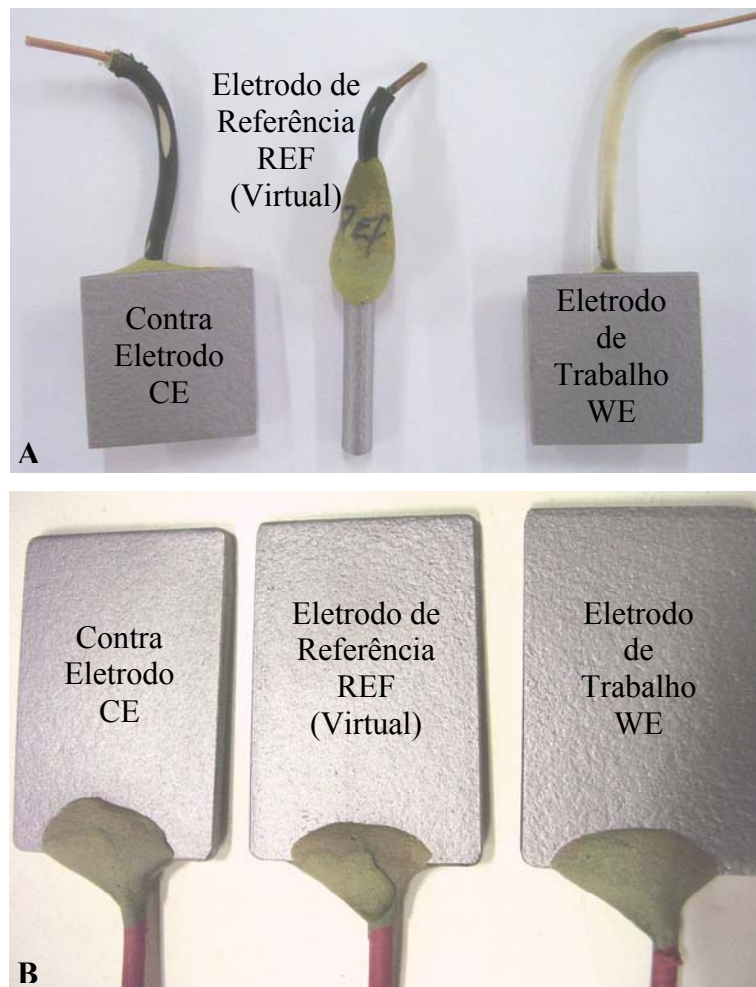


Figura 3.2: Corpos-de-prova de aço-carbono jateados por micro esferas de vidro, utilizados nas *soil box*. A área dos CP retangulares na figura A e B são  $6,25\text{cm}^2$  e  $17,5\text{cm}^2$ , respectivamente.

As amostras de aço-carbono utilizadas nos ensaios em extrato aquoso do solo foram embutidas em resina e a superfície lixada até a lixa n°. 600, como mostra a figura 3.3.



Figura 3.3: Corpos-de-prova em aço-carbono 1020, embutidos em resina e lixados até a lixa nº. 600, com áreas superficiais de aproximadamente  $1\text{cm}^2$ .

Nos ensaios eletroquímicos realizados em extratos de solo, foram utilizados a platina como contra eletrodo e o eletrodo de calomelano saturado como eletrodos de referência. Em alguns ensaios eletroquímicos em extrato aquoso que serão explicados mais a diante, os corpos-de-prova de aço-carbono foram também utilizados como contra eletrodo e eletrodo de referência virtual.

### III. 3 – *SOIL BOX* E CÉLULA ELETROQUÍMICA

As caixas de solo, comumente chamadas de *soil box*, são utilizadas para medidas de resistividade em laboratório de amostras do solo de acordo com a equação 2.7. Neste trabalho, avaliou-se a possibilidade de realizar ensaios com três eletrodos de metal em contato com o solo em caixas fabricadas em acrílico e com diferentes dimensões. As geometrias da caixa de solo A são mostradas na figura 3.4.

#### a – *Soil Box A*

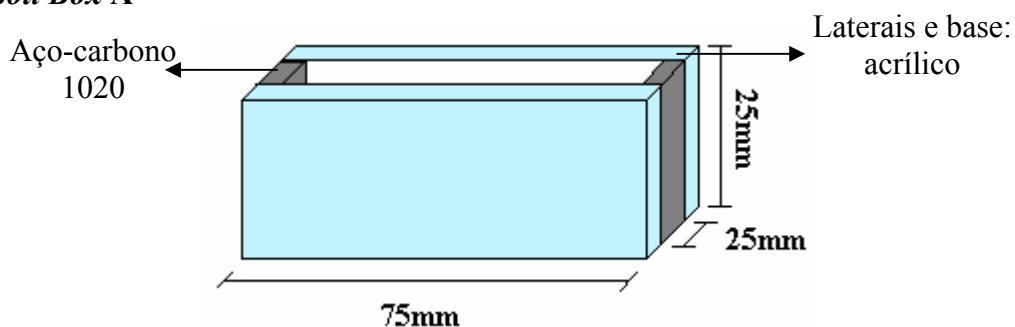


Figura 3.4: Esboço das dimensões da *soil box A*.

A figura 3.5 corresponde à montagem experimental esquemática da *soil box A*, na qual foram realizados ensaios eletroquímicos com diferentes tipos de solo saturados

em água destilada, e onde a constante da célula (comprimento entre eletrodos dividido pela área dos mesmos) corresponde a 8,33cm. O solo foi distribuído na caixa em camadas de aproximadamente 1 cm, umidecido em água destilada até a condição de saturação e compactado da forma mais uniforme possível, como mostra a figura 3.6.



Figura 3.5: *Soil box A*, onde foram realizados os ensaios com três eletrodos de aço-carbono em solo saturado em água destilada.



Figura 3.6: Solo saturado em água destilada e compactado na *soil box A*.

Outros experimentos foram realizados utilizando a *soil box B*, com geometria diferenciada da caixa de solo A, como mostrado na figura 3.7. O orifício demarcado em vermelho na figura 3.8 foi conectado a uma bomba vácuo para retirar todo o excesso de água existente no solo saturado em umidade. Um medidor de umidade de solo TRIMES foi utilizado em conjunto com a drenagem de água e fez a varredura da medida

pontual de umidade (reflectometria no domínio do tempo) do sistema acoplado a um computador para registro.

**b – Soil Box B**

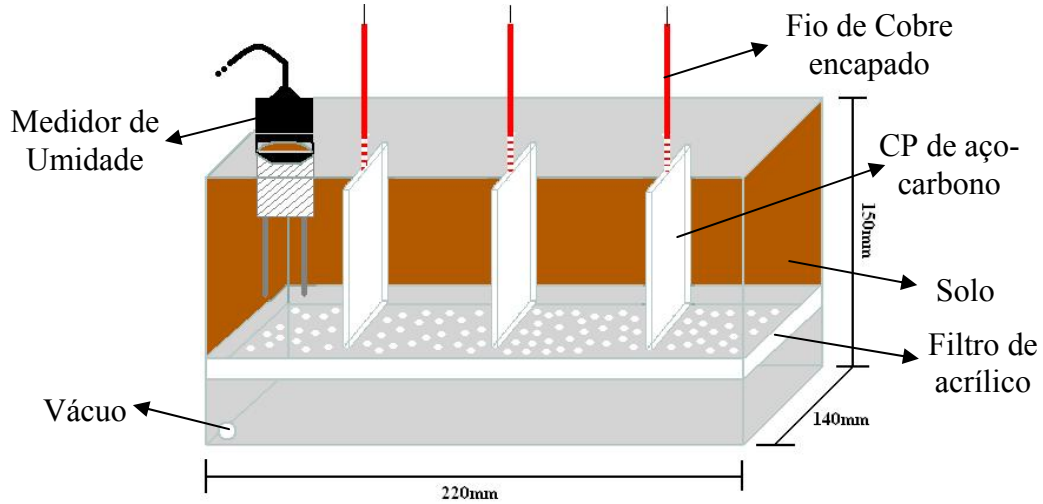


Figura 3.7: Esboço das dimensões da *soil box* B.

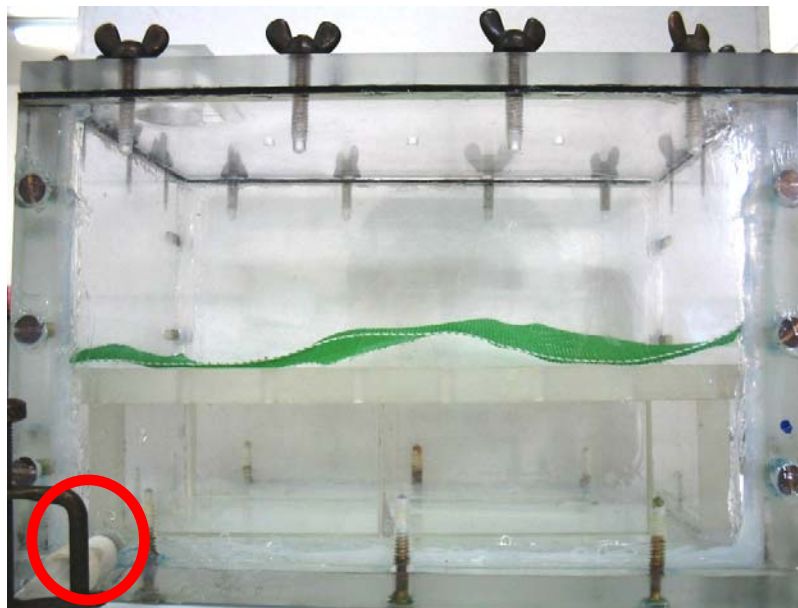


Figura 3.8: *Soil box* B, onde foram realizados os ensaios com três eletrodos de aço-carbono em solo com umidade controlada.

O solo foi distribuído na caixa B em camadas de aproximadamente 1 cm de altura, umedecida em água destilada até a condição de saturação e compactada de forma mais uniforme possível. Em seguida, foram inseridos os eletrodos de aço-carbono, como se pode observar na seqüência de imagens da figura 3.9.

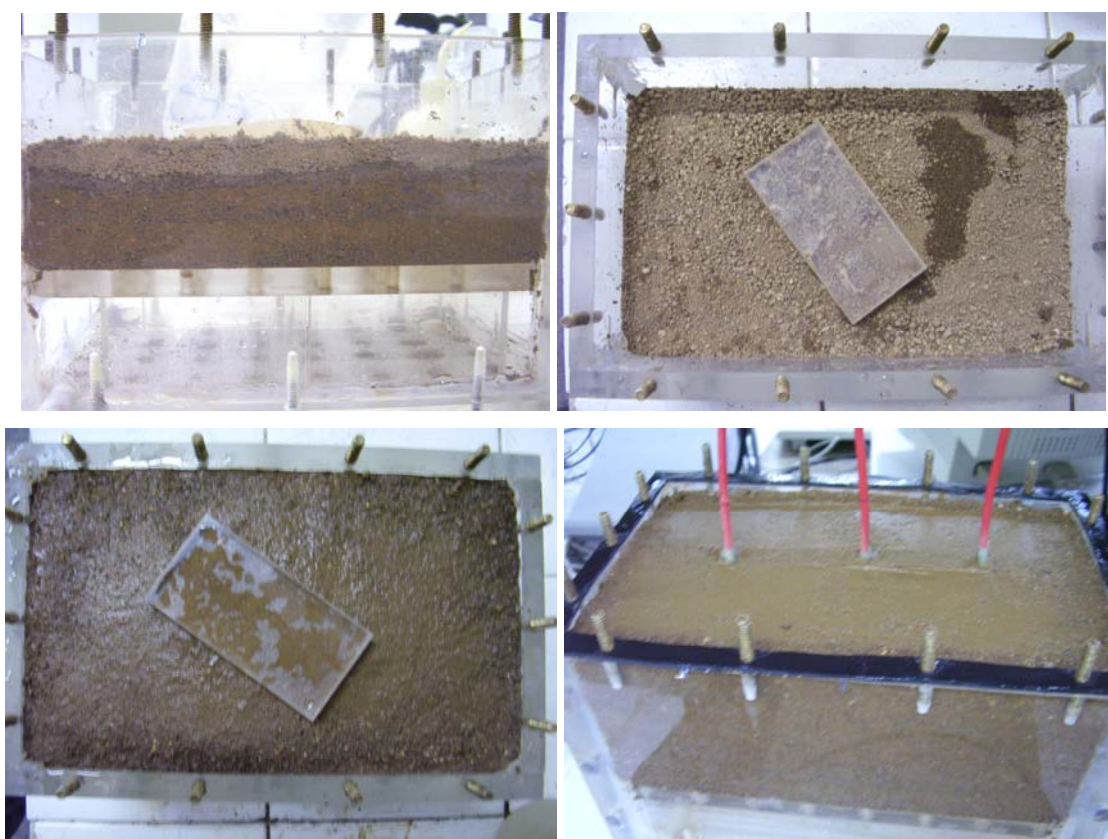


Figura 3.9: Método de preenchimento de solo utilizado na *soil box* B. Camadas de aproximadamente 1 cm de solo, compactação, saturação em água destilada e inserção dos corpos-de-prova.

As células eletroquímicas convencionais de vidro foram utilizadas nos ensaios com extrato aquoso dos solos. Os eletrodos utilizados são: eletrodo de sulfato mercuroso e calomelano como referência (REF); contra eletrodo de platina (CE); eletrodo de trabalho de aço-carbono (WE). No entanto, os corpos-de-prova de aço-carbono além de serem usados como eletrodo de trabalho, também foram alocados na célula eletroquímica de vidro, funcionando como eletrodos de referência e contra eletrodo virtual, como mostra a figura 3.10.

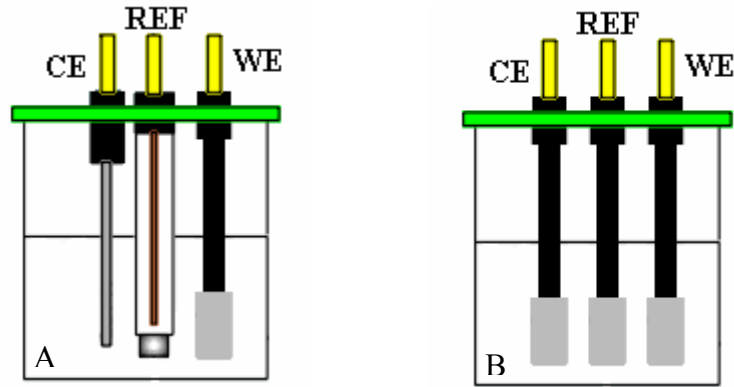


Figura 3.10: Célula eletroquímica convencional A de três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (REF) e contra eletrodo (CE); e célula eletroquímica B com três eletrodos de aço-carbono idênticos.

### III. 4 – EXTRATOS DO SOLO

Foram utilizados extratos aquosos preparados a partir das amostras de solo existentes no Laboratório de Corrosão (BUENO, 2003). Esses extratos foram preparados aumentando-se continuamente o teor de umidade do solo, para aumentar a solubilização dos sais presentes no mesmo. O solo encontra-se saturado em água quando o teor limite de umidade atinge uma porcentagem a partir da qual todos os constituintes solubilizáveis nele contidos se encontram em solução. A mistura obtida com a saturação do solo na água é heterogênea e a parte líquida dessa mistura é denominada extrato aquoso. O extrato aquoso, por conter os constituintes solúveis do solo, pode ser utilizado em medidas eletroquímicas representativas de algumas características importantes da agressividade corrosiva desse meio.

### III. 5 – INSTRUMENTAÇÃO

Os sistemas de instrumentação utilizados nas medidas eletroquímicas desse trabalho foram compostos pelos seguintes dispositivos:

- Potenciostato/Galvanostato Omnimetra modelo PG-19;
- Filtro variável de dois canais Kemo<sup>®</sup> Ltd Modelo VBF8 mk4 (0,01Hz – 99,9kHz);
- Osciloscópio Digital Tektronix 2230 – 100MHz;

- Analisador de Espectro Hewlett Packard modelo 35665A, gerenciado pelo *software* HpVEE, versão 4.0 – *Agilent Technologies, Inc.*;
- Placa controladora GPIB (*General Purpose Interface Bus* – IEEE 488.2) – *National Instruments Corporation*;
- Medidor de umidade do solo TRIME<sup>®</sup> – ES (*Time Domain Reflectometry with Intelligent MicroElements*) e sonda P2D – *IMKO MICROMODULTECHNIK GMBH*, gerenciado pelo *software* TRIME *WinMonitor*, versão 1.4;
- Bomba de vácuo com potência de ¼ cv – *KOHLBACH S.A.*;
- Multímetro digital *Agilent* 34401A 6½;
- Equipamento modular *AutoLab/PGSTAT30*, gerenciado pelo *software* *GPES – General Purpose Electrochemical System*, versão 4.9 – *Eco Chemie B.V.*;
- Computador *Advantech*<sup>®</sup> contendo um potenciostato integrado *Gamry* Potenciostato/Galvanostato/ZRA série G300, gerenciada pelo *software* *Gamry Framework & Echem Analyst PHE-200 – Physical Electrochemistry – ESI300*;
- Placa Analítico/Digital marca *AqDados* fabricada pela *Lynx Tecnologia Eletrônica Ltda.* e gerenciada pelo *software* *AqDados* versão 5.06;
- Medidor de Capacitância/Resistividade de eletrólito modelo 19100-00, fabricado pela *Cole Parmer Instrument Co.*.
- Fonte de alimentação DC Minipa modelo MPS-3006D;
- Estufa de laboratório;
- 02 computadores convencionais.

Em função dos diferentes ensaios eletroquímicos realizados nessa dissertação, os sistemas de instrumentação, juntamente com as células eletroquímicas, foram agrupados em esquemas de configuração que serão mostrados nas figuras 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16.





Figura 3.11: Bancada de experimentos com a maioria dos sistemas de instrumentação utilizados.

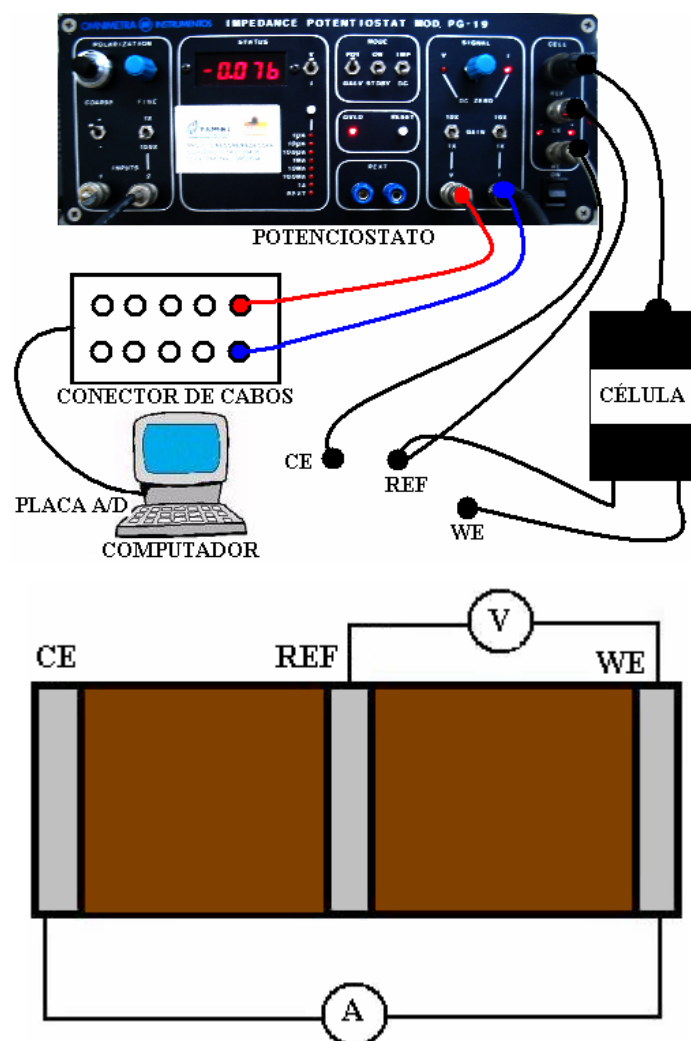


Figura 3.12: O esquema 1 ilustra o ensaio galvanostático (queda-ôhmica) que se utiliza somente da *soil box* A.

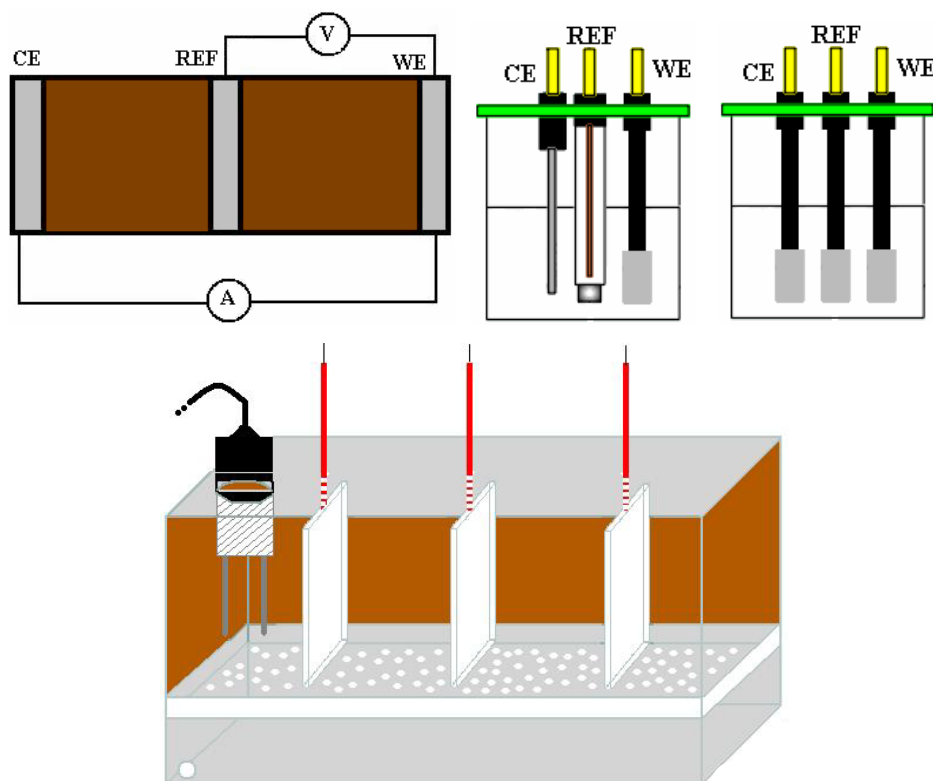
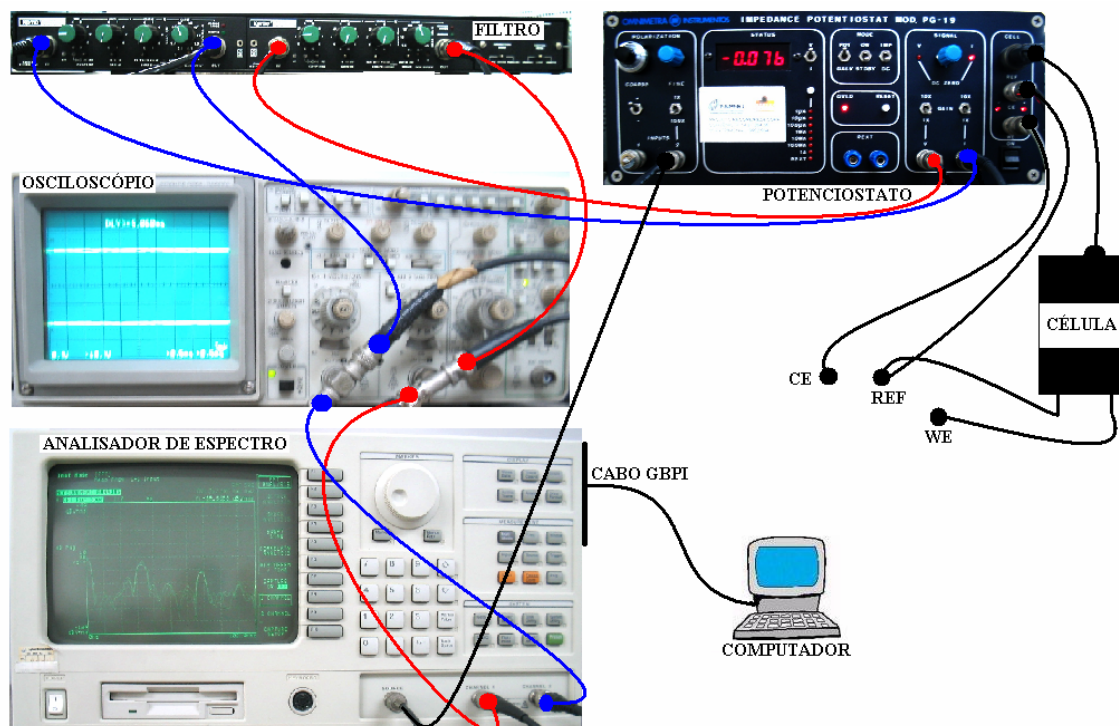


Figura 3.13: No esquema 2 são utilizados os quatro tipos de célula apresentadas nesse trabalho.

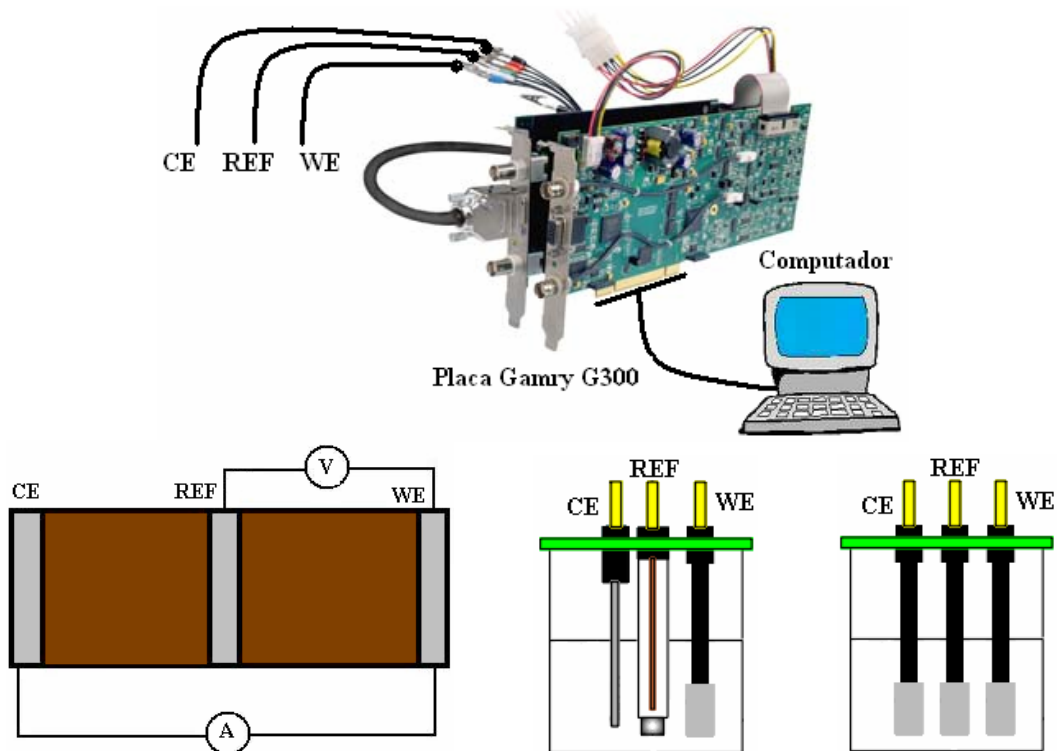


Figura 3.14: No esquema 3 foram utilizados a *soil box* A e as duas células eletroquímicas.

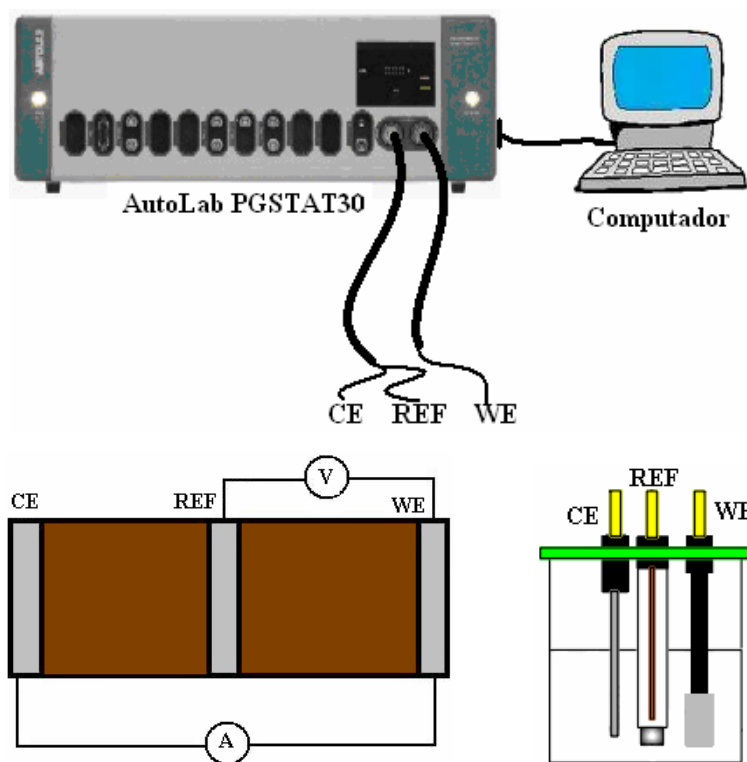


Figura 3.15: No esquema 4 foram utilizadas a célula eletroquímica A e a *soil box* A.

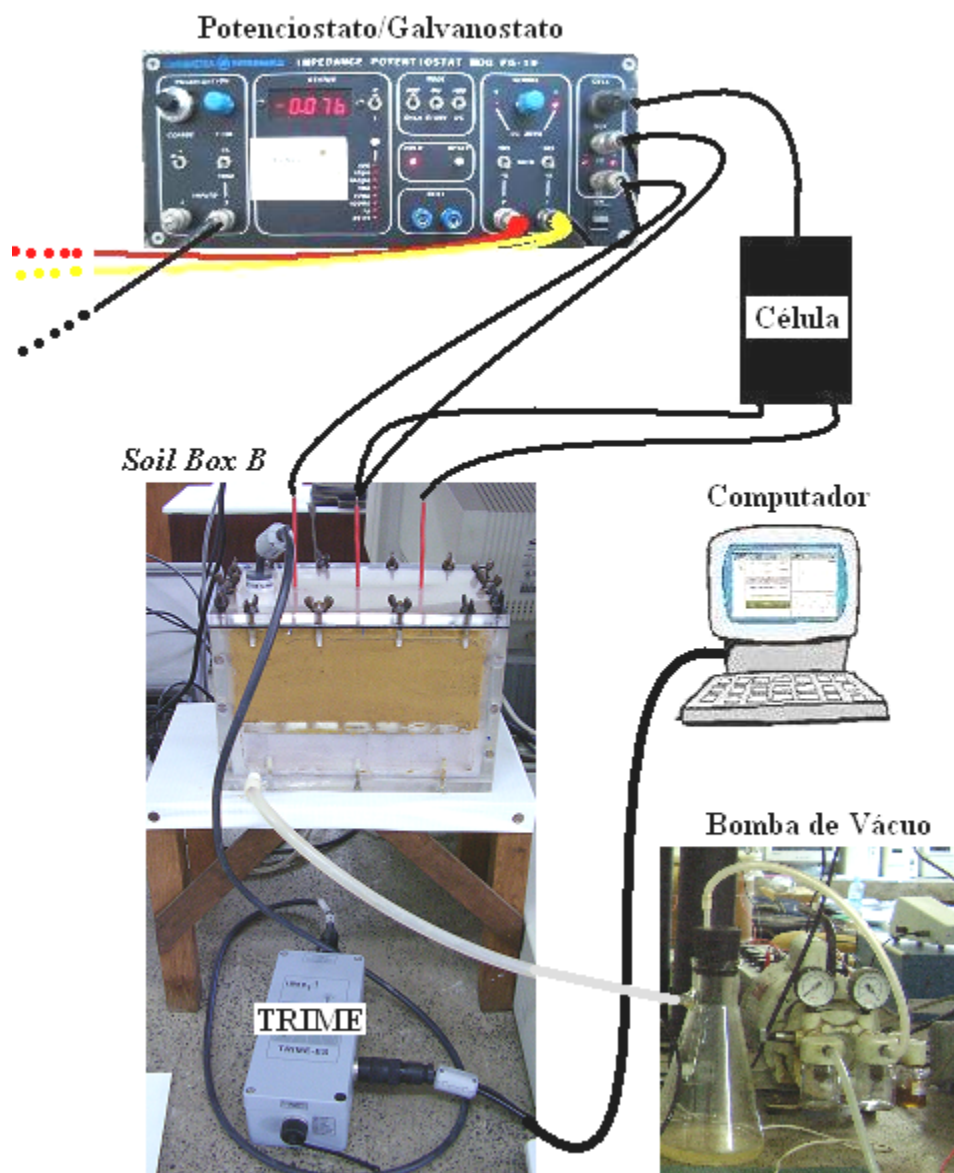


Figura 3.16: Funcionamento da bomba de vácuo, no esquema 5, e da leitura da umidade do solo pontual pelo TRIME – ES.

### III. 6 – ENSAIOS GALVANOSTÁTICOS

Nas medidas de resistência do solo utilizou-se como contêineres das amostras do meio as *soil box* A e B e nos ensaios de galvanostáticos o esquema 1. As medidas de resistência foram realizadas pelo multímetro digital *Agilent 34401A 6½*, entre o eletrodo de referência (REF) e o eletrodo de trabalho (WE). Os ensaios galvanostáticos foram realizados pelo Potenciostato, que imprimiu uma corrente entre o WE e o CE, ambos de aço-carbono e com a mesma geometria, e o registro do potencial catódico foi realizado entre o REF e o WE. Essas medidas foram realizadas para identificar os

parâmetros de queda ôhmica para cada solo saturado em água destilada. Foram impostas correntes da ordem de micro *Ampere* na seqüência de 500, 400, 300, 200, 100, 80, 50 e 20 $\mu$ A, sendo registrados em *Volt* (V) e micro *Ampere* ( $\mu$ A) as respostas dos sinais gerados pela polarização galvanostática. Os canais dos sinais de corrente (Ch1) e de potencial catódico (Ch2) foram registrados digitalmente após conversão por uma placa A/D e gerenciada pelo *software AqDados* versão 5.06.

### **III. 7 – ENSAIO DE POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Foram realizadas medidas de polarização potenciostática catódica e anódica somente para os extratos aquosos dos solos utilizando o esquema 3, e as células eletroquímicas A e B. Estas curvas demonstram o comportamento eletroquímico do aço-carbono AISI 1020 para cada extrato, obtidas com velocidade de varredura de 0,333mV/s e condições de aeração natural. Algumas das curvas de polarização também foram realizadas com o esquema 4, nas mesmas configurações do esquema 3.

Nas curvas anódicas e catódicas A, os eletrodos de trabalho foram mantidos nas soluções por um período entre 3 e 4h para estabilização. As curvas B, B1 e B2 e foram obtidas após todos os ensaios de impedância e ruído eletroquímico, realizados na célula eletroquímica A (3 CPs idênticos), num período de aproximadamente 160h de imersão no extrato.

Utilizou-se também o resistivímetro da *Cole Parmer Instrument Co.* para executar medidas nos cinco diferentes eletrólitos.

### **III. 8 – ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados utilizando-se o esquema 2, 3 e 4 com todas as células eletroquímicas de vidro e *soil boxes*, com duas concepções de instrumentação baseadas em Equipamentos Modulares e Equipamentos Integrados.

## 1. Sistema com Equipamentos Modulares

Nas medidas com equipamentos modulares existe um maior controle do processo de medidas, pois é possível verificar toda a configuração das condições de medida passo a passo. Os ensaios do esquema 2, sem a *soil box* B, seguem o seguinte procedimento:

- I. Estabilização do potencial de corrosão entre os eletrodos WE e REF;
- II. Configuração do conjunto de dispositivos
  - a. Verificar conexões e cabeamento;
  - b. Configurar o Potenciostato com fundo de escala  $10\mu\text{A}$ ;
  - c. Eliminar a componente DC do sistema através do Potenciostato;
  - d. Verificar se há variações da componente DC no Osciloscópio e ajustar, caso necessário;
  - e. Ajustar o filtro passa - baixa para 25kHz;
  - f. Iniciar comunicação do computador com o analisador de espectro através da placa GPIB e *software HpVEE*;
  - g. Configurar o programa desenvolvido para adquirir os dados do ensaio com o *software HpVEE*, gerenciador do analisador de espectro (ver Anexo I);
- III. Executar o ensaio via *software HpVEE*;
- IV. Configurar os dados adquiridos durante o ensaio;
- V. Realizar ensaios com intervalos de aproximadamente 24h.

No ensaio do esquema 2 com a *soil box* B, a umidade do solo foi o fator a ser controlado para a realização de cada medida. Para tal, o esquema 5 foi utilizado nas medidas contínuas de umidade pontual do solo, por meio de reflectometria no domínio do tempo. Os ensaios de impedância foram realizados com o solo saturado em água destilada e as mediadas subseqüentes foram feitas após a utilização da bomba de vácuo para extração de água no solo e os registros de umidade. Como a bomba de vácuo apenas retirava o excesso de água da *soil box* B, foi necessário utilizar uma estufa a  $55^{\circ}\text{C}$  durante uma média de 15h por solo e por ensaio.

## 2. Sistema de Equipamentos Integrados

Nesse sistema, todas as células com três eletrodos e a *soil box A* foram conectadas diretamente ao sistema integrados de medidas que, neste caso, correspondem aos esquemas 3 e 4.

Para cada equipamento integrado existe uma configuração baseada nos manuais de operação. Entretanto, as medidas nos sistemas em questão foram padronizadas, no que diz respeito à excitação senoidal de 10mV e com banda de frequência entre 16mHz a 1kHz, como nos sistemas com equipamentos modulares.

### III. 9 – ENSAIOS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

As medidas de densidade espectrais de potência (DSP) foram realizadas nos solos estudados e em seus respectivos extratos aquosos, sendo normalmente posteriores às medidas de impedância eletroquímica, seguindo o mesmo procedimento adotado para os esquemas 2 e 5, com algumas ressalvas:

- I. Na configuração do sistema de medidas, o programa desenvolvido para adquirir os dados do ensaio com o *software HpVEE*, gerenciador do analisador de espectro, seguia diferentes padrões;
- II. Foram realizadas varreduras com diferentes bandas de aquisição (0 – 25,6kHz e 0 – 1,5Hz);

## IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo IV apresenta os resultados e discussões dos ensaios descritos no capítulo III. Essas informações serão apresentadas na seguinte ordem:

1. Ensaio Galvanostáticos;
2. Curvas de Polarização Potenciostáticas;
3. Ensaio de Impedância Eletroquímica
4. Ensaio de Ruído Eletroquímico.

### IV.1 – ENSAIOS GALVANOSTÁTICOS

Através dos recursos disponibilizados pelo *software* Microsoft® Excel 2000 (9.0.2812), calculou-se as estatísticas (projeção linear) utilizando o método de “mínimos quadrados” para traçar uma linha reta na curvas do ensaio galvanostático ( $E_{ON} - E_{OFF}$ ) com o ajuste mais próximo dos dados, e retornar uma matriz que descreve a linha. Pelo fato dessa função retornar uma matriz de valores lineares, ela deve ser inserida como uma fórmula matricial. A equação para a linha que possibilitou avaliar os resultados por meio da inclinação gerada pelas linhas é dada por

$$y = mx + b \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde o valor de  $y$  dependente é uma função dos valores de  $x$  independentes. Os valores de  $m$  são coeficientes que correspondem a cada valor de  $x$ , e  $b$  é um valor constante. Observe que  $y$ ,  $x$  e  $m$  podem ser vetores. A matriz retornada pela projeção linear também pode retornar dados estatísticos de regressão adicionais.

A precisão da linha calculada dependerá do grau de dispersão dos seus dados. Quanto mais lineares forem os dados, mais preciso será o modelo utilizado pelo *software*. Quando existir apenas uma variável independente, os cálculos para  $m$  e  $b$  serão baseados nas fórmulas a seguir:

$$m = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2} \quad (\text{Eq. 4.2})$$



$$b = \frac{(\sum y)(\sum (x^2)) - (\sum x)(\sum xy)}{n(\sum (x^2)) - (\sum x)^2} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Os resultados obtidos nesse ensaio para os solos estudados estão registrados nas tabelas e figuras a seguir:

Tabela 4.1: Medidas de potencial *on-off* do solo S1 saturado em água destilada.

Solo S1 – Saturado em água destilada			
I (μA)	Eon (V)	ΔEoff (V)	Eon - ΔEoff (V)
500	-7,825	-0,920	-6,905
400	-6,375	-0,928	-5,447
300	-4,790	-0,503	-4,287
200	-3,191	-0,422	-2,769
100	-1,594	-0,200	-1,394
80	-1,245	-0,188	-1,057
50	-0,762	-0,083	-0,679
20	-0,459	-0,049	-0,410

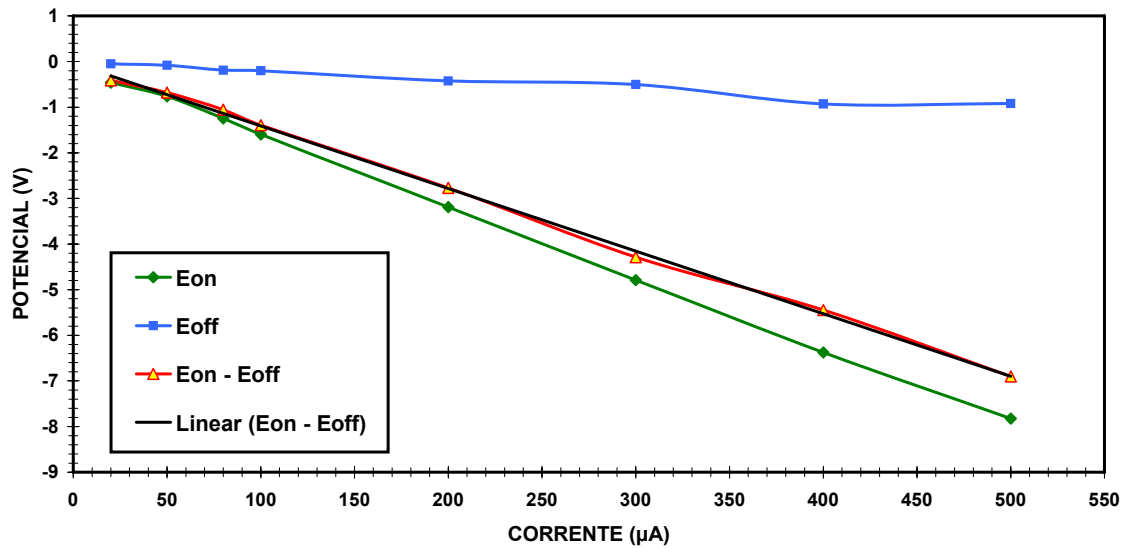


Figura 4.1: Representação gráfica dos resultados de queda ôhmica no solo S1.

Tabela 4.2: Medidas de potencial *on-off* do solo S2 saturado em água destilada.

Solo S2 – Saturado em água destilada			
I ( $\mu\text{A}$ )	$E_{on}$ (V)	$\Delta E_{off}$ (V)	$E_{on} - \Delta E_{off}$ (V)
500	-2,964	-0,271	-2,693
400	-2,412	-0,229	-2,183
300	-1,821	-0,178	-1,643
200	-1,235	-0,142	-1,093
100	-0,627	-0,073	-0,554
80	-0,510	-0,071	-0,439
50	-0,317	-0,074	-0,243
20	-0,122	-0,012	-0,110

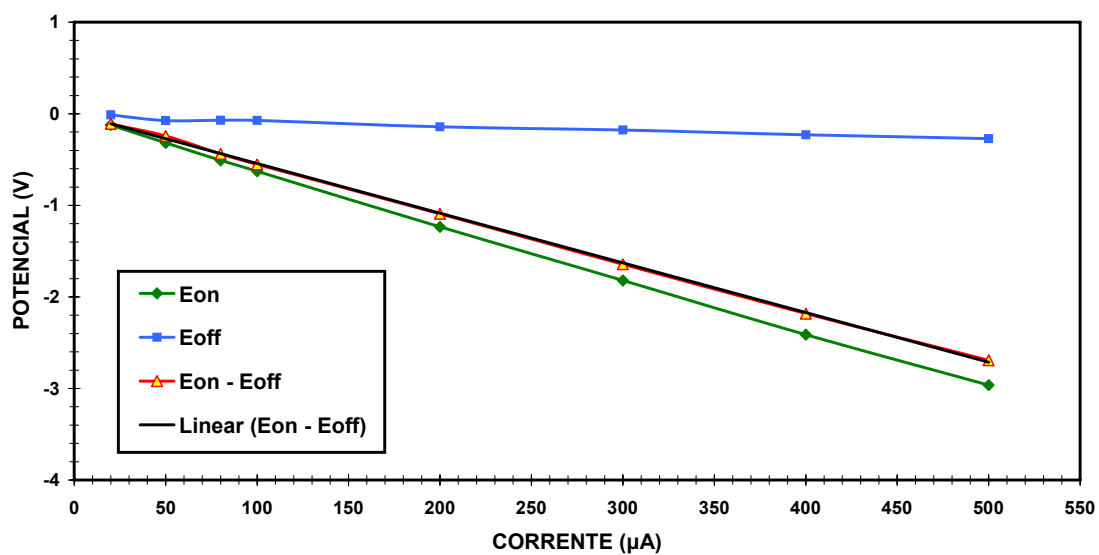


Figura 4.2: Representação gráfica dos resultados de queda ôhmica no solo S2.

Tabela 4.3: Medidas de potencial *on-off* do solo S3 saturado em água destilada.

Solo S3 – Saturado em água destilada			
I ( $\mu\text{A}$ )	Eon (V)	$\Delta\text{Eoff}$ (V)	Eon - $\Delta\text{Eoff}$ (V)
500	-3,057	-0,293	-2,764
400	-2,500	-0,249	-2,251
300	-1,904	-0,266	-1,638
200	-1,292	-0,195	-1,097
100	-0,647	-0,107	-0,54
80	-0,530	-0,083	-0,447
50	-0,340	-0,054	-0,286
20	-0,129	-0,024	-0,105

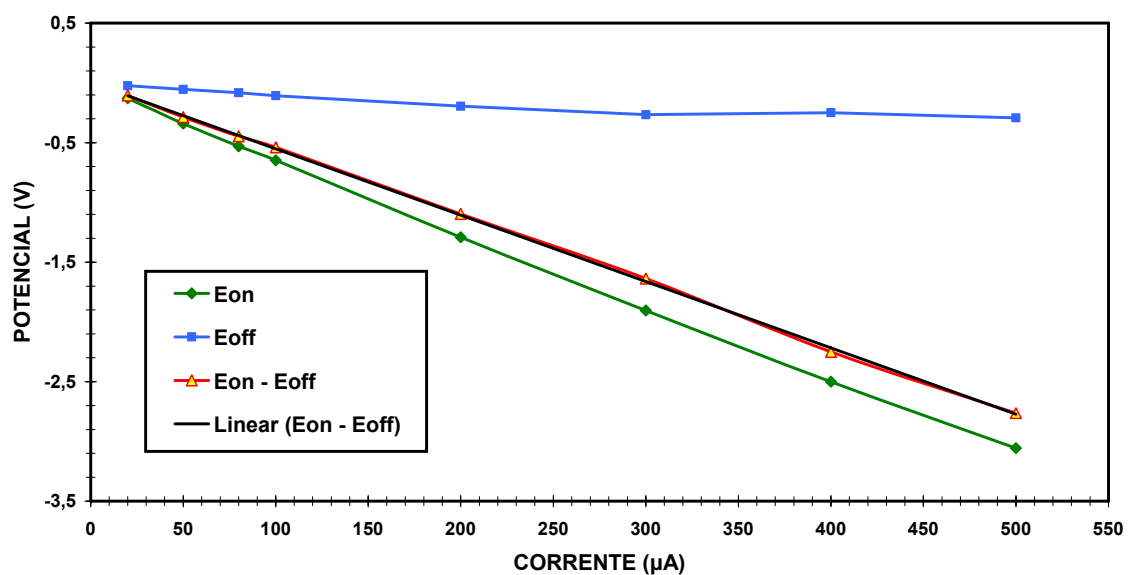


Figura 4.3: Representação gráfica dos resultados de queda ôhmica no solo S3.

Tabela 4.4: Medidas de potencial *on-off* do solo S4 saturado em água destilada.

Solo S4 – Saturado em água destilada			
I ( $\mu\text{A}$ )	$E_{on}$ (V)	$\Delta E_{off}$ (V)	$E_{on} - \Delta E_{off}$ (V)
500	-2,090	-0,217	-1,873
400	-1,702	-0,225	-1,477
300	-1,313	-0,232	-1,081
200	-0,913	-0,210	-0,703
100	-0,466	-0,103	-0,363
80	-0,370	-0,073	-0,297
50	-0,227	-0,044	-0,183
20	-0,088	-0,017	-0,071

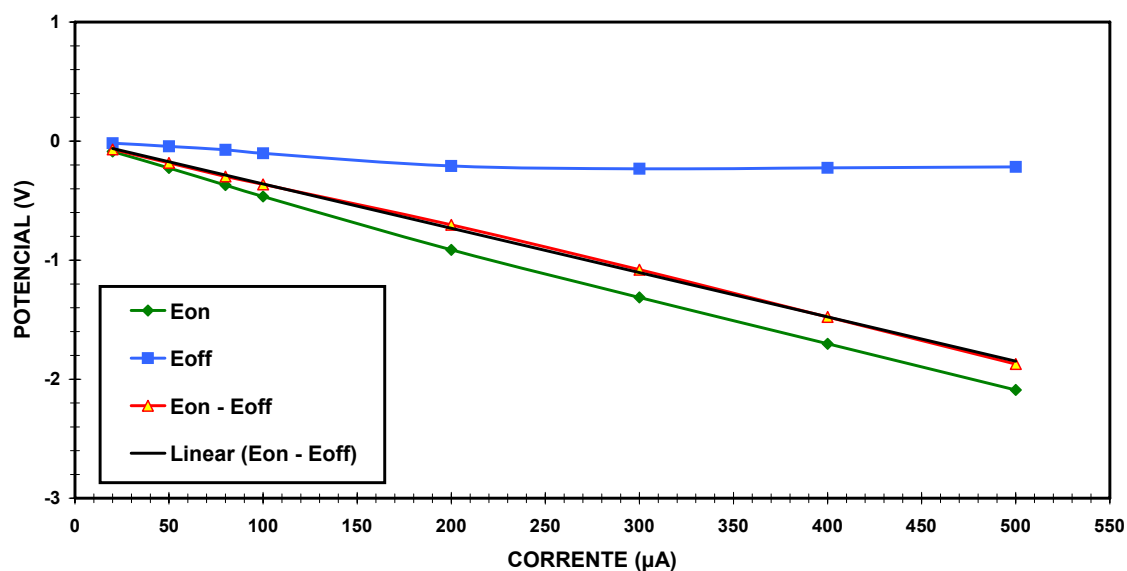


Figura 4.4: Representação gráfica dos resultados de queda ôhmica no solo S4.

Tabela 4.5: Medidas de potencial *on-off* do solo S5 saturado em água destilada.

Solo S5 – Saturado em água destilada			
I ( $\mu\text{A}$ )	$E_{on}$ (V)	$\Delta E_{off}$ (V)	$E_{on} - \Delta E_{off}$ (V)
500	-3,670	-0,432	-3,238
400	-2,974	-0,430	-2,544
300	-2,251	-0,317	-1,934
200	-1,531	-0,230	-1,301
100	-0,776	-0,130	-0,646
80	-0,627	-0,083	-0,544
50	-0,388	-0,081	-0,307
20	-0,168	-0,039	-0,207

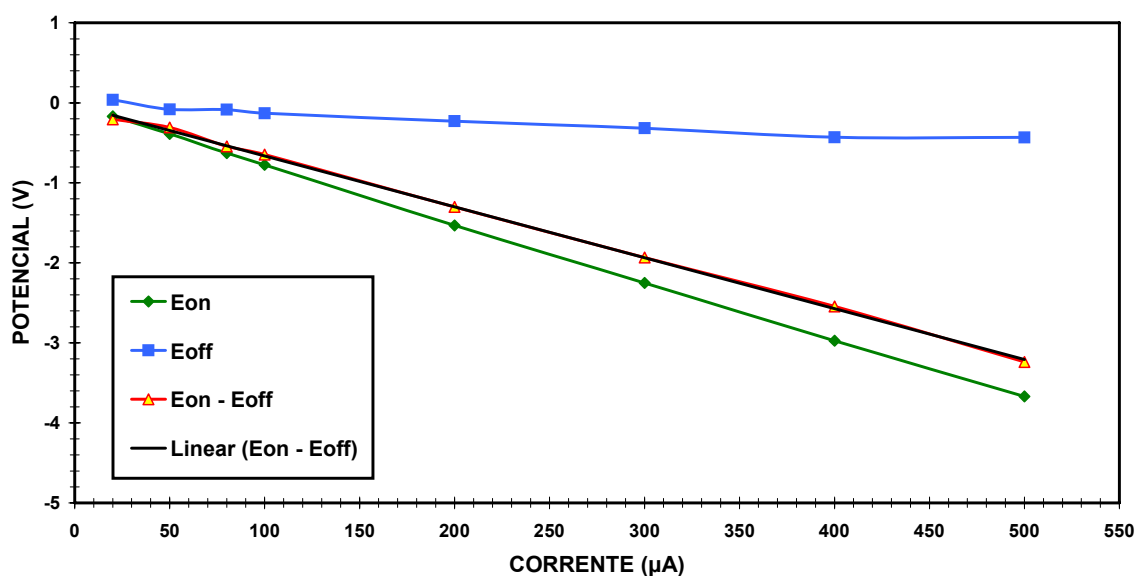


Figura 4.5: Representação gráfica dos resultados de queda ôhmica no solo S5.

Retomando os conceitos sobre queda ôhmica mencionados nesse trabalho, as correntes aplicadas entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho virtual foram registradas no canal 1 da placa A/D, sendo que o potencial *on* e *off* entre pelo eletrodo de referência (virtual) e o eletrodo de trabalho forma registrados no canal 2 pela mesma placa, durante os ensaios galvanostáticos. Dessa forma, analisou-se o comportamento da intensidade de corrente imposta no aço e do potencial registrado, para cinco solos com diferentes características corrosivas.

Os resultados contidos nas tabelas 4.1 a 4.5 comprovam que a intensidade de polarização catódica aumenta na medida em que se aumenta o valor da corrente. Com o aumento da polarização catódica, as reações de oxidação são atenuadas e conseqüentemente a velocidade de corrosão é reduzida, ou a corrosão é suprimida caso o potencial atinja o domínio de imunidade.

O método de “mínimos quadrados” disponibilizado pelo *software* Microsoft® Excel 2000 também foi utilizado para calcular, a partir dos ensaios galvanostáticos, os valores de resistência ôhmica 1 ( $R_{\Omega 1}$ ) na interface metal/solo e resistência ôhmica 2 ( $R_{\Omega 2}$ ), que seria a própria queda ôhmica gerada pelo solo. Os resultados de  $R_{\Omega 1}$  e  $R_{\Omega 2}$  foram calculados por meio da inclinação das curvas  $\Delta E_{off}$  vs. I e das curvas  $(\Delta E_{on} - \Delta E_{off})$  vs. I, respectivamente, como mostra a tabela 4.6.

A classificação em ordem de agressividade corrosiva do solo utilizada para as propriedade e resultados obtidos nos experimentos realizados nessa pesquisa será indicada por meio de uma numeração entre parênteses, que varia de 1 a 5, sendo 1, o mais agressivo e 5 o menos, por exemplo (#2), e será localizada juntamente com os resultados tabelados.

Tabela 4.6: Resultados de resistência ôhmica 1 e 2 ( $R_{\Omega 1}$  e  $R_{\Omega 2}$ ), utilizando o método estatístico dos mínimos quadrados para gerar os valores, obtidos através dos ensaios galvanostáticos de queda ôhmica.

Solos	$R_{\Omega 1}$ ( $\Omega$ )	$R_{\Omega 2}$ ( $\Omega$ )
27	1952 (#5)	13719 (#5)
48+300	499 (#2)	5427 (#2)
52+800	563 (#3)	5556 (#3)
55	446 (#1)	3724 (#1)
60+800	954 (#4)	6363 (#4)

A tabela 4.7 apresenta, adicionalmente, os valores de resistência dos solos saturados em água destilada medida entre os terminais WE e REF da *soil box* A, utilizando o multímetro digital *Agilent* 34401A. A tabela 4.7 mostra também os valores de resistividade obtidos *in situ* pelo Método de Wenner e dados cadastrados pelo Laboratório de Corrosão da COPPE/UFRJ referentes aos índices de Steinrath e Steinrath modificado (IS e ISM) e indicações qualitativas da agressividade dos solos avaliados nesse trabalho.

Tabela 4.7: Resultados das medidas de resistência do solo entre WE → REF (eletrodo de trabalho e de referência) pelo multímetro *Agilent* 34401A, resistências ôhmica 1 e 2, calculadas pelo método dos mínimos quadrados (ensaios galvanostáticos de queda ôhmica), resistividade de campo e os índices de Steinrath e Steinrath modificado (IS e ISM).

Solos	R <sub>solo</sub> (Ω) <i>Agilent</i>	R <sub>Ω1</sub> (Ω) <i>on/off</i>	R <sub>Ω2</sub> (Ω) <i>on/off</i>	IS	ISM	ρ <sub>solo</sub> (Ω*cm) <i>in situ</i>	Valores Qualitativos (IS e ISM)
S1	20520 (#5)	1952 (#5)	13719 (#5)	-5 (#2)	-5 (#2)	30.000 (#2)	Pouca Corrosão
S2	6810 (#2)	499 (#2)	5427 (#2)	-3 (#3)	-3 (#3)	57.000 (#4)	Pouca Corrosão
S3	7450 (#3)	563 (#3)	5556 (#3)	-3 (#3)	-3 (#3)	70.000 (#5)	Pouca Corrosão
S4	6420 (#1)	446 (#1)	3724 (#1)	-7 (#1)	-9 (#1)	10.000 (#1)	Corrosão Moderada
S5	8750 (#4)	954 (#4)	6363 (#4)	-5 (#2)	-5 (#2)	54.000 (#3)	Pouca Corrosão

Em função dos valores contidos na tabela 4.7, verifica-se a possibilidade de se classificar qualitativamente a corrosividade dos solos segundo as resistências dos mesmos, utilizando os dois métodos laboratoriais propostos. No entanto, os solos pouco corrosivos, segundo IS e ISM, diferem dos resultados laboratoriais provavelmente por encontrarem-se num mesmo grupo qualitativo de classificação. Observa-se que, qualitativamente, o solo S4 é considerado mais agressivo por todos os critérios, de

forma absolutamente coerente, incluindo-se os índices de Steinrath e Steinrath modificado. Os dois solos com pouca agressividade, segundo os IS e ISM (S1 e S5) e a resistividade *in situ*, registraram tendências opostas aos resultados laboratoriais. Os solos S2 e S3 seriam os menos agressivos segundo os índices e resistividades de campo, embora as informações de laboratório não indiquem.

Os dois métodos de laboratório, resistência pelo multímetro *Agilent* e ensaio galvanostático, apresentaram resultados rigorosamente equivalentes em termos de classificação. O solo S1 apresentou-se com o segundo mais agressivo segundo as medidas *in situ* de resistividade, porém, para ensaios laboratoriais, constatou-se ser o menos corrosivo. Quantitativamente, constata-se que a resistividade de campo dos solos S2 e S5, em comparação com a  $R_{\Omega 2}$  e a  $R_{R_{\text{solo}}}$  (métodos de bancada), exprime os valores mais próximos entre si.

A resistividade medida *in situ* dos solos S2 e S5 se mostra quase idêntica, sendo que nos cálculos de resistência ôhmica há uma diferença considerável nos valores obtidos. Isso se deve provavelmente aos fatores físico-químicos dos solos em campo, principalmente a presença de sais solúveis, que influenciariam nos resultados da corrosão na interface metal/solo em bancada.

Sugere-se que quanto mais baixo o valor da resistência de polarização eletroquímica ( $R_p$ ), mais alto será o fator corrosividade do aço. Assumindo-se que

$$R_p = \frac{\partial E}{\partial I} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

onde, mantendo-se constante o valor de corrente aplicada no sistema analisado pelo ensaio galvanostático, entende-se que o potencial eletroquímico é função da resistência que a interface aço/solo oferece para polarizar a estrutura, excluindo-se obviamente a componente de queda ôhmica. Dessa forma, pode-se fazer uma analogia do método convencional pela polarização de ativação ( $\pm 25\text{mV}$ ) em torno do potencial de corrosão e o método galvanostático apresentado nesse trabalho.



Na análise da queda ôhmica obtida por meio dos ensaios galvanostáticos, identifica-se que os potenciais catódicos são efetivamente alcançados. Esses valores são de grande importância para a avaliação da proteção catódica de uma estrutura enterrada. Como explicado no item II. 5.2.3 é necessário considerar nessa abordagem também o pH do solo, para analisá-lo em conjunto com os potenciais no diagrama E x pH (POURBAIX, 1963).

A norma de proteção catódica (ISO15589-1, 2003) requer que o potencial de uma estrutura, sob ação do solo como eletrólito, esteja polarizada com no mínimo -850mV<sub>Cu/CuSO4</sub> e no máximo -1200mV<sub>Cu/CuSO4</sub>, para se evitar os efeitos do hidrogênio. A tabela 4.8 mostra os valores de pH e  $E_{off}$ , calculados pelos ensaios galvanostáticos, e as correspondentes correntes aplicadas ao eletrodo de trabalho de área 6,25cm<sup>2</sup>, calculadas por interpolação de valores.

Tabela 4.8: Medidas de pH e  $\Delta E_{off}$  para cada aplicação de corrente (I) nos ensaios galvanostáticos, medidas do potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ), dados da variação de potencial ( $\Delta E$ ) entre o potencial de proteção (-850mV<sub>Cu/CuSO4</sub>) e o potencial de corrosão, e a corrente para aplicação para o eletrodo retangular de área igual a 6,25cm<sup>2</sup>.

Solo	pH	I (µA)					$E_{cor}$ (V <sub>Cu/CuSO4</sub> )	$\Delta E$ $E_{prot} - E_{cor}$ (V <sub>Cu/CuSO4</sub> )	I (µA)
		300	200	100	80	50			
		$\Delta E_{off}$ (V)							
S1	6,43	-0,503	-0,422	-0,200	<b>-0,188</b>	<b>-0,083</b>	-0,680	-0,170	67
S2	5,73	<b>-0,178</b>	<b>-0,142</b>	-0,073	-0,071	-0,074	-0,668	-0,162	256
S3	6,54	<b>-0,266</b>	<b>-0,195</b>	-0,107	-0,083	-0,054	-0,621	-0,224	325
S4	6,63	-0,232	<b>-0,210</b>	<b>-0,103</b>	-0,073	-0,044	-0,698	-0,152	146
S5	6,12	-0,317	<b>-0,230</b>	<b>-0,130</b>	-0,083	-0,081	-0,645	-0,205	175

O diagrama E vs. pH esquemático para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O (Figura 4.6) servirá de parâmetro para determinar a condições básicas para ocorrência do processo de corrosão nos diferentes solos.

Através dos resultados dos ensaios galvanostáticos foi possível calcular a densidade de corrente necessária para manter o aço adequadamente protegido, ou seja, dentro do domínio de imunidade do Fe, fora do domínio de estabilidade do íon Fe<sup>2+</sup>. A

variação do potencial ( $\Delta E$ ) indica o potencial (*off*) necessário para colocar a estrutura no potencial de proteção ( $-850\text{mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ ), e a corrente correspondente a ser aplicada. Dessa forma, pode-se analisar das condições de proteção e verificar o atendimento ou não do critério de proteção. Com os resultados calculados, verifica-se que as condições de proteção dependem, essencialmente, da sobretensão catódica necessária para efetivar proteção, que varia em função da resistência de polarização em cada tipo de solo. Por outro lado, correntes elevadas devem ser evitadas para que não se tenha redução excessiva de hidrogênio, favorecendo o empoamento e/ou descolamento de revestimentos protetores, ou até mesmo a fragilização do metal por microtrincas causadas pelo hidrogênio atômico absorvido pelo metal (BUENO, 2003).

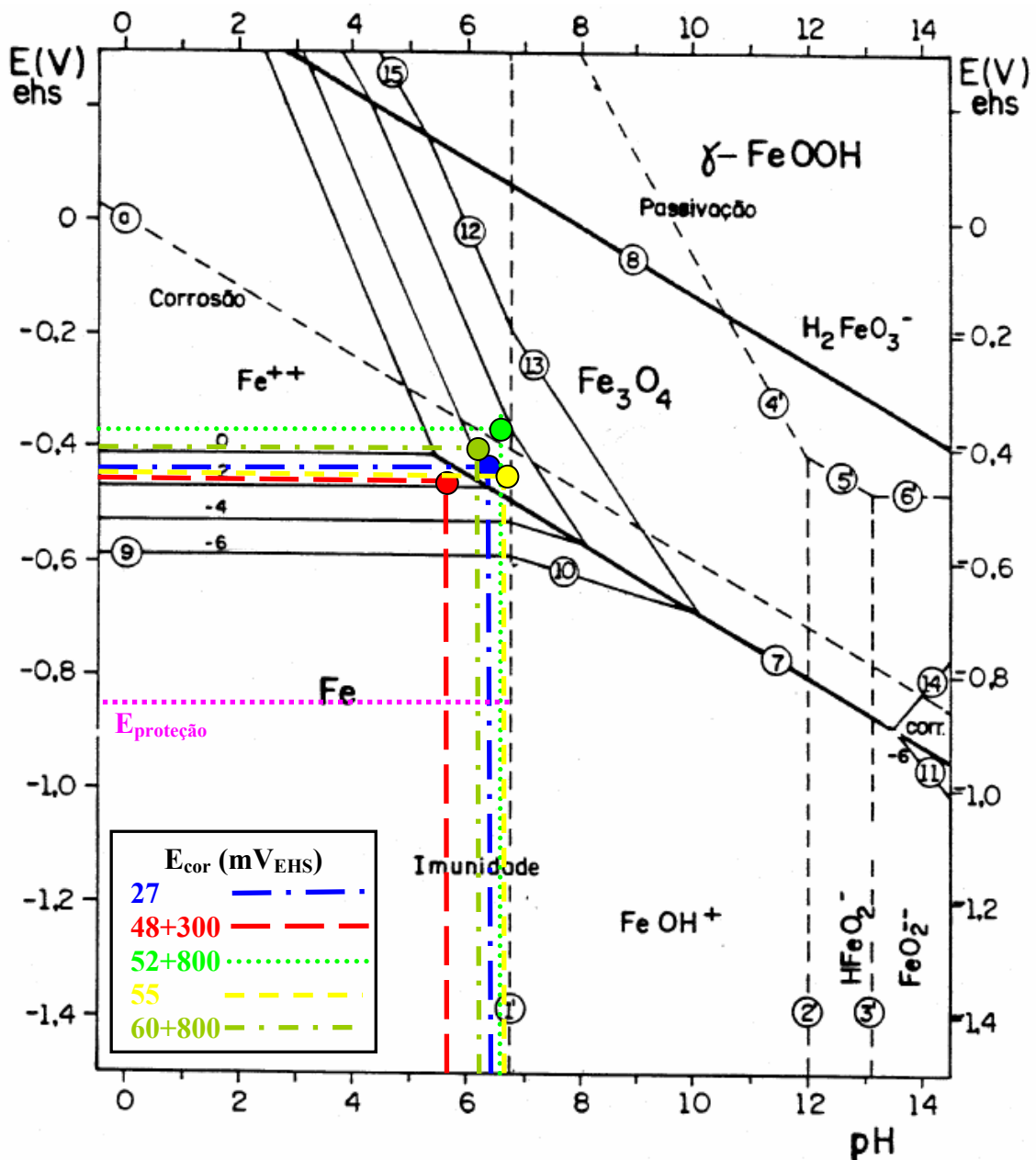


Figura 4.6: Diagrama E x pH esquemático do sistema Fe/H<sub>2</sub>O (POURBAIX, 1969), com os referidos potenciais de corrosão dos solos (mV<sub>EHS</sub>) e a marcação do potencial de proteção (-850mV<sub>Cu/CuSO<sub>4</sub></sub>).

A classificação qualitativa dos solos através dos dados coletados nos ensaios galvanostáticos propostos indica conformidade nos resultados indicados na tabela 4.7. Contudo, existem algumas divergências em relação ao grupo de solos pouco corrosivos com relação aos IS e ISM.

Na tabela 4.9, observamos que para cada tipo solo teremos uma resistência ôhmica,  $R_{\Omega 1}$  e  $R_{\Omega 2}$ , calculadas por meio da inclinação das curvas  $\Delta E_{off}$  vs. I e das curvas  $(\Delta E_{on} - \Delta E_{off})$  vs. I, respectivamente, e um potencial natural de corrosão correspondente, sendo que essa correlação com o potencial de proteção ( $-850\text{mV}_{\text{Cu/CuSO}_4}$ ) caracteriza a variação de potencial necessária para diferentes correntes aplicadas. Para que esse fenômeno se concretize, os ensaios galvanostáticos diferenciam-se dos demais experimentos pela capacidade de determinar a corrente necessária para colocar o material na região de proteção. Dessa forma, a análise dos parâmetros resistência ôhmica, variação do potencial de corrosão e corrente aplicada estão interligados e não devem ser analisados separadamente.

No solo S1, com pequeno valor de corrente ( $67 \mu\text{A}$ ) foi possível polarizar catodicamente o eletrodo em níveis aceitáveis de proteção. Para os demais solos, será necessário maior valor de corrente para que o eletrodo encontre-se no regime de imunidade.

O solo S4 necessitou do dobro de densidade de corrente em comparação com o solo S1 para manter o metal protegido, sendo que tiveram uma grande diferença entre as resistências ôhmicas dos solos.

Para o solo S2 calculou-se a segunda maior intensidade de corrente,  $256 \mu\text{A}$ , pelos ensaios galvanostáticos, mas, no entanto, caracterizou-se como o solo menos resistivos pelas técnicas de laboratório; segundo menor em relação à  $R_{\Omega 1}$  e; resistividade de campo duas vezes maior que o solo S1. Com isso, verifica-se que ao invés de necessitar do dobro de corrente elétrica para proteção catódica, calculou-se quatro vezes mais.

O solo S3 registrou a maior corrente ( $325\mu\text{A}$ ), com valores qualitativos e quantitativos próximos do solo S2. No entanto, nas medidas de resistividade de campo o solo S3 registrou o valor mais elevado dos solos.

O solo S5, mesmo tendo uma  $R_{\Omega 2}$  (*on/off*) com pouca diferença em relação aos solos S2 e S3, necessitou de  $120\mu\text{A}$  a menos de corrente para sair da região de equilíbrio dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

Tabela 4.9: Unificação dos resultados das medidas nos solos utilizando ensaios galvanostáticos (resistências ôhmicas), medidas de resistência com multímetro entre WE → REF (eletrodo de trabalho e de referência), resistividade de campo, índices de Steinrath e Steinrath modificado (IS e ISM) e corrente de proteção.

Solos	$R_{\text{solo}} (\Omega)$ <i>Agilent</i>	$R_{\Omega 1}$	$R_{\Omega 2}$	IS	ISM	$\rho_{\text{solo}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <i>in situ</i>	$\Delta E$ $E_{\text{cor}} - E_{\text{prot}}$ ( $V_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4}$ )	I $\mu\text{A}$
		$(\Omega) - \text{on/off}$						
27	20520 (#5)	1952 (#5)	13719 (#5)	-5 (#2)	-5 (#2)	30.000 (#2)	0,170	67
48+300	6810 (#2)	499 (#2)	5427 (#2)	-3 (#3)	-3 (#3)	57.000 (#4)	0,162	256
52+800	7450 (#3)	563 (#3)	5556 (#3)	-3 (#3)	-3 (#3)	70.000 (#5)	0,224	325
55	6420 (#1)	446 (#1)	3724 (#1)	-7 (#1)	-9 (#1)	10.000 (#1)	0,152	146
60+800	8750 (#4)	954 (#4)	6363 (#4)	-5 (#2)	-5 (#2)	54.000 (#3)	0,205	175

A possibilidade de avaliarmos a corrosividade dos solos por intermédio de métodos eletroquímicos utilizando o solo *in natura* como eletrólito é verificado na tabela 4.9, onde:

- Medidas com o multímetro *Agilent* e os cálculos para determinarmos a  $R_{\Omega 1}$  e  $R_{\Omega 2}$  dos ensaios de queda ôhmica são 100% compatíveis e diferem da classificação dos IS e ISM nos solos pouco corrosivos;
- As correntes de proteção catódica divulgam resultados que aprovam as medidas de resistividades dos solos *in situ*;
- As variações de potencial ( $\Delta E$ ), como sobretensões ao potencial de proteção, indicam pequena diferença numérica entre os potenciais, sendo não aconselhável a avaliação desse parâmetro como índice comparável de agressividade do solo.

## IV. 2 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS

As figuras de 4.7 a 4.11 mostram as curvas de polarização catódica e anódica, obtidas em meio naturalmente aerado, para o aço AISI 1020 em extratos aquosos dos solos estudados. As figuras também apresentam indicações dos potenciais de equilíbrio  $Fe/Fe^{2+}$  e hidrogênio para os pHs dos extratos, considerando  $P_{H_2} = 1\text{ atm}$ , representados na tabela 4.10.

Os potenciais médios de corrosão a circuito aberto são mostrados na tabela 4.10, e foram medidos para o aço 1020, em cada extrato, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS), cujo potencial é de  $-242\text{ mV}$  em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. As linhas vermelhas e as linhas azuis representam o potencial de corrosão nas curvas de polarização, juntamente com as marcações de potencial  $E_{OH}$  e  $E_{oFe}$ .

Em seguida serão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas, sem correção de queda ôhmica, ensaiadas em períodos de 3 a 4 horas de imersão (curvas A), e em períodos prolongados de aproximadamente 160h (curvas B):

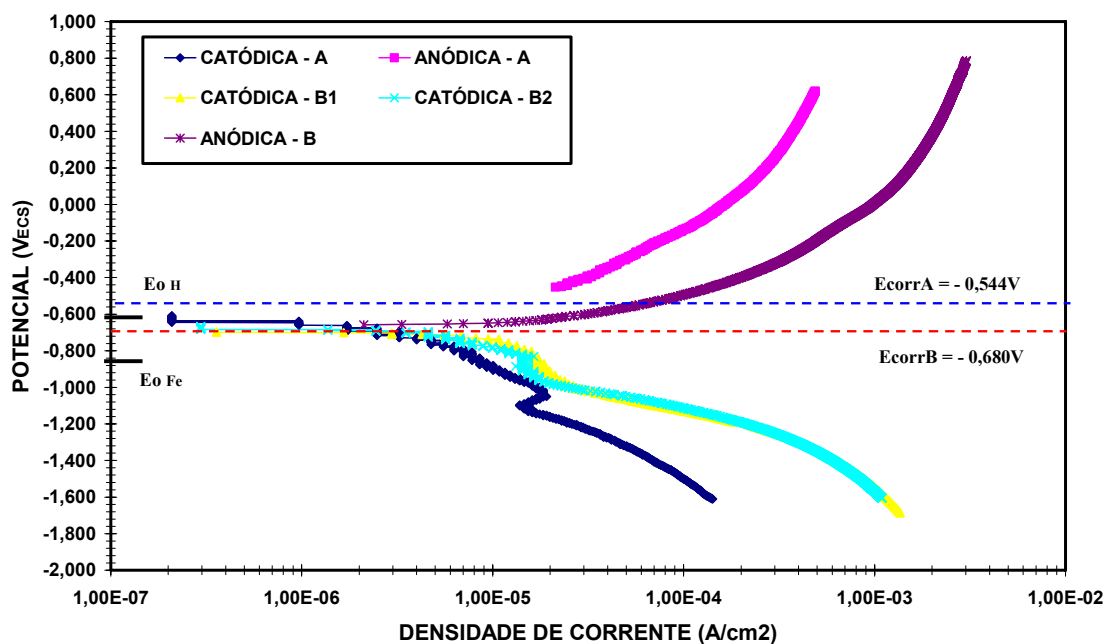


Figura 4.7: Curvas de polarização do aço no extrato aquoso do solo S1.

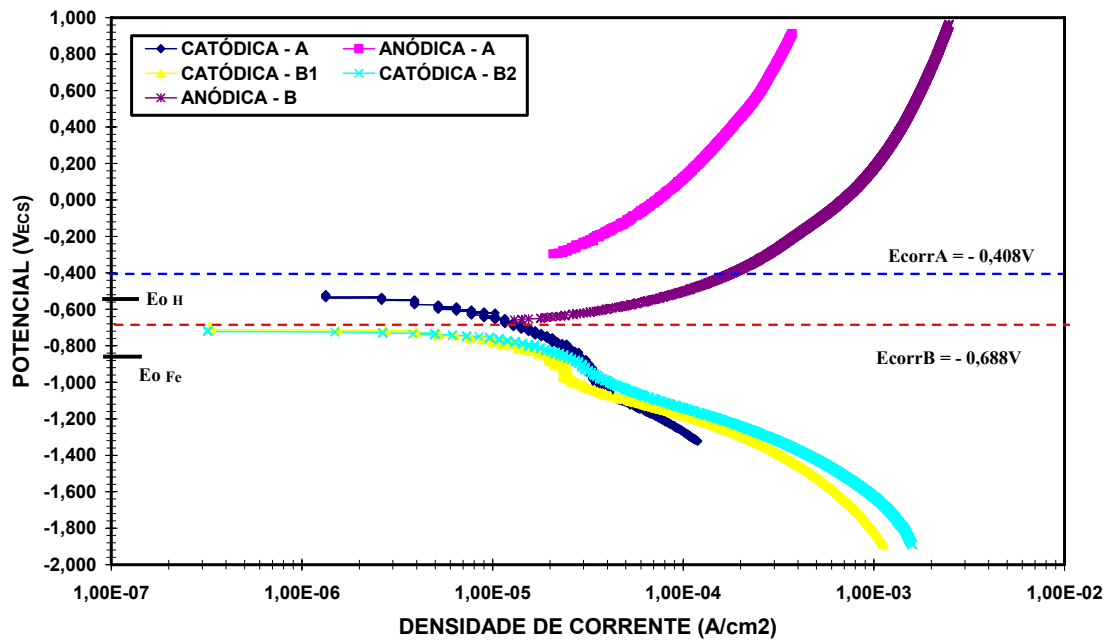


Figura 4.8: Curvas de polarização do aço no extrato aquoso do solo S2.

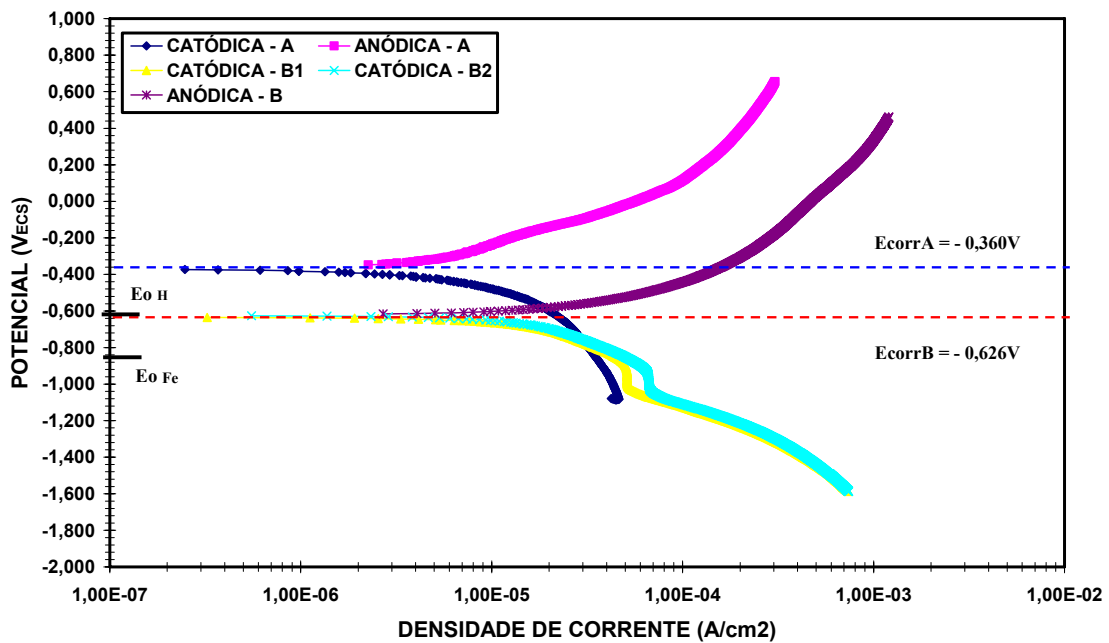


Figura 4.9: Curvas de polarização do aço no extrato aquoso do solo S3.

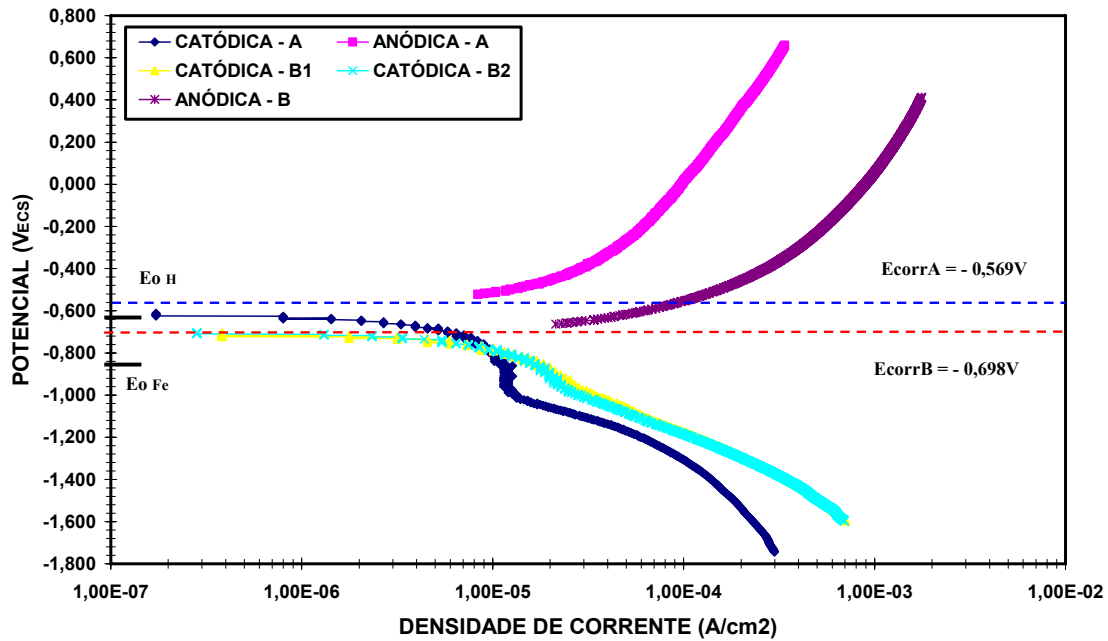


Figura 4.10: Curvas de polarização do aço no extrato aquoso do solo S4.

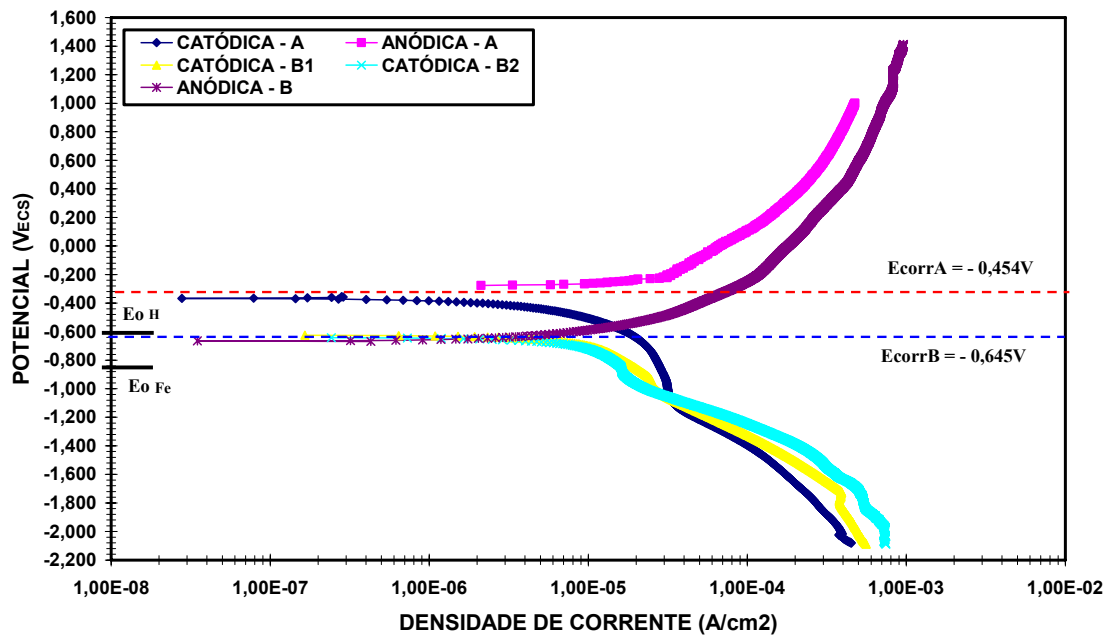


Figura 4.11: Curvas de polarização do aço no extrato aquoso do solo S5.

Como evidenciado nas curvas de polarização nos extratos dos solos, o aço AISI 1020 não apresentou domínio de passivação numa faixa de aproximadamente  $1000mV_{ECS}$  de polarização anódica, constatando dissolução ativa em todos os meios. Verifica-se também que o formato das curvas anódicas praticamente se superpõe, ao passo que nas curvas catódicas B existe um decaimento por volta de  $-950mV_{ECS}$ ,



indicando estabilização da corrente e o fenômeno de redução do oxigênio gasoso em água. Em seguida, na maioria dos casos, as curvas catódicas A e B se sobrepõem, iniciando a redução dos íons  $H^+$  em hidrogênio. O mesmo fenômeno ocorre com as curvas catódicas A, mas com o decaimento de potencial um pouco abaixo de  $-950mV_{ECS}$ . Não obtivemos valores elevados de corrente nas curvas catódicas naturalmente aeradas, revelando pequena atividade nas reações de redução de oxigênio e de hidrogênio, em oposição aos altos valores de corrente obtidos por BUENO, 2003, em alguns dos extratos estudados.

Não foram utilizados aços específicos para a construção de dutos, como os pertencentes à classe API 5L (API5L, 2000). Em razão das características relativas à corrosão dos aços API 5L serem similares às dos aços ao carbono (BUENO, 2003), optou-se por estudar a influência da agressividade do solo sobre um aço AISI 1020 (alta usinabilidade). Dessa forma, as características agressivas dos cinco diferentes meios para o aço 1020 resultaram num efeito muito parecido, do ponto de vista exclusivo da corrosão.

As figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 mostram boa reprodutibilidade dos resultados, conforme também afirma (BUENO, 2003) sobre alguns de seus resultados, havendo uma pequena dispersão com relação aos potenciais de corrosão, além de expressiva variação nas densidades de corrente.

As curvas de polarização naturalmente aeradas B apresentaram um potencial de corrosão abaixo da linha de equilíbrio  $H/H^+$ , sendo assim, espontânea as reações de redução do hidrogênio, o que não ocorre com as curvas A, como mostrados na tabela 4.10, e analisados pelo diagrama de equilíbrio eletroquímico E vs. pH, para o sistema  $Fe/H_2O$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (POURBAIX, 1964). Os potenciais de corrosão para as curvas A se encontram na região correspondente ao domínio de corrosão, tendo-se como referência à solubilidade do íon  $Fe^{2+}$ . As curvas B encontram-se também no domínio de corrosão com provável solubilidade do íon  $Fe^{2+}$  na concentração de  $10^{-6}\text{ g/l}$ , possivelmente, em função do tempo prolongado de imersão.

Tabela 4.10: Potenciais de corrosão do aço 1020, de equilíbrio H/H<sup>+</sup> e Fe/Fe<sup>2+</sup>, para o pH dos extratos aquosos dos solos na condição naturalmente aerada.

Extrato	pH	E <sub>cor</sub> (V <sub>ECS</sub> )		E <sub>o</sub> H/H <sup>+</sup> (V <sub>ECS</sub> )	ΔE <sub>H</sub> (V <sub>ECS</sub> ) E <sub>corr</sub> - E <sub>H/H<sup>+</sup></sub>		E <sub>o</sub> Fe/Fe <sup>2+</sup> (V <sub>ECS</sub> )	ΔE <sub>Fe</sub> (V <sub>ECS</sub> ) E <sub>corr</sub> - E <sub>Fe/Fe<sup>2+</sup></sub>	
		A	B		A	B		A	B
<b>S1</b>	6,43	-0,544	-0,680	-0,622	+0,078	-0,058 (#3)	-0,858	+0,314 (#4)	+0,178 (#3)
<b>S2</b>	5,73	-0,408	-0,688	-0,581	+0,163	-0,107 (#1)		+0,450 (#2)	+0,170 (#4)
<b>S3</b>	6,54	-0,360	-0,626	-0,629	+0,269	-0,003 (#5)		+0,498 (#1)	+0,232 (#1)
<b>S4</b>	6,63	-0,569	-0,698	-0,634	+0,065	-0,064 (#2)		+0,289 (#5)	+0,160 (#5)
<b>S5</b>	6,12	-0,454	-0,645	-0,604	+0,150	-0,041 (#4)		+0,404 (#3)	+0,213 (#2)

Todos os extratos apresentaram pH aproximado, sendo que em relação ao potencial de equilíbrio H/H<sup>+</sup> para as curvas A se constatou uma diferença positiva em relação ao potencial de corrosão para todos os extratos, enquanto que para as curvas B houve o registro de uma diferença negativa. Nestas condições, a reação de redução do hidrogênio torna-se, em consequência, termodinamicamente espontânea para as curvas B, no sentido crescente para os extratos: **S2** > **S4** > **S1** > **S5** > **S3**. As diferenças nos tempos de imersão das curvas resultaram numa queda no potencial de corrosão das curvas A para as curvas B, sendo que os potenciais de corrosão B ficaram abaixo do potencial de equilíbrio H/H<sup>+</sup>, indicando reação de redução do hidrogênio termodinamicamente espontânea.

Os potenciais de corrosão para todos os extratos aquosos ensaiados na condição naturalmente aerado apresentaram uma diferença, entre si, mais homogênea para as curvas B, com média em relação ao potencial de equilíbrio Fe/Fe<sup>2+</sup> de +191mV. Para este caso o critério de proteção catódica se mostraria eficaz, impondo ao metal um potencial de aproximadamente 400mV abaixo do potencial de corrosão, onde material estará no domínio de imunidade. Nas curvas A, os potenciais assumem valores menos

homogêneos e podem ser classificados em ordem crescente de potencial ( $S4 > S1 > S5 > S2 > S3$ ), sendo que, nas curvas A e B, o metal no extrato S4 requisitaria menor imposição de potencial para estar na região de imunidade.

Como forma de analisar os resultados de sobretensão das curvas anódicas na inclinação inicial da curva, a tabela 4.11 exprime os valores de resistência de polarização, calculados no potencial de corrosão.

Tabela 4.11: Comparações qualitativas dos resultados dos valores de resistência ôhmica 1 do solo, obtido através dos ensaios galvanostáticos (*on/off*), e do extrato para as curvas anódica A e B, pelo método dos mínimos quadrados.

Extrato	pH	$R_{\Omega 1} (\Omega) - on/off$	$R_{p_{extrato}} (\Omega/cm^2) - E_{cor}$	
			A	B
S1	6,43	1952 (#5)	1197 (#1)	1632 (#3)
S2	5,73	499 (#2)	1538 (#2)	1731 (#4)
S3	6,54	563 (#3)	8936 (#5)	1478 (#2)
S4	6,63	446 (#1)	5429 (#4)	1347 (#1)
S5	6,12	954 (#4)	2166 (#3)	9044 (#5)

Conforme resultados obtidos com ensaios galvanostáticos de queda ôhmica no solo, a classificação (“# número”), segundo sugerido nesse trabalho, das  $R_p$  no extrato indica a necessidade de um tempo de imersão prolongado dos eletrodos de trabalho no meio para melhor estabilização do potencial de corrosão. No entanto, analisamos os resultados das curvas A e B para fundamentar a argumentação sobre o tempo de imersão. Dessa forma, podemos garantir que as curvas B apresentam maior estabilidade qualitativa na classificação dos solos, sendo esse método da análise de sobretensão viável na avaliação eletroquímica do meio, onde o extrato S4 tem características mais agressivas ao metal seguidas do solo S3, S1, S2 e S5.

A tabela 4.12 abaixo mostra os valores de densidade de corrente do aço nos extratos das curvas de polarização anódicas B, naturalmente aeradas, para os valores de sobretensão de 50, 100 e 200mV acima do potencial de corrosão, extraídos da figura 4.7 a 4.11.

Tabela 4.12: Valores de densidade de corrente para cada sobre tensão aplicada nas curvas de polarização anódica B.

Extrato	I (A/cm <sup>2</sup> ) *10 <sup>-5</sup> – Curva Anódica B		
	50mV	100mV	200mV
S1	2,6624 (#4)	5,3585 (#4)	13,4467 (#2)
S2	3,60631 (#2)	6,2754 (#2)	13,3121 (#3)
S3	2,71909 (#3)	5,41406 (#3)	11,8131 (#4)
S4	5,41267 (#1)	9,15361 (#1)	19,2853 (#1)
S5	0,567 (#5)	1,370 (#5)	3,481 (#5)

Como se percebe nos valores de densidade de corrente da tabela 4.12, a qualificação crescente dos extratos segundo intensidade da corrente segue a seqüência de extratos: S4 > S2 > S3 > S1 > S5. Observa-se uma relativa homogeneidade de resultados qualitativos entre as três condições de polarização, exceto nos valores obtidos na sobretensão de 200mV, podendo-se definir a sobretensão de 100mV como padrão para análise por essa metodologia, para fins de comparação com os demais ensaios.

A disposição dos extratos dos solos segundo sua resistividade eletroquímica, também foi medida com um condutivímetro, registrando valores para comparação com os demais experimentos, incluídos na tabela 4.13.

Tabela 4.13: Medida de resistividade dos extratos dos solos medida com resistivímetro *Cole Parmer* modelo 19600.

<b>Extrato</b>	<b><math>\rho_{\text{extrato}} (\Omega \cdot \text{cm})</math></b>
<b>S1</b>	380 <b>(#1)</b>
<b>S2</b>	750 <b>(#4)</b>
<b>S3</b>	620 <b>(#3)</b>
<b>S4</b>	800 <b>(#5)</b>
<b>S5</b>	500 <b>(#2)</b>

Em função dos valores obtidos segundo critérios contidos nas tabelas 4.11 a 4.13, verifica-se a possibilidade de avaliar a aplicabilidade de alguns dos resultados obtidos das curvas de polarização, para classificar a corrosividade dos solos a partir de seus extratos. A tabela 4.14 esquematiza a relação entre esses valores e os índices de corrosividade de Steinrath (IS) e de Steinrath modificado (ISM).

Tabela 4.14: Índices de Steinrath e Steinrath Modificado dos solos ensaiados, comparados com dados de resistência de polarização do extrato no potencial de corrosão das curvas anódicas B, densidade de corrente de sobre tensão (100mV) e resistividade do extrato.

Extrato		S1	S2	S3	S4	S5
Índice de Steinrath		-5 (#2)	-3 (#3)	-3 (#3)	-7 (#1)	-5 (#2)
Índice de Steinrath Modificado		-5 (#2)	-3 (#3)	-3 (#3)	-9 (#1)	-5 (#2)
$R_{p\text{extrato}}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ ) Curva Anódica B	$E_{\text{corr}}$	1632 (#3)	1731 (#4)	1478 (#2)	1347 (#1)	9044 (#5)
$I$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) $\cdot 10^{-5}$ Curva Anódica B	100mV	5,3585 (#4)	6,2754 (#2)	5,41406 (#3)	9,15361 (#1)	1,370 (#5)
$\rho_{\text{extrato}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )		380 (#1)	750 (#4)	620 (#3)	800 (#5)	500 (#2)

A avaliação da corrosividade dos solos pelos diferentes métodos, com resultados indicados na tabela 4.14, indica coerência entre os métodos de ensaios em extrato aquoso do solo para solos com corrosão moderada (S4) e pouca reprodutibilidade entre os solos pouco corrosivos.

A determinação da resistência de polarização no potencial de corrosão e as densidades de corrente para as curvas de polarização anódica B (100mV) podem ser utilizados para a caracterização de corrosividade, mas com alguns desvios em relação ao IS, ao ISM e entre os solos pouco agressivos (S1, S2, S3 e S5). Observaram-se no caso da resistividade dos extratos variações de resultados quantitativos pouco significativos, se comparado com a resistividade *in situ* e, adotando-se os valores como critério de classificação em comparação com os demais, obteve-se resultados qualitativos inversos e divergentes em comparação com as outras metodologias aplicadas.

### IV. 3 – IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Nesse tópico são apresentados e discutidos resultados obtidos com a técnica de impedância eletroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) aplicada aos solos *in natura* e em extrato aquoso, no interesse de analisar sua aplicabilidade dentro do objetivo pretendido. Analogamente, os resultados são discutidos em relação aos estudos obtidos com os outros métodos, apresentados em tópicos anteriores. Medidas de umidade nos solos também foram realizadas com a técnica de TDR detalhada no item II. 3.5.

Para as medidas em extrato dos solos, foram utilizados, além de dois equipamentos diferentes, medidas empregando como referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e eletrodos de aço carbono. As figuras abaixo mostram o esquema gráfico das medidas de EIS nos referidos extratos aquosos, com intervalos de aproximadamente 24h para cada ensaio. Não se utilizou o ECS como referência para evitar a contaminação do meio pelo cloreto proveniente desse eletrodo.

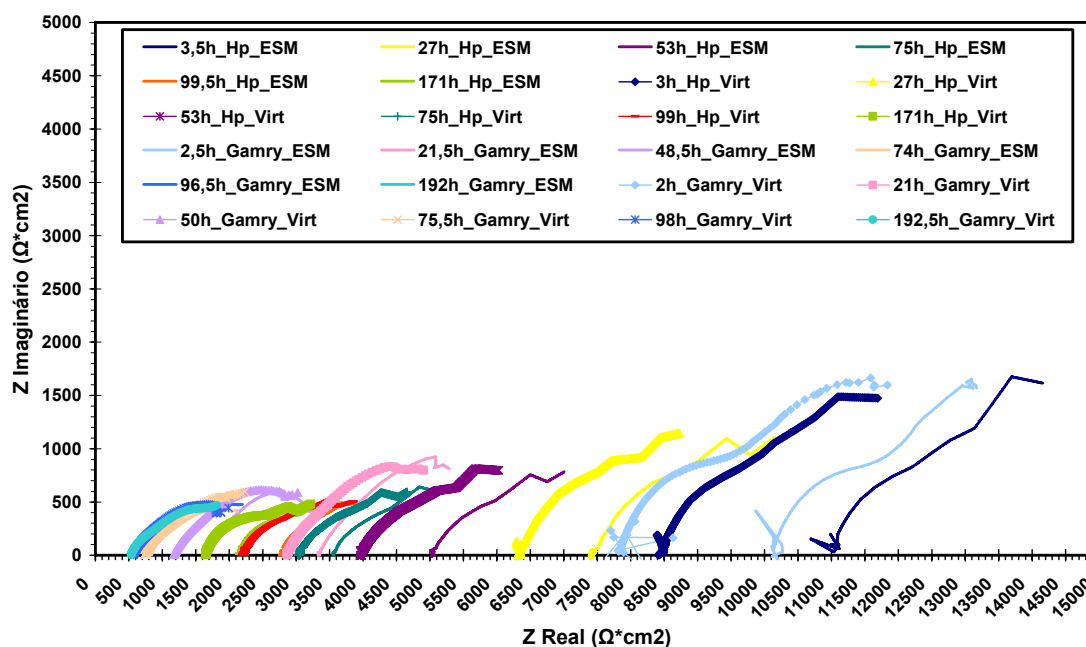


Figura 4.12: Impedância eletroquímica do extrato S1, usando eletrodos virtuais e de calomelano saturado como referência.

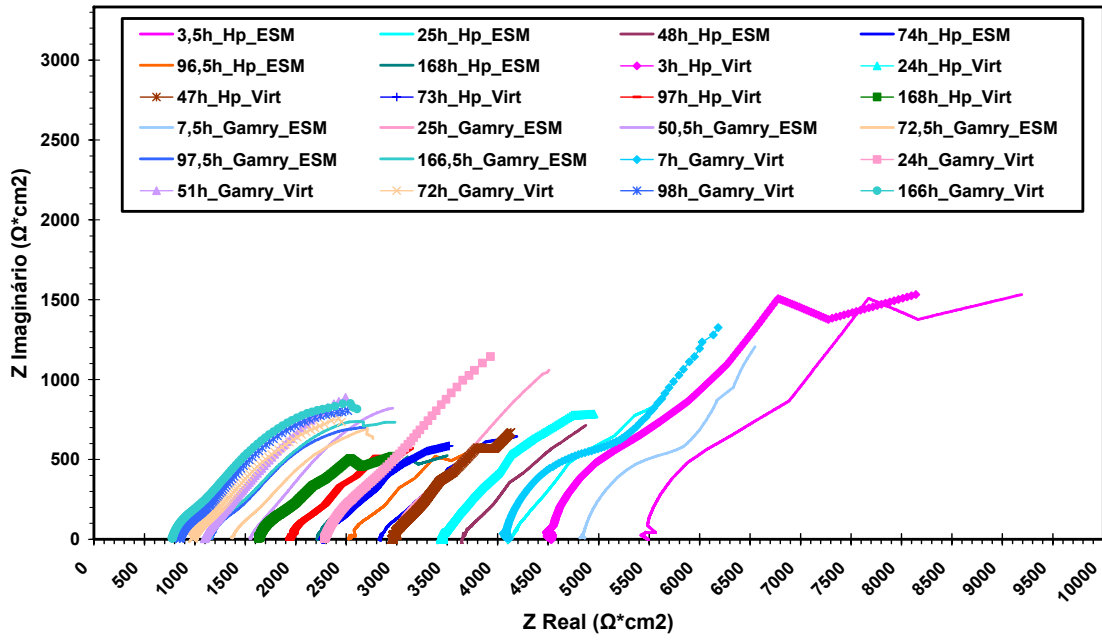


Figura 4.13: Impedância eletroquímica do extrato S2, usando eletrodos virtuais e de calomelano saturado como referência.

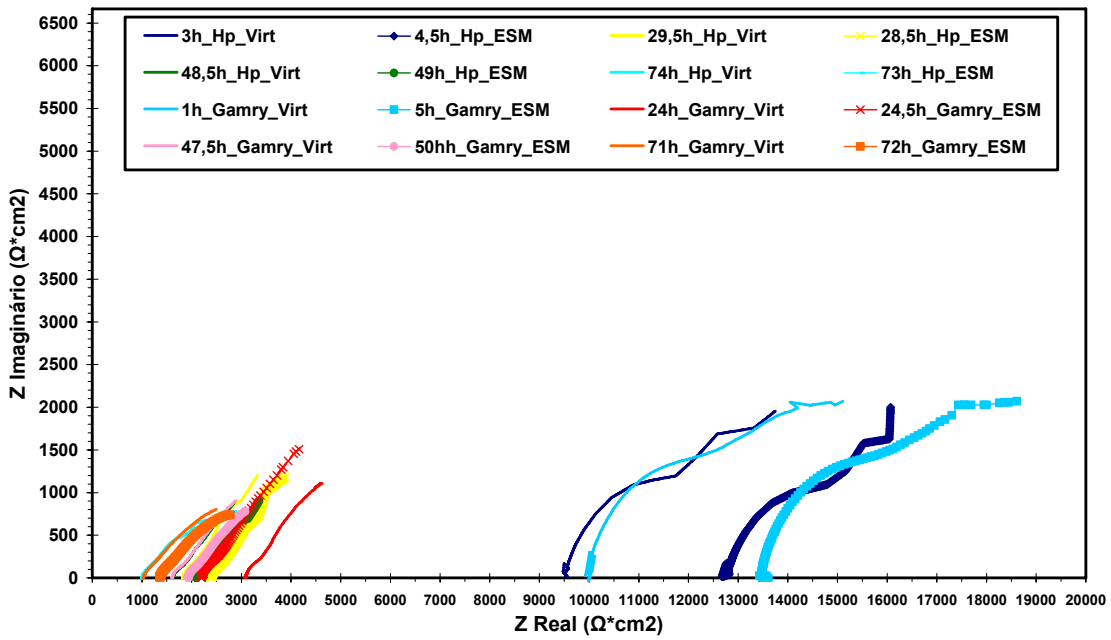


Figura 4.14: Impedância eletroquímica do extrato S3, usando eletrodos virtuais e de calomelano saturado como referência.



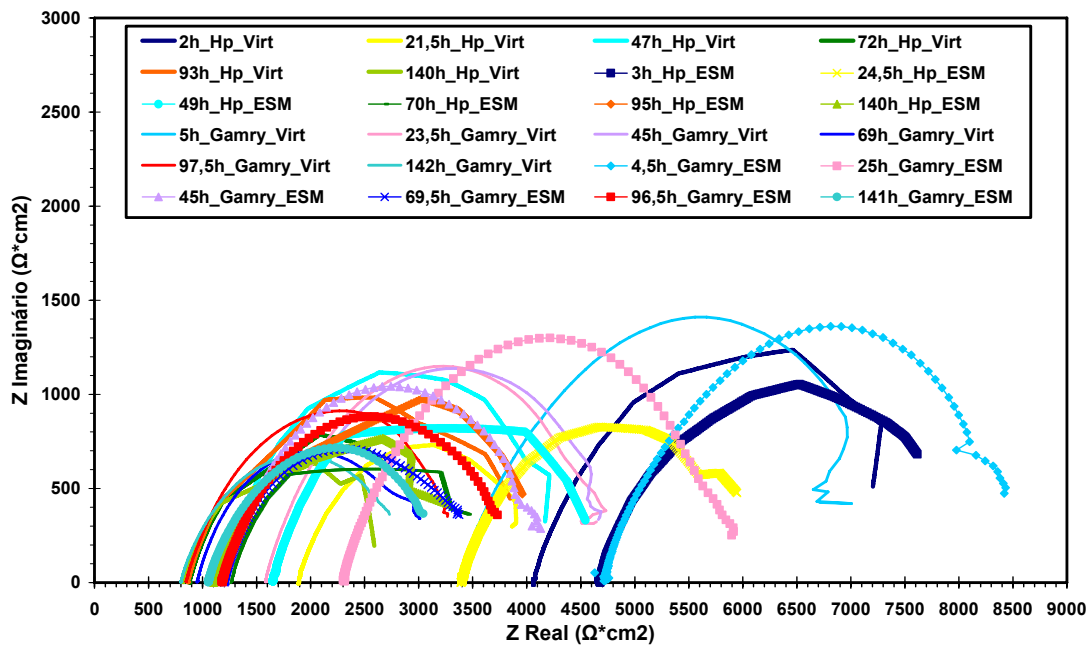


Figura 4.15: Impedância eletroquímica do extrato S4, usando eletrodos virtuais e de calomelano saturado como referência.

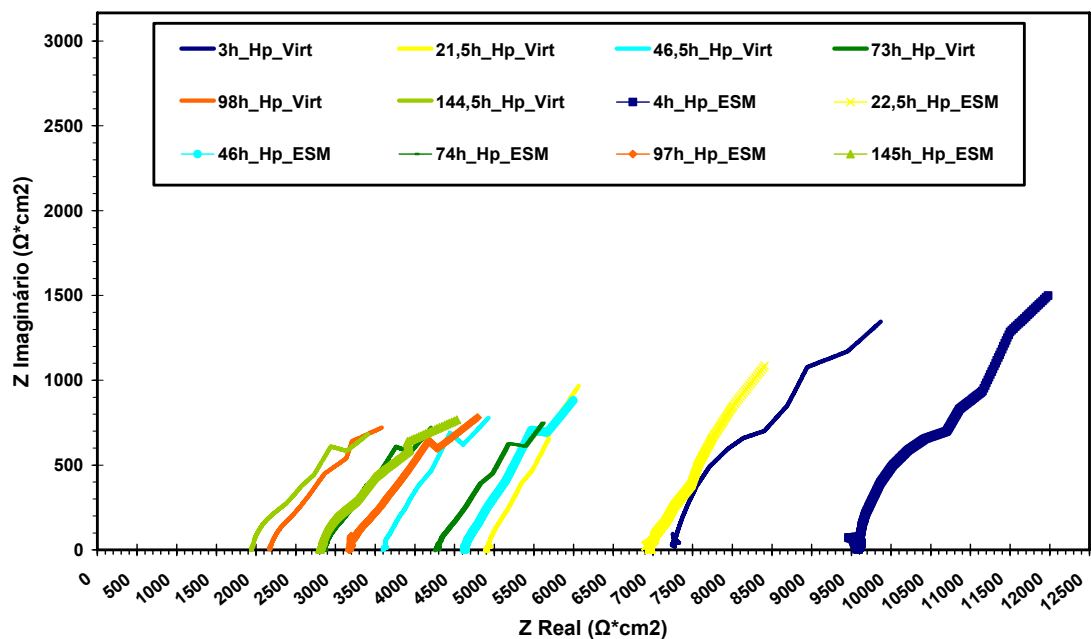


Figura 4.16: Impedância eletroquímica do extrato S5, usando eletrodos virtuais e de calomelano saturado como referência.

Como é possível observar pelos diagramas de *Nyquist* obtidos em ensaios de EIS no extrato aquoso, a interpretação dos resultados é quantitativa e qualitativamente viável. Além disso, podemos verificar que os dois sistemas de medida utilizados (HP e

*Gamry*) levaram a resultados similares, apenas com pequenas variações da resistência do eletrólito, medida em frequência mais elevada, a qual, em todos os casos estudados, apresentou tendência decrescente com o tempo de imersão dos eletrodos na solução. Este comportamento está indicado esquematicamente na figura 4.17, na qual observar-se que o sentido de deslocamento com o tempo do arco capacitivo obtido em presença do extrato aquoso, para ambos os sistemas de medida empregados. Esse comportamento foi observado, também, indiferentemente do tipo de eletrodo utilizado, real ou virtual, como será comentado a seguir.

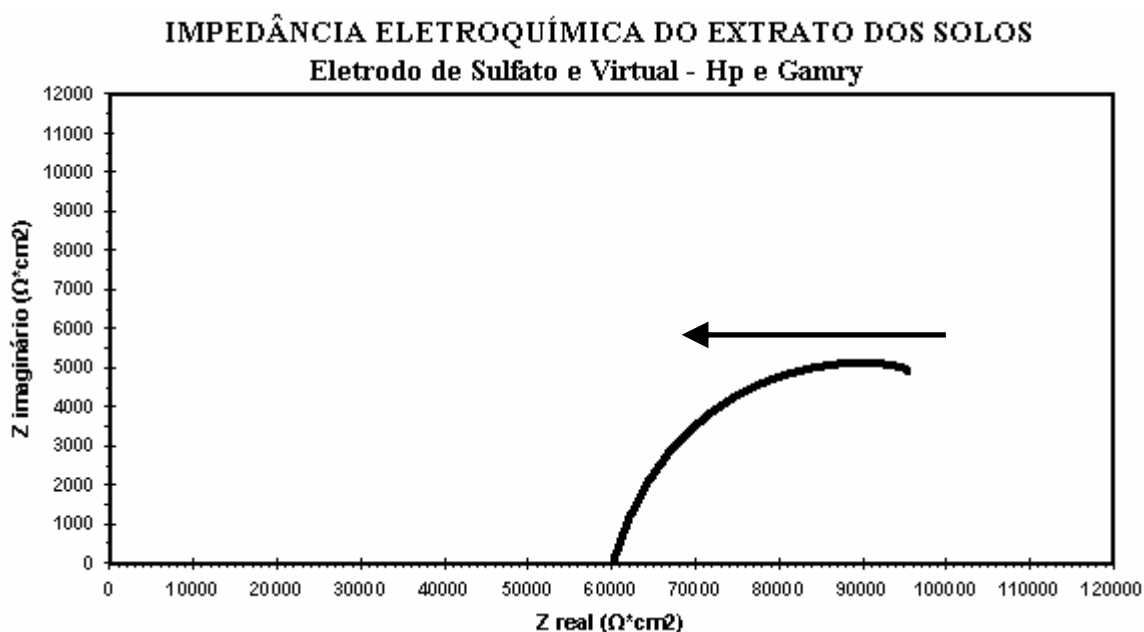


Figura 4.17: Demonstração do comportamento das curvas no ensaio de ESI para dois sistemas de instrumentação e dois tipos de eletrodos nos extratos dos solos.

Com relação às variações dos experimentos realizados com eletrodo virtual (AISI 1020) e eletrodo de calomelano saturado como referência, observa-se que no extrato S1 e S2 existe certa proporcionalidade no decorrer dos experimentos. Os extratos S4 e S5 também acompanham esse comportamento. Já no extrato S3, as curvas se concentraram numa região de impedância entre 1000 e 2500  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . No entanto, é evidente a redução da resistência do eletrólito e de polarização, visto que, com a dissolução de íons ferrosos no extrato e adsorção dos mesmos na superfície do aço, provavelmente, aumente a capacidade de transporte de cargas. Nos ensaios com solo *in natura* saturado em água destilada, não se observou essa tendência a deslocamento das curvas, como será discutido a seguir.

A seguir encontram-se as tabelas com os resultados de resistência dos eletrólitos obtidos em cada ensaio de EIS no extrato dos solos, entre a instrumentação com os dispositivos *Gamry* e o analisador de espectro (HP), para os eletrodos de calomelano saturado (ECS) e os eletrodos virtuais (EV), além da diferença das resistências de eletrólito, para os resultados encontrados entre cada ensaio, com os distintos eletrodos de referência. Os experimentos com os extratos S5 não foram realizados no equipamento *Gamry* em função de problemas técnicos com o equipamento.

Tabela 4.15: Resistência eletroquímica do extrato S1 e S2 para cada ensaio de EIS e variação da  $Re$  em relação às medidas com eletrodos virtual e ECS.

$Re_{\text{extrato}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Extratos		Ensaio	Virtual	ECS	$\Delta Re_{\text{virtual}}$	$\Delta Re_{\text{ECS}}$
					1	8450	11050
S1	HP		2	6360	7450	2090	3600
			3	4000	5050	2360	2400
			4	3060	3560	940	1490
			5	2200	2750	860	810
			6	1650	2100	550	650
			1	7900	10200	7900	10200
	Gamry		2	2900	3330	5000	6870
			3	1200	1650	1700	1680
			4	750	835	450	815
			5	565	725	185	110
			6	550	600	15	125
			1	4500	5500	4500	5500
S2	HP		2	3450	4150	1050	1350
			3	3000	3650	450	500
			4	2300	2830	700	820
			5	1950	2525	350	305
			6	1650	2210	300	315
			1	4100	4850	4100	4850
	Gamry		2	2300	2950	1800	1900
			3	1100	1550	1200	1400
			4	980	1370	120	180
			5	850	1170	130	200
			6	780	1150	70	20

Tabela 4.16: Resistência eletroquímica dos extratos S3, S4 e S5 para cada ensaio de EIS e variação da Re em relação aos ensaios com eletrodo virtual e ECS.

$Re_{\text{extrato}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )			Ensaio	Virtual	ECS	$\Delta Re_{\text{virtual}}$	$\Delta Re_{\text{ECS}}$
						1	9540
S3	HP		2	1815	2380	7725	10300
			3	1620	2100	195	280
			4	1000	1330	620	770
			5	---	---	---	---
			6	---	---	---	---
		Gamry		1	10000	13560	10000
			2	3080	2200	6920	11360
			3	1600	1930	1480	270
			4	1025	1360	575	570
			5	---	---	---	---
			6	---	---	---	---
	S4	HP		1	4050	4680	4050
			2	1890	3400	6920	11360
			3	1150	1650	740	1750
			4	880	1230	270	420
			5	860	1175	20	55
			6	815	1100	45	75
Gamry			1	3400	4715	3400	4715
			2	1590	2300	1810	2415
			3	1640	1200	-50	1100
			4	950	1200	690	0
			5	850	1180	100	20
			6	800	1050	50	130
S5	HP		1	7250	9550	7250	9550
			2	4915	7000	2335	2550
			3	3600	4670	1315	2330
			4	2880	4265	720	405
			5	2170	3175	710	1090
			6	1940	2800	230	375
	Gamry		1	---	---	---	---
			2	---	---	---	---
			3	---	---	---	---
			4	---	---	---	---
			5	---	---	---	---
			6	---	---	---	---

Para melhor visualização dos resultados, optou-se pela representação dos valores de  $\Delta Re$  na figura 4.18, em função dos ensaios realizados. O ensaio 1 corresponde à resistência do eletrólito inicial ( $Re_1$ ), os subseqüentes valores de  $\Delta Re$  satisfazem a diferença entre a medida posterior e a medida realizada, por exemplo,  $\Delta Re_1 = Re_{\text{inicial}}$ ;  $\Delta Re_2 = (Re_1 - Re_2)$ ;  $\Delta Re_3 = (Re_2 - Re_3)$ ;  $\Delta Re_4 = (Re_3 - Re_4)$ ; assim por diante.

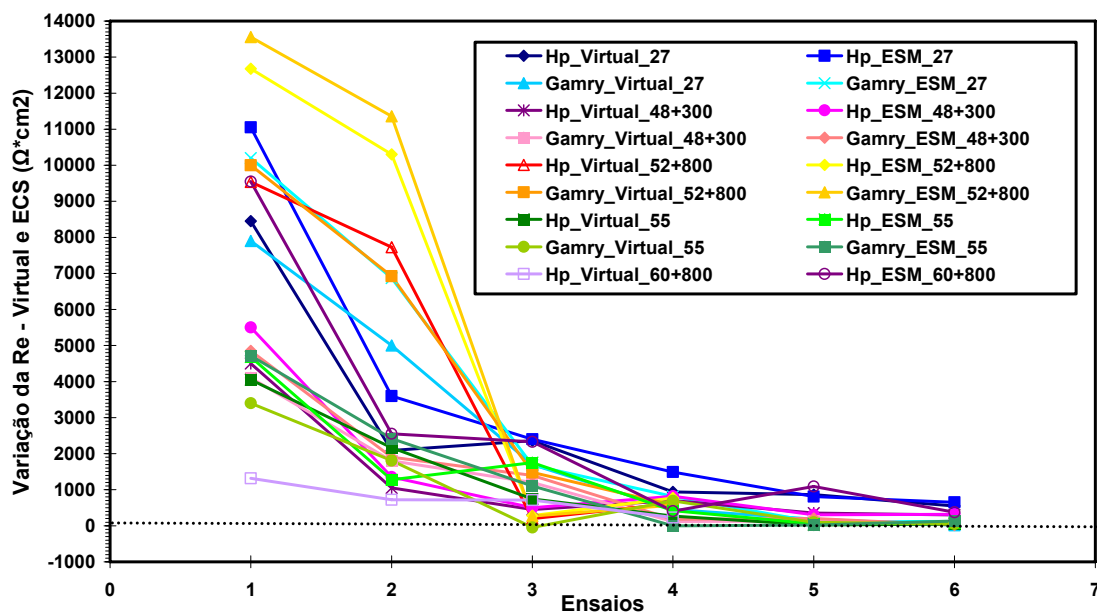


Figura 4.18: Demonstrativo gráfico das variações entre as resistências de eletrólito pelo método da EIS.

De acordo com a figura 4.18, as resistências dos eletrólitos nos ensaios de EIS mostram-se, por sua vez, passíveis de serem classificadas qualitativamente para cada extrato como mostrado na tabelas 4.15 e 4.16.

Os dois esquemas de instrumentação (*Gamry* e *HP*) são adequados para serem utilizados para esse tipo de medida. Os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica assemelharam-se na maioria dos experimentos, tanto para medidas com o eletrodo de calomelano saturado, quanto para as medidas com o eletrodo de referência virtual (AISI 1020). No entanto, existiram pequenas diferenças quantitativas entre os ensaios com eletrodos distintos, principalmente em relação às resistências do eletrólito e de polarização (extrato S4) nas medidas iniciais. Aumentado o tempo de imersão dos eletrodos de trabalho no eletrólito essa diferença quantitativa foi atenuada, sendo reduzida a valores desprezíveis.

Como observado nos resultados das figuras 4.12 a 4.16, somente os semicírculos dos ensaios de EIS para o extrato S4 podem ser prolongados, com menor possibilidade de erro, para que se possa determinar uma resistência de polarização. Os valores aproximados são apresentados na tabela 4.17 e na figura 4.19, que possuem a mesma

característica de decréscimo com o tempo, como ocorre com a resistência dos eletrólitos.

Tabela 4.17: Resultados das resistências de polarização aproximadas para o aço no extrato S4.

$R_{p_{extrato}}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	Extratos S4	HP	Ensaio	Virtual	ECS	$\Delta R_{p_{virtual}}$	$\Delta R_{p_{ECS}}$
			1	7700	8100	7700	8100
			2	4200	6200	3500	1900
			3	4500	4800	-300	1400
			4	3500	3700	1000	1100
			5	4200	4300	-700	-600
		6	2650	3400	1550	900	
		Gamry	1	7400	8800	7400	8800
		2	5000	6100	2400	2700	
		3	5100	4100	-100	2000	
		4	3400	3900	1700	200	
		5	3400	4000	0	-100	
		6	3000	3200	400	800	

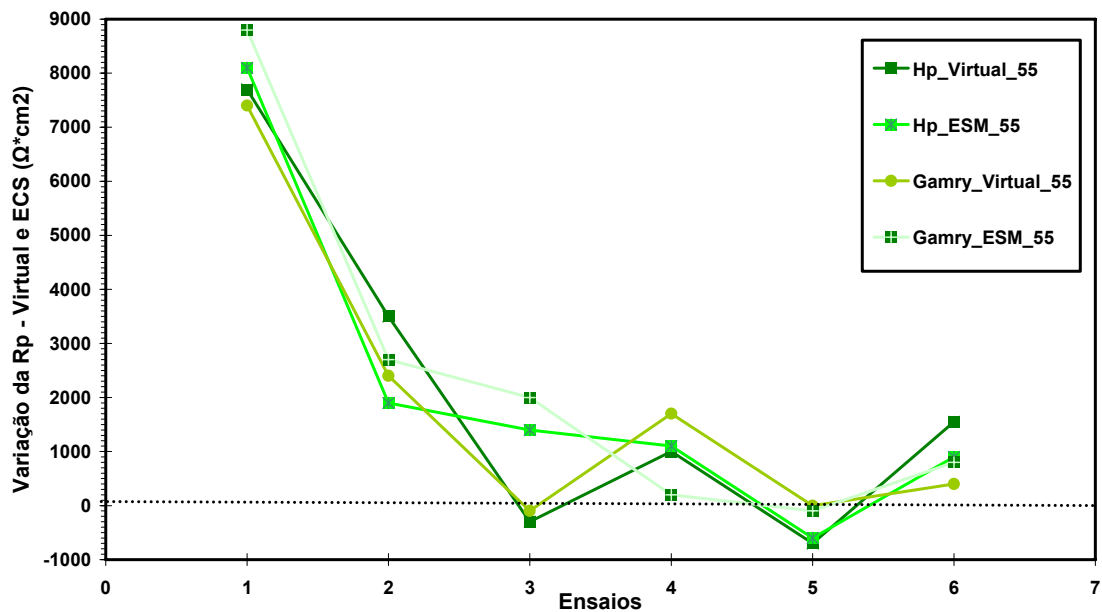


Figura 4.19: Gráfico da variação da resistência de polarização no extrato S4.

Os resultados qualitativos obtidos na tabela 4.18 foram satisfatórios para uma análise preliminar dos equipamentos (Gamry HP) e do comportamento dos eletrodos de referência utilizados.

Tabela 4.18: Índice de Steinrath e Steinrath Modificado dos solos ensaiados, comparados com a resistência de polarização no extrato, densidade de corrente de sobretensão das curvas de polarização anódicas B (100mV) e resistência eletrolítica inicial das curvas de EIS nos extratos.

Extrato		S1	S2	S3	S4	S5	
Índice de Steinrath		-5 (#2)	-3 (#3)	-3 (#3)	-7 (#1)	-5 (#2)	
Índice de Steinrath Modificado		-5 (#2)	-3 (#3)	-3 (#3)	-9 (#1)	-5 (#2)	
$R_{p_{extrato}}$ ( $\Omega/cm^2$ ) Curva Anódica B	100mV	2093 (#3)	2027 (#4)	1974 (#2)	1429 (#1)	7300 (#5)	
$I$ ( $A/cm^2$ ) $*10^{-5}$ Curva Anódica B		5,3585 (#4)	6,2754 (#2)	5,41406 (#3)	9,1536 (#1)	1,370 (#5)	
$R_{e_{extrato}}$ ( $\Omega*cm^2$ ) EIS -1	HP	Virtual	8450 (#4)	4500 (#2)	9540 (#5)	4050 (#1)	7250 (#3)
		ECS	11050 (#4)	5500 (#2)	12680 (#5)	4680 (#1)	9550 (#3)
	Gamry	Virtual	7500 (#3)	4100 (#2)	10000 (#4)	3400 (#1)	----
		ECS	10200 (#3)	4850 (#2)	13960 (#4)	4715 (#1)	----

Nos resultados obtidos nos ensaios de EIS para os solos *in natura*, saturados em água destilada, foram utilizados também dois equipamentos distintos e três eletrodos de aço carbono AISI 1020, como exemplificados no item II. 3.3, num intervalo de aproximadamente 24h para cada equipamento e cada medida, como mostram as figuras a seguir.

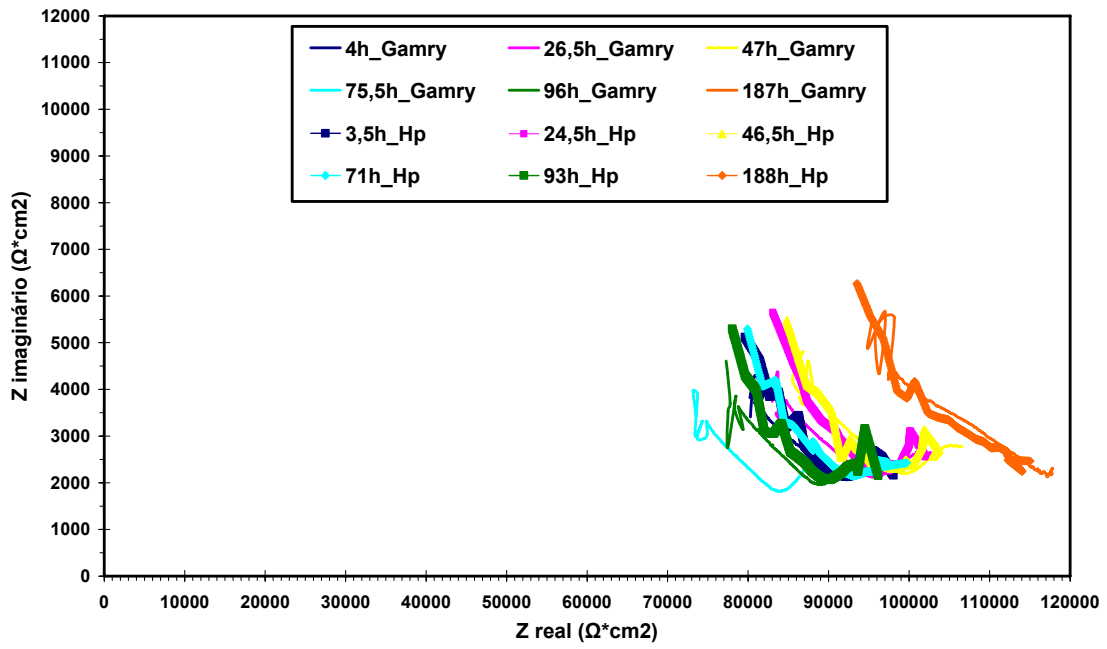


Figura 4.20: Resultados do ensaio de impedância eletroquímica para o solo S1 saturado em água destilada.

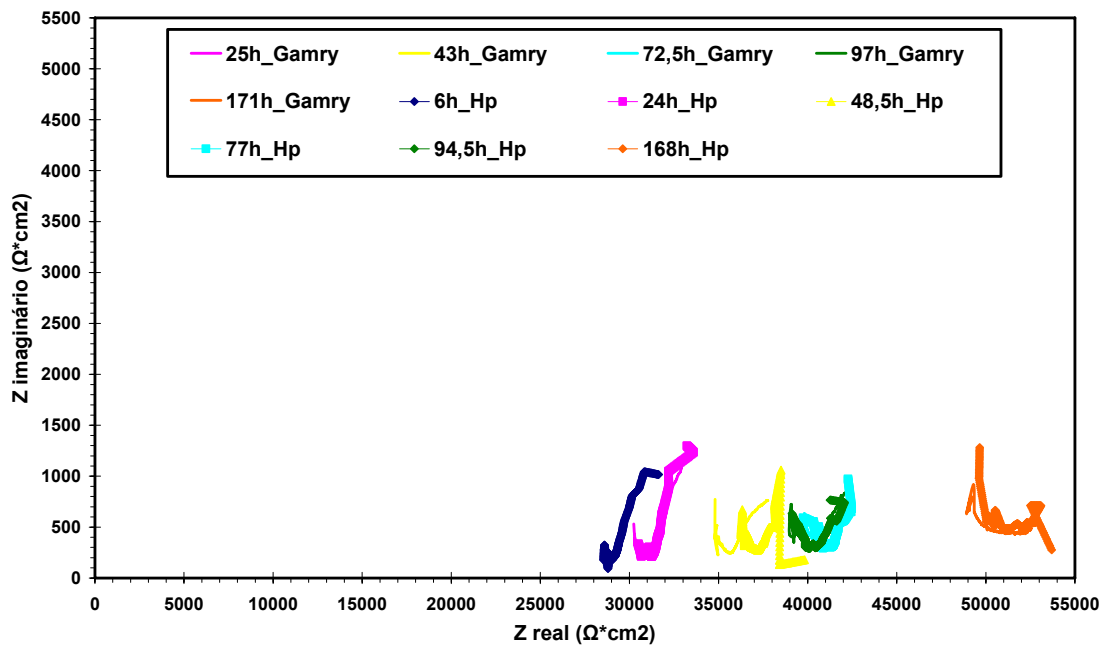


Figura 4.21: Resultados do ensaio de impedância eletroquímica para o solo S2 saturado em água destilada.



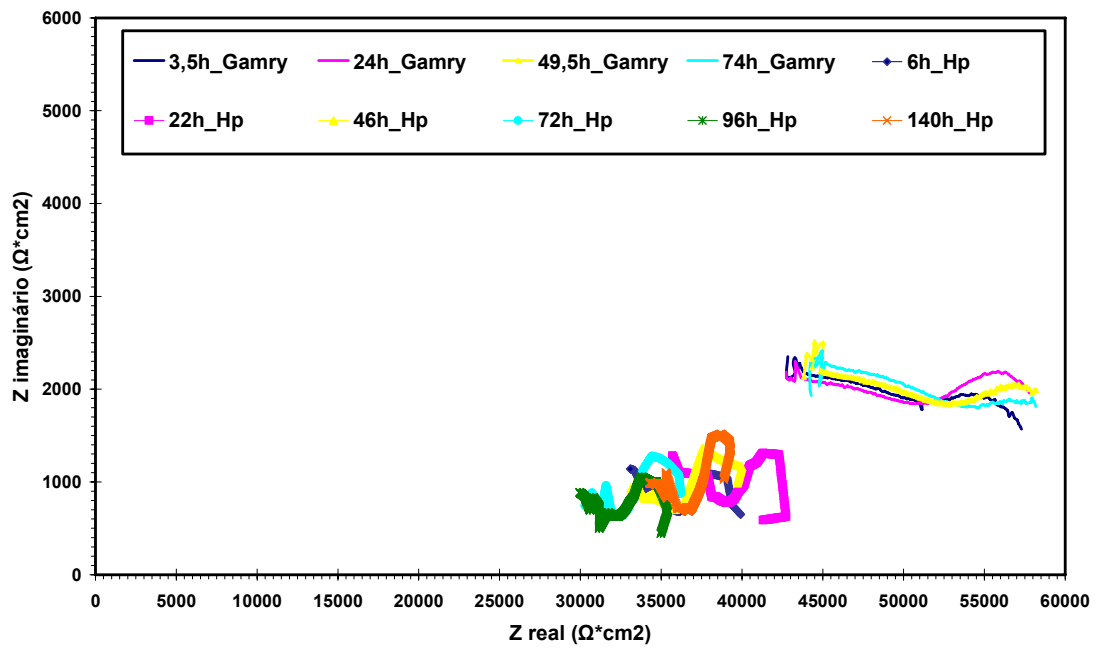


Figura 4.22: Resultados do ensaio de impedância eletroquímica para o solo S3 saturado em água destilada.

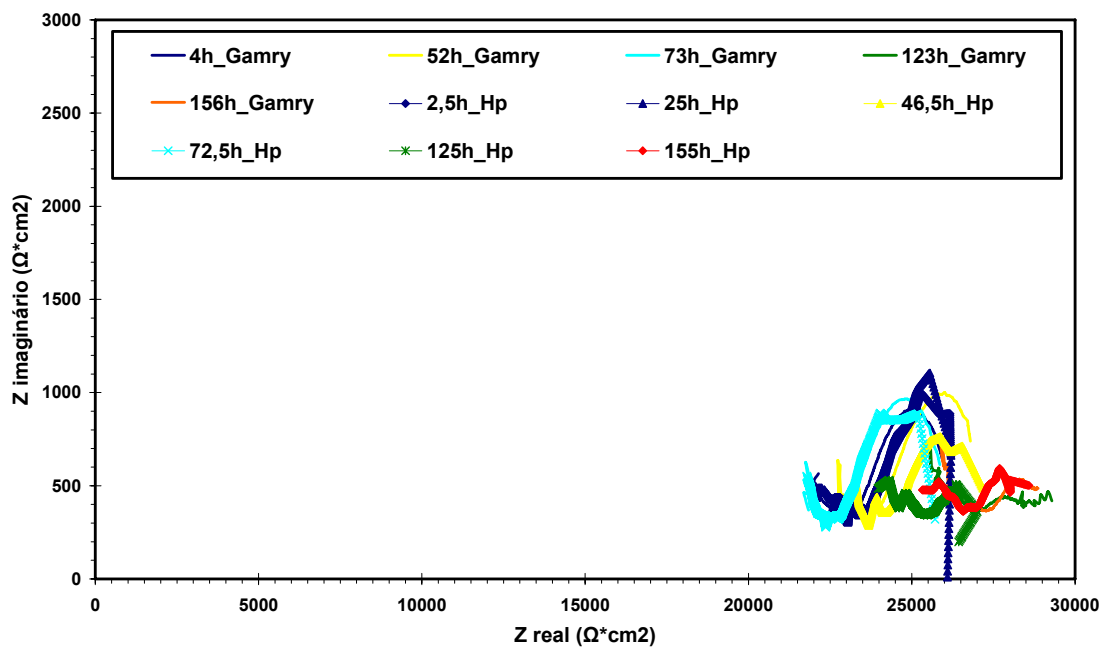


Figura 4.23: Resultados do ensaio de impedância eletroquímica para o solo S4 saturado em água destilada.

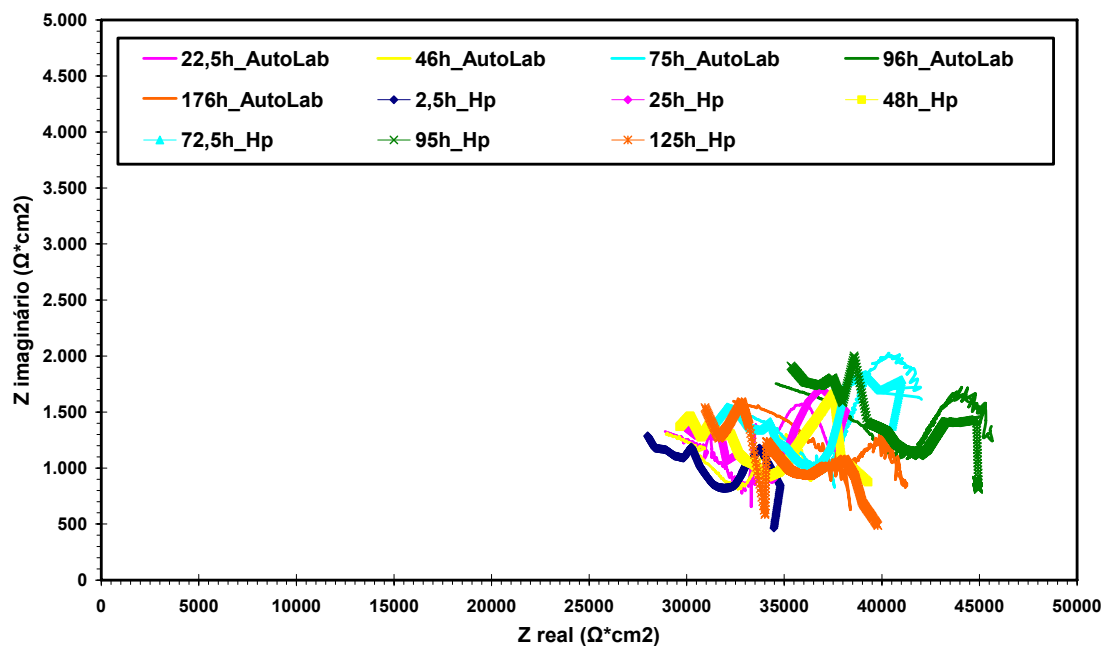


Figura 4.24: Resultados do ensaio de impedância eletroquímica para o solo S5 saturado em água destilada.

Como identificado nas figuras acima, somente foram exibidos os diagramas de *Nyquist*, numa representação dos valores experimentais de  $Z_{\text{IMAGINÁRIO}}$  vs.  $Z_{\text{REAL}}$ . O interesse desse experimento foi obter resultados que possam ser comparados com dados obtidos de outros ensaios realizados nesse trabalho. Dessa forma, discutiremos nas tabelas a seguir os valores obtidos nos diagramas de *Nyquist* obtidos, utilizando o solo *in natura*.

Como podemos observar, os resultados obtidos com diferentes instrumentos de medida se sobrepõem na maioria das condições, com exceção da figura 4.21, o que possibilita validar ambas as possibilidades de instrumentação para esse tipo de ensaio. Uma particularidade que cabe ressaltar dos ensaios de EIS no solo seria o número de pontos por década para cada sistema de instrumentação. As medidas com o sistema HP foram feitas com 54 pontos por década, visando uma maior resolução. Contudo, medidas com o sistema *Gamry*, 20 pontos por década, permitiram a realização de medidas com uma definição adequada do diagrama, tanto no solo quanto no extrato.

Pode-se notar que mesmo dividindo a escala do eixo imaginário por 10, o formato de semicírculo não se evidencia no solo S1, sendo que nesse e nos demais

solos, as interpretações dos arcos limitam-se a aproximações muito imprecisas dos valores de resistência de polarização e de resistência do eletrólito.

Em todos os solos existe um comportamento similar de deslocamento dos diagramas no sentido crescente do eixo real, com o aumento do período de contato da interface metal/solo. Acredita-se que a provável corrosão da interface crie na superfície do metal uma ambiente contendo, além de íons e moléculas de água, partículas sólidas que possivelmente aumentam a resistência da interface solo/metal ao bloqueá-la parcialmente, além do aumento da quantidade de oxigênio nas superfícies, formando óxido e favorecendo o aumento da  $R_p$ .

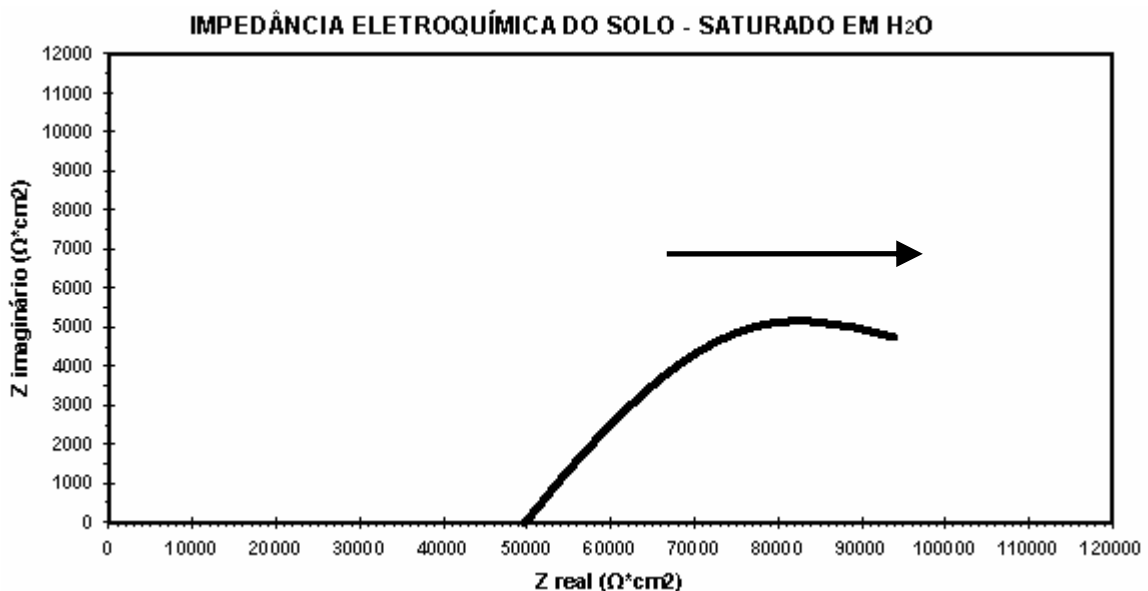


Figura 4.25: Representação esquemática do sentido de deslocamento nos diagramas de Nyquist com o tempo de imersão obtida nos solos *in natura* saturados em água destilada.

Na tabela 4.19 são apresentados os respectivos valores de resistividade em campo,  $R_{\Omega 1}$  e  $R_{\Omega 2}$  do solo pelos ensaios galvanostáticos de queda ôhmica, resistência do solo saturado em água destilada, as medidas iniciais estimadas de resistência do eletrólito e de polarização dos experimentos de EIS nos solos saturados nos dois sistemas de medida, como também estão inclusos na tabela para fins de comparação qualitativa das metodologias apresentadas com os índices de Steinrath e Steinrath modificado (IS e ISM).

Tabela 4.19: Valores médios calculados para Re e Rp dos solos para os ensaios de impedância eletroquímica (EIS). Resultados obtidos através de ensaios galvanostáticos (*on/off*), medidas de resistividade de campo, resistência elétrica do solo medida com multímetro *Agilent*, entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, e índices de Steinrath e Steinrath Modificado.

Solos	IS	ISM	$R_{\text{solo}}$	$\rho_{\text{solo}}$	$R_{\Omega 1}$	$R_{\Omega 2}$	$R_{p_{\text{solo}}}$	$R_{e_{\text{solo}}}$
			( $\Omega$ ) <i>Agilent</i>	( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <i>in situ</i>	(Ω) <i>on/off</i>		(Ω·cm <sup>2</sup> ) EIS tempo de imersão	
S1	-5 (#2)	-5 (#2)	20520 (#5)	30000 (#2)	1952 (#5)	13719 (#5)	98000 (#5)	80000 (#5)
S2	-3 (#3)	-3 (#3)	6810 (#2)	57000 (#4)	499 (#2)	5427 (#2)	32000 (#2)	22500 (#2)
S3	-3 (#3)	-3 (#3)	7450 (#3)	70000 (#5)	563 (#3)	5556 (#3)	40000 (HP) 57000 ( <i>Gamry</i> ) (#4)	33000 (HP) 43000 ( <i>Gamry</i> ) (#4)
S4	-7 (#1)	-9 (#1)	6420 (#1)	10000 (#1)	446 (#1)	3724 (#1)	26000 (#1)	22000 (#1)
S5	-5 (#2)	-5 (#2)	8750 (#4)	54000 (#3)	954 (#4)	6363 (#4)	34500 (#3)	28000 (#3)

As medidas realizadas com o solo S3 tiveram considerável variação nos resultados usando os diferentes sistemas de medidas, como indica a figura 4.22. Contudo, as duas localizações dos resultados, quando analisados separadamente, se classificam na posição #4. Dessa forma, para uniformizarmos as duas análises com os dois equipamentos, os resultados de Rp e Re nos experimentos de EIS, no solo saturado em água destilada serão avaliadas pelo sistema HP, para a análise qualitativa dos resultados.

As estimativas dos valores de Re e Rp pelo método de EIS indicam que qualitativamente é possível classificar os solos por meio dos experimentos propostos. Contudo, existem algumas divergências quando comparamos os dados de campo e uma inversão de classificação quanto ao solo S5 e S3 para ensaios galvanostáticos de queda

ômica, medidas de resistência com o multímetro e os experimentos de impedância eletroquímica.

A resistividade medida *in situ* diverge das medidas em laboratório em alguns valores e classificações, mas deve-se ponderar quanto a esses resultados, visto que o solo em campo detém outros fatores físico-químicos característicos que influenciam nas medidas.

Em todos os ensaios laboratoriais realizados até o momento constatou-se que o solo S4 detém os menores índices de classificação de corrosividade, segundo critério adotado nesse trabalho, e com conseqüente característica de resistência ao fluxo de corrente elétrica, sendo este, considerado o mais agressivo. Já o solo S1 é indicado, pelos métodos de laboratório, como o menos agressivo. No entanto, as medidas de resistividade em campo indicam que o solo S1 é o mais agressivo após o solo S4, sendo que o índice de Steinrath e Steinrath Modificado comprova as argumentações quanto ao solo S4, mas classifica o solo S1 como segundo ou terceiro mais agressivo.

Os resultados anteriores foram obtidos em solos saturados com água destilada. Com a utilização da *soil box* B foi possível variar a umidade do solo, verificando-se a sua influência sobre as medidas eletroquímicas.

A figura 4.26 apresenta os ensaios de EIS para os solos propostos, com diferentes índices de umidade, registrados pelo método de reflectometria no domínio do tempo (TDR – *Time Domain Reflectometry*). Os valores de umidade medidos para essas condições estão mostrados na figura 4.27.

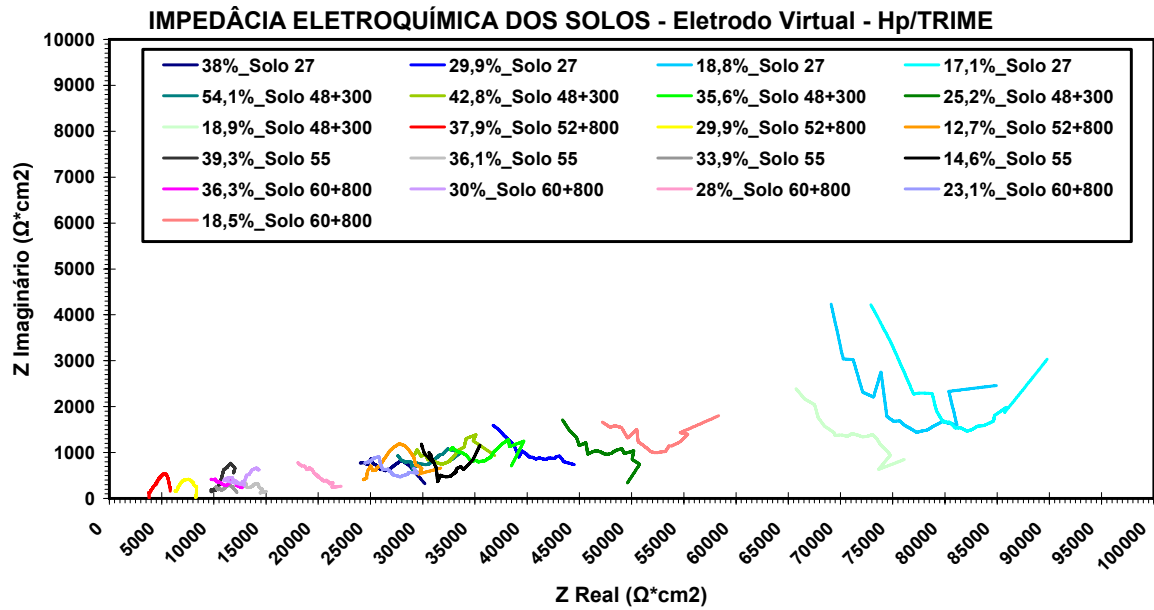


Figura 4.26: Ensaio de impedância eletroquímica para diferentes valores de umidade nos solos.

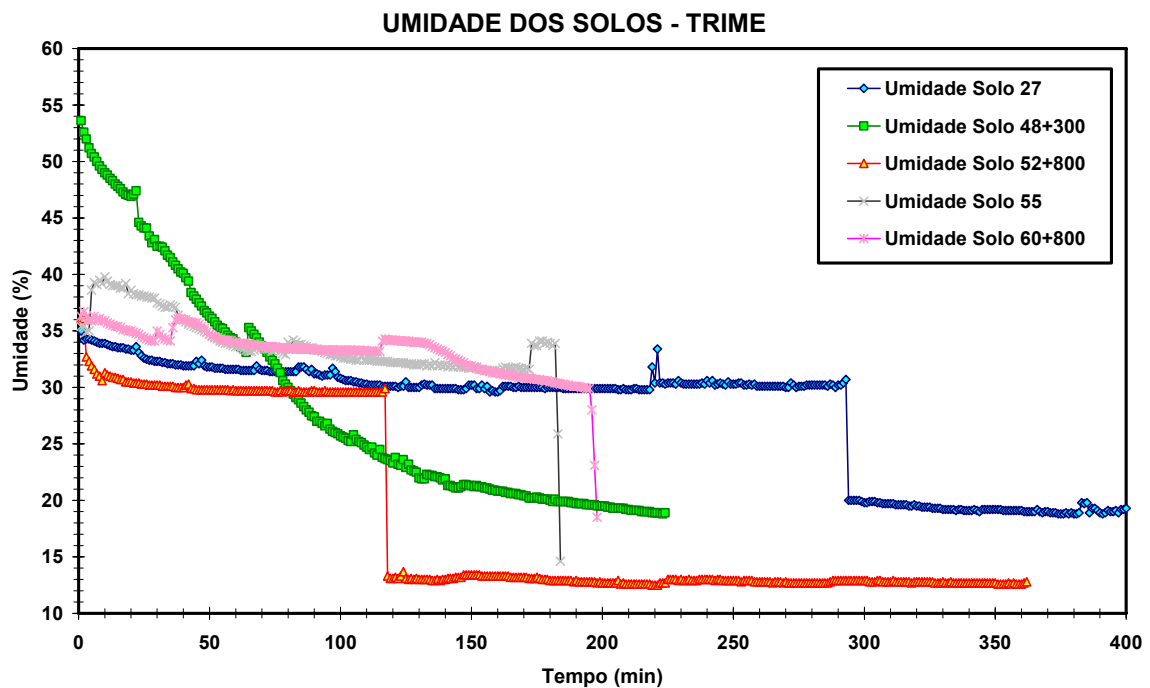


Figura 4.27: Caracterização da retirada de umidade dos solos.

A umidade dos solos foi retirada e medida segundo procedimentos explicados em Materiais e Métodos. O solo S2 foi o único em que se observou um decaimento contínuo da umidade com o tempo na extração de água, no que diferiu claramente dos

demais meios, provavelmente por suas características de retenção de água. Os solos S4 e S5 apresentam apenas uma pequena declividade na curva umidade vs. tempo. Os solos S3 e S1 apresentaram uma queda maior de umidade com o tempo apenas no início da extração, sendo que em seguida a umidade se estabiliza. Todos os solos, com exceção do solo S2, foram submetidos a um o processo de aquecimento, posterior a desumidificação, para evaporação da água, com queda brusca da umidade.

Em intervalos de medidas de umidade dos solos realizaram-se medidas de resistência do solo entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência virtual (AISI 1020), constatado na tabela 4.20 e na figuras 4.28 que, o decréscimo de umidade no solo resulta no aumento da resistência entre os eletrodos. Esse fenômeno também é validado pelos resultados dos ensaios de EIS mostrados na figura 4.26.

Tabela 4.20: Medidas de resistência do solo com multímetro *Agilent* e registros de umidade pontual com equipamento *TRIME-ES*.

Solos	$R_{\text{solo}} (\Omega) - \text{Agilent}$				
	Umidade (%)				
S1	38,0	29,9	18,8	17,1	
	2500 (#4)	4700 (#5)	7970 (#5)	9150 (#5)	
S2	54,1	42,8	33,6	25,2	18,9
	2550 (#5)	2720 (#4)	2900 (#4)	3660	8700 (#4)
S3	37,9	32,2	29,9	12,7	
	325 (#1)	596 (#1)	760 (#1)	1890 (#1)	
S4	39,3	33,9	25,9	14,6	
	1130 (#3)	1050 (#2)	2000 (#3)	4300 (#2)	
S5	36,3	30,0	28,0	23,1	18,5
	1020 (#2)	1250 (#3)	1850 (#2)	2080	5200 (#3)

Nos ensaios de EIS constatou-se um deslocamento positivo em relação ao eixo real, com a diminuição da umidade dos solos e, conseqüentemente aumento da impedância. Nos experimentos com variação do tempo de imersão dos CPs no solo, a maioria das medidas se concentrou numa faixa menor de variação de impedância, com pequenos deslocamentos no sentido crescente de  $Z_{REAL}$ . No entanto, como foi modificada a geometria dos CPs para as medidas com variação de umidade, apenas as indicações qualitativas foram consideradas.

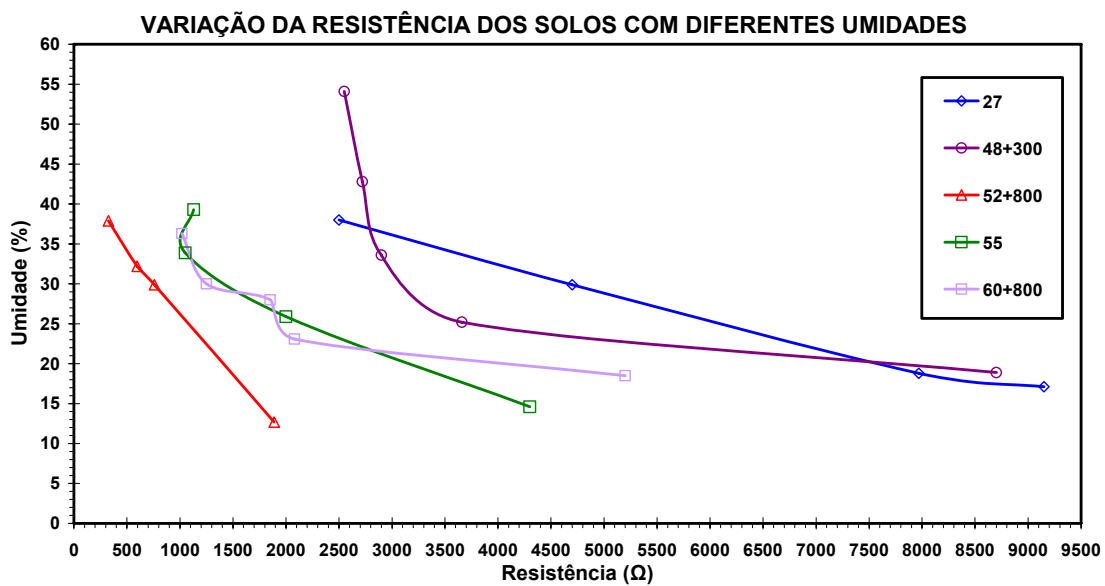


Figura 4.28: Medidas de resistência dos solos com variações de umidade, por meio do multímetro *Agilent* e do TRIME – ES respectivamente.

A tabela 4.21 caracteriza a unificação qualitativa dos resultados dos itens IV. 1, IV.2 e IV.3. Os experimentos de ensaios galvanostáticos, medidas de resistência com multímetro, de impedância eletroquímica com o solo saturado caracterizam as técnicas com menos desvio qualitativo de classificação entre si. No entanto, somente o solo S4 pode ser considerado com o resultado mais homogêneo, tanto nas técnicas aplicadas ao solo e extrato, quanto à classificação dos IS e ISM e resistividade de campo. As informações calculadas dos ensaios de polarização anódica e as técnicas de impedância no extrato divergem um pouco nos resultados qualitativos, mas também são técnicas eletroquímicas cabíveis na avaliação da corrosividade dos solos, visto que como os solos S1, S2, S3 e S5 concentram-se na mesma classificação segundo o Índice de Steinrath e Steinrath Modificado (pouco corrosivos). De acordo com a classificação



eletroquímica, os solos em ordem de agressividade são:  $S4 > S2 > S3 > S5 > S1$ . Se compararmos com os IS e ISM somente deve-se variar os solos pouco corrosivos da forma:  $S4 > (S1 \text{ ou } S5) > (S3 \text{ ou } S2)$ .

Tabela 4.21: Integração dos resultados obtidos nos tópicos IV.1, IV.2 e IV.3.

Solos	IS	ISM	$\rho_{\text{solo}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <i>in situ</i>	$R_{\Omega 1}$	$R_{\Omega 2}$	$R_{\text{solo}}$ ( $\Omega$ ) <i>Agilent</i>	$R_{\text{psolo}}$	$R_{\text{esolo}}$	$R_{\text{pextrato}}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ ) $E_{\text{cor}}$	$I$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )* $10^{-5}$ 100mV de sobretensão	$\rho_{\text{extrato}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$R_{\text{extrato}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) EIS – 1 tempo de imersão		
				(Ω) <i>on/off</i>								Curva Anódica B	HP	
													Virtual	ECS
S1	-5 (#2 ou 3)	-5 (#2 ou 3)	30000 (#2)	1952 (#5)	13719 (#5)	20520 (#5)	98000 (#5)	80000 (#5)	2093 (#4)	5,3585 (#4)	380 (#1)	8450 (#4)	11050 (#4)	
S2	-3 (#4 ou 5)	-3 (#4 ou 5)	57000 (#4)	499 (#2)	5427 (#2)	6810 (#2)	32000 (#2)	22500 (#2)	2027 (#3)	6,2754 (#2)	750 (#4)	4500 (#2)	5500 (#2)	
S3	-3 (#4 ou 5)	-3 (#4 ou 5)	70000 (#5)	563 (#3)	5556 (#3)	7450 (#3)	40000 (#4)	33000 (#4)	1974 (#2)	5,41406 (#3)	620 (#3)	9540 (#5)	12680 (#5)	
S4	-7 (#1)	-9 (#1)	10000 (#1)	446 (#1)	3724 (#1)	6420 (#1)	26000 (#1)	22000 (#1)	1429 (#1)	9,15361 (#1)	800 (#5)	4050 (#1)	4680 (#1)	
S5	-5 (#2 ou 3)	-5 (#2 ou 3)	54000 (#3)	954 (#4)	6363 (#4)	8750 (#4)	34500 (#3)	28000 (#3)	7300 (#5)	1,370 (#5)	500 (#2)	7250 (#3)	9550 (#3)	

#### IV. 4 – RUÍDO ELETROQUÍMICO

Como mencionado no Capítulo II, a técnica do ruído eletroquímico tem o objetivo de obter dados compreendidos nas variações aleatórias de potencial e de corrente.

Os experimentos desse tópico foram realizados no intuito de analisarmos os sinais da interface metal/solo, a fim de extrair informações que nos possibilitasse caracterizar um determinado solo pelo sinal da densidade espectral de potência (DSP) gerada pelas grandezas envolvidas nesse fenômeno (corrente e potencial).

Em função do comportamento desses fenômenos de oscilações e flutuações, foram realizados ensaios com os cinco solos *in natura*, com diferentes condições de umidade, em diferentes *soil boxes*, e nos extratos aquosos dos solos com a célula eletroquímica B, como explicado no item III.

A seguir, serão apresentados os resultados da figura 4.29 a 4.32, referentes as DSPs de potencial e de corrente, numa banda de 0 a 1,5Hz e de 0 a 25,6kHz de frequência, dos extratos dos solos com variação de tempos de imersão de aproximadamente 24h para os três eletrodos de aço carbono (trabalho, referência e contra eletrodo).

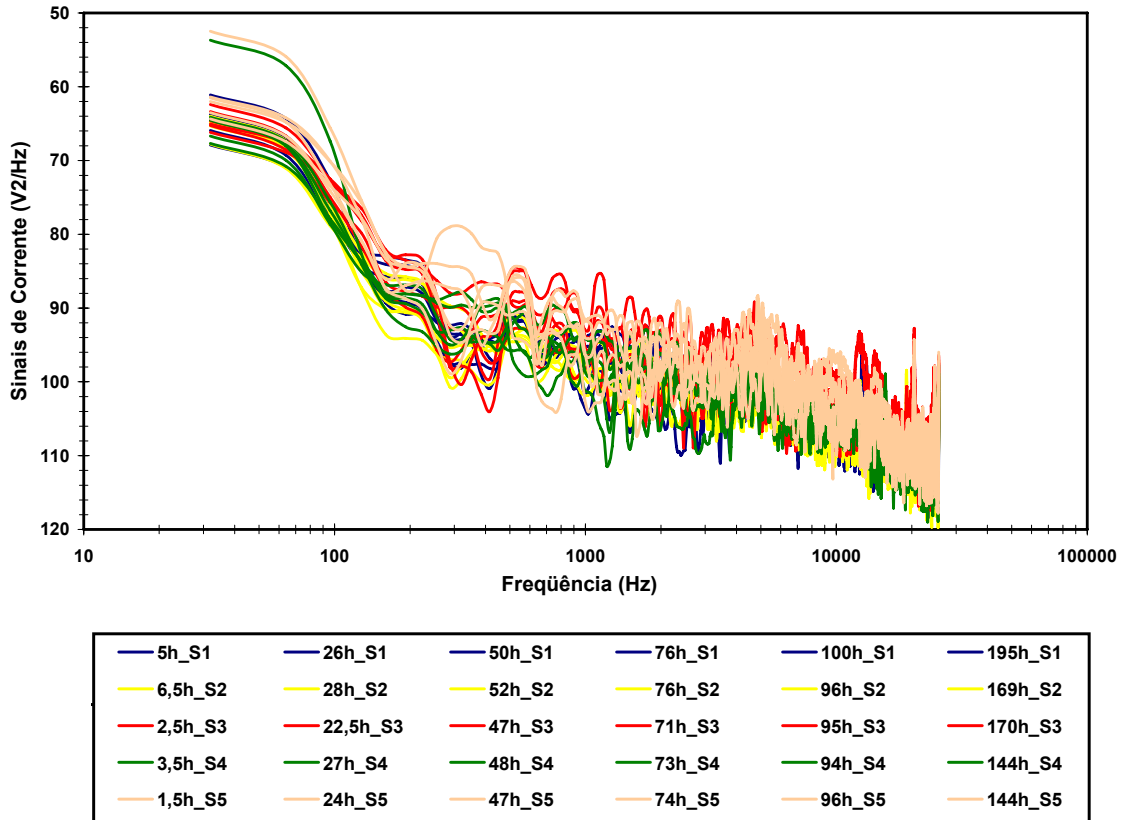


Figura 4.29: Registros das DSPs da corrente de 0 a 25,6kHz nos cinco extratos.

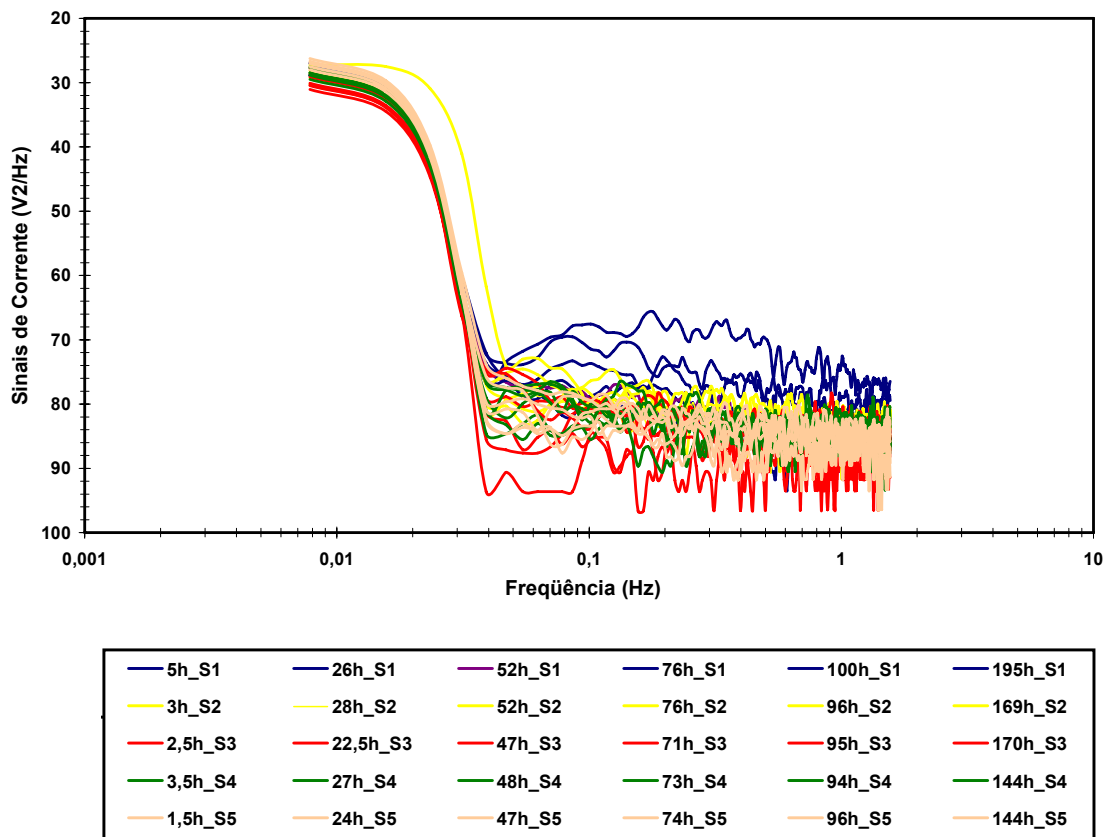


Figura 4.30: Registros das DSPs da corrente de 0 a 1,5Hz nos cinco extratos.

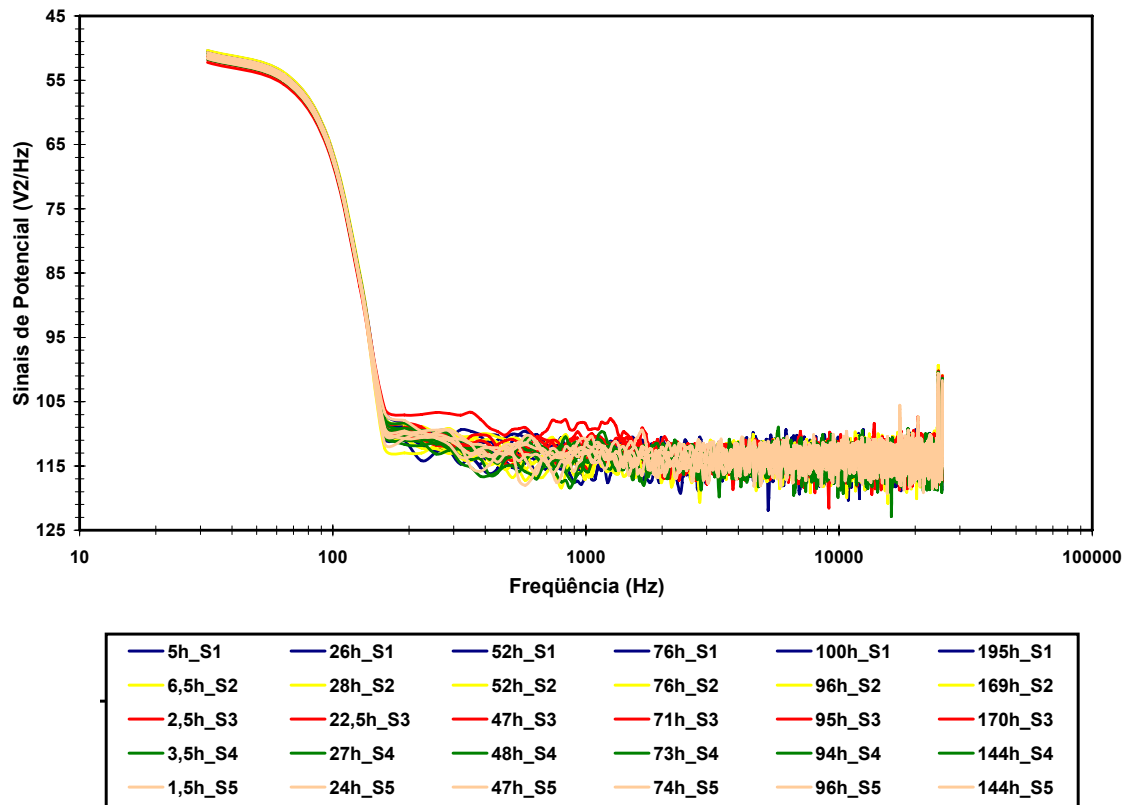


Figura 4.31: Registros das DSPs do potencial de 0 a 25,6kHz nos cinco extratos.

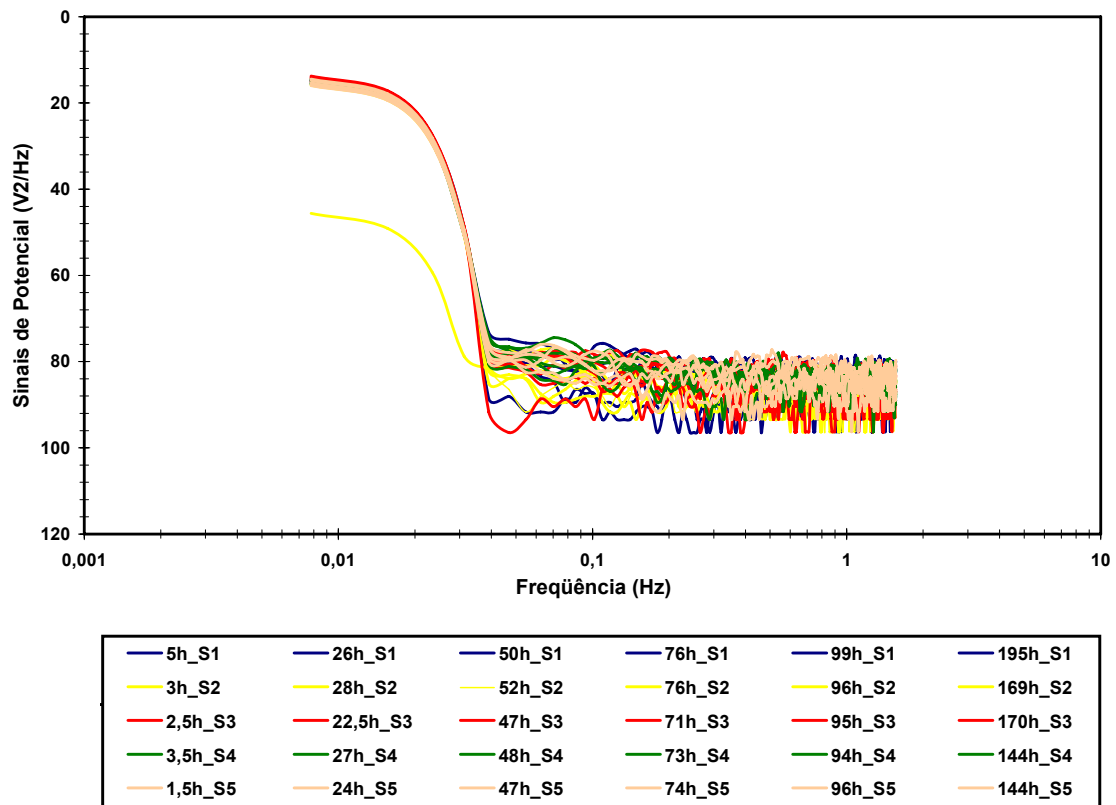


Figura 4.32: Registros das DSPs do potencial de 0 a 1,5Hz nos cinco extratos.

Como demonstrado nos resultados das DSPs das figuras acima, verifica-se que, para as duas bandas de frequência utilizadas, as variações oscilatórias do potencial nos extratos são muito próximas, impossibilitando uma conclusão visual clara sobre a natureza dessas flutuações. Nas mesmas bandas de frequência das DSPs de corrente, constata-se alterações maiores nos picos e vales, no entanto, as flutuações apresentam o mesmo perfil, sendo importante a aplicação de métodos matemáticos que explorem valores numéricos sobre a magnitude da área abaixo dos gráficos do ruído eletroquímico. Dessa forma, seria possível avaliar qualitativamente as características desse método eletroquímico na análise dos extratos estudados.

Os resultados a seguir mostram as DSPs de corrente e potencial dos corpos de prova nos solos *in natura* investigados na *soil box A*, saturados em água destilada, nas mesmas bandas de frequência para os experimentos em extrato aquoso.

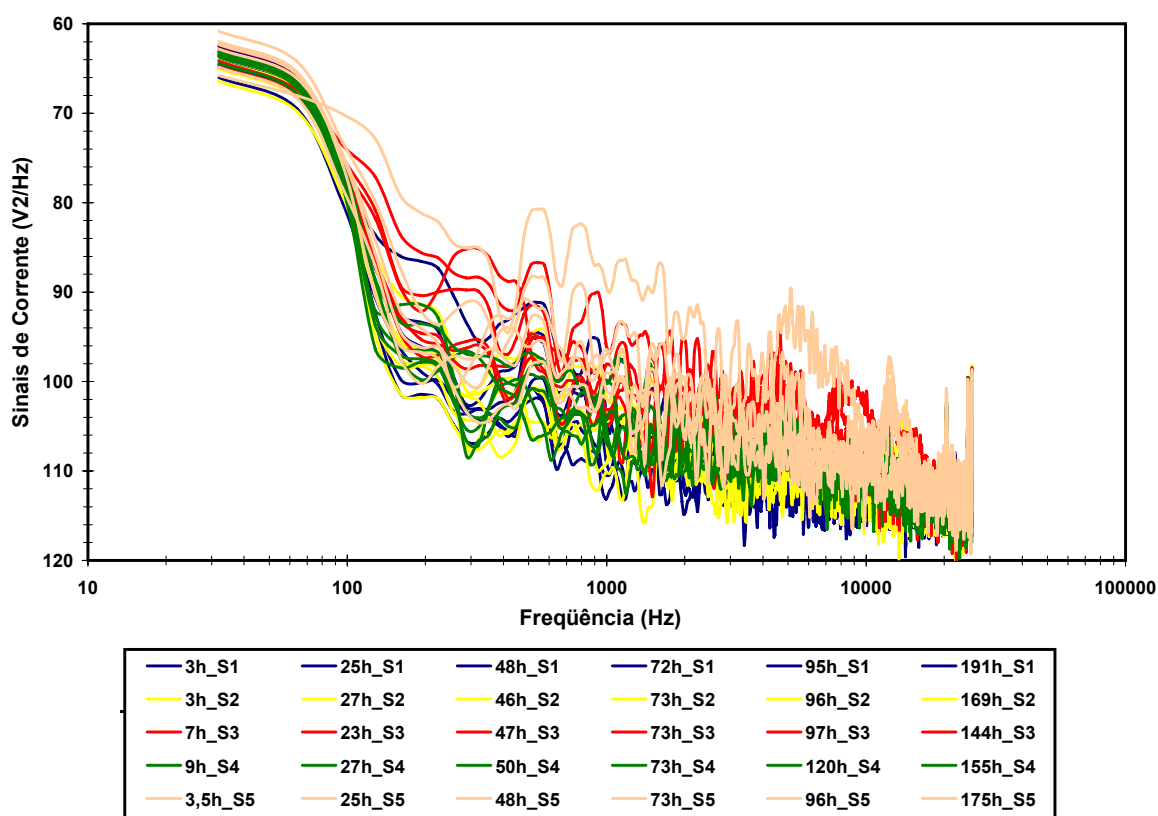


Figura 4.33: Registros das DSPs da corrente de 0 a 25,6kHz nos cinco solos saturados em água destilada.

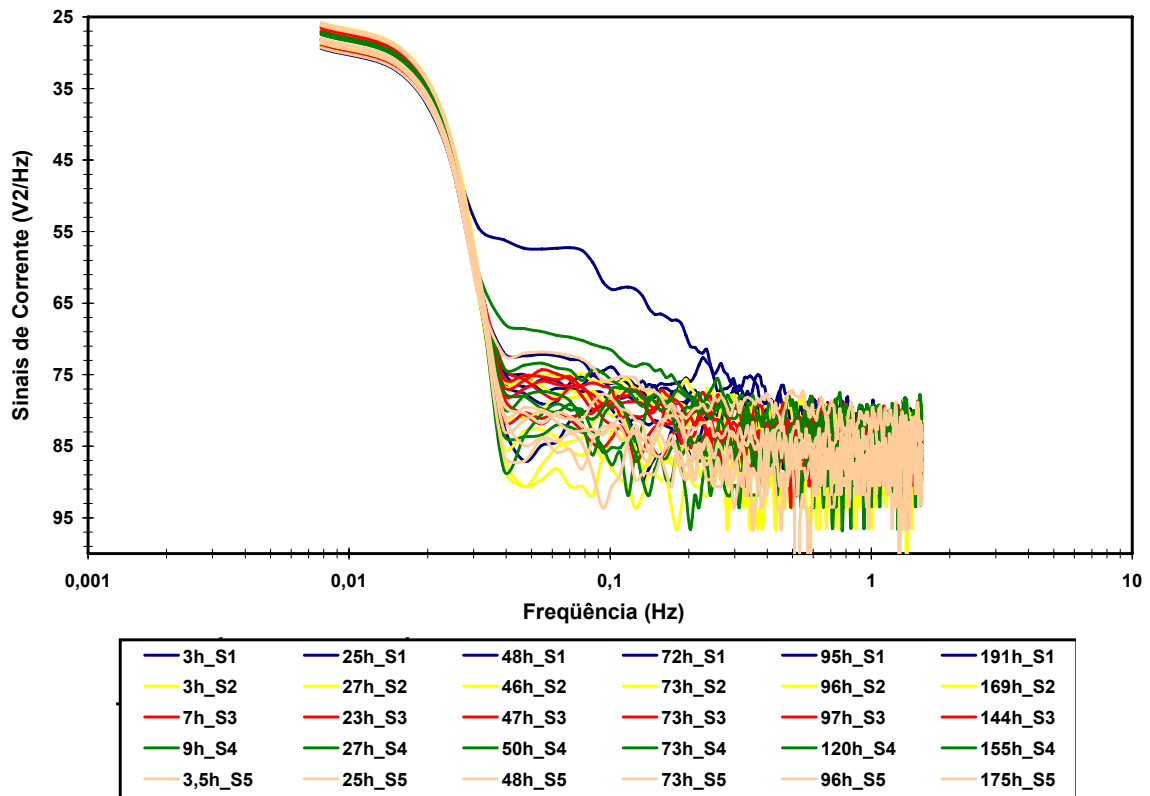


Figura 4.34: Registros das DSPs da corrente de 0 a 1,5Hz nos cinco solos saturados em água destilada.

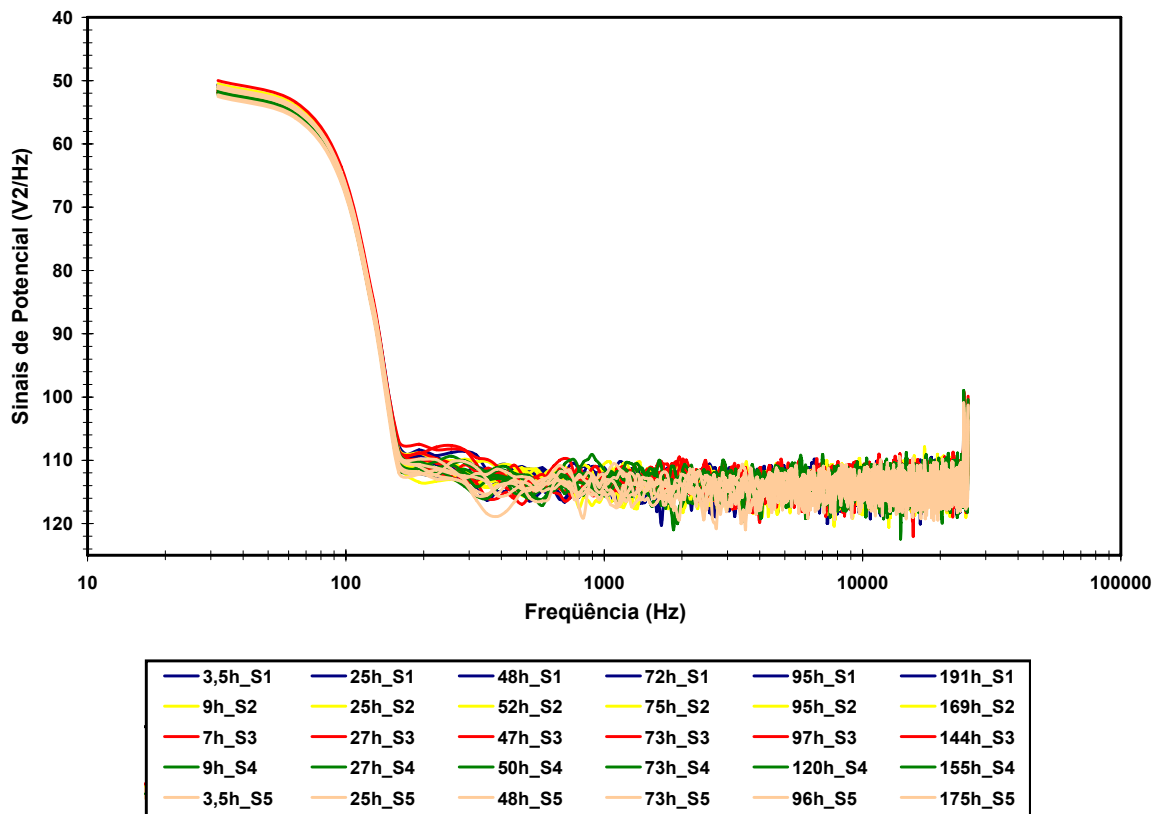


Figura 4.35: Registros das DSPs do potencial de 0 a 25,6kHz nos cinco solos saturados em água destilada.

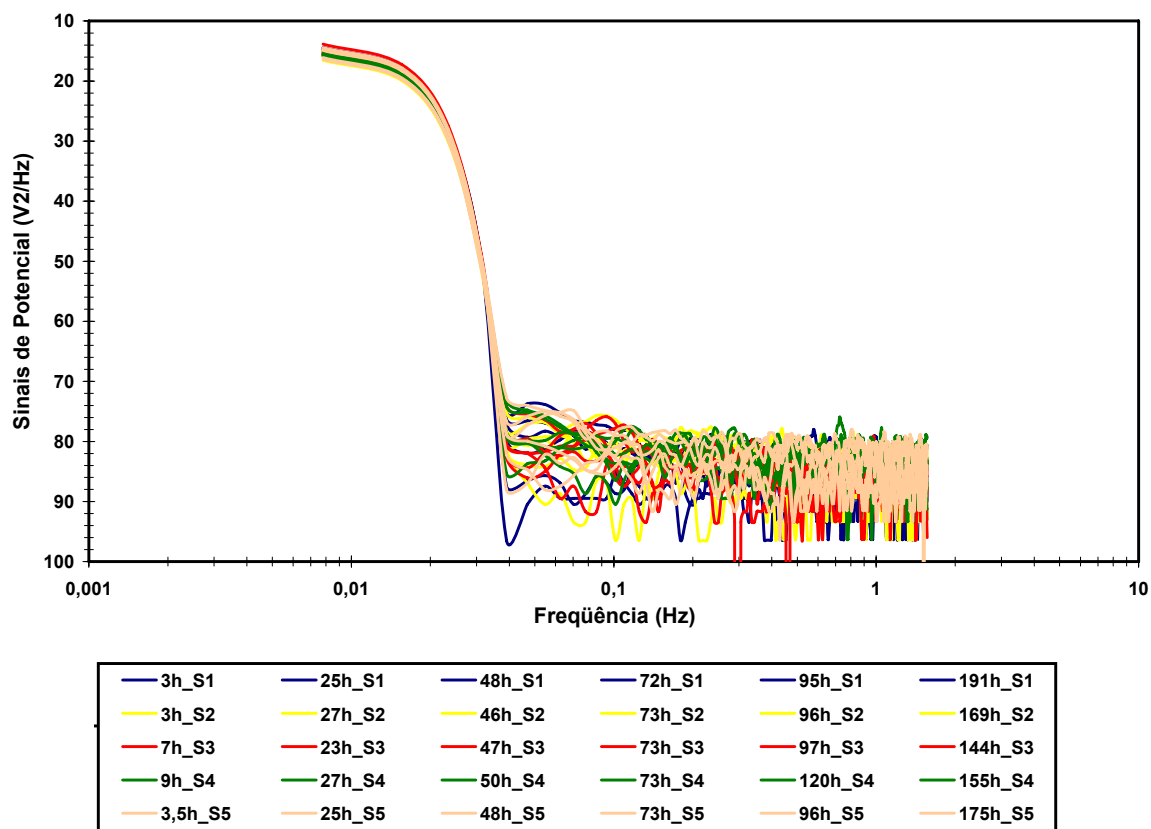


Figura 4.36: Registros das DSPs do potencial de 0 a 1,5Hz nos cinco solos saturados em água destilada.

Os resultados dos sinais de potencial na banda de frequência de 0 a 25,6kHz sugerem homogeneidade de valores com variações quase imperceptíveis como mostra a figura 4.35. Já a figura 4.36 sugere maior variação dos valores de potencial em faixas de frequências baixa, possibilitando uma avaliação visual com maiores percepções de resultados, contudo nenhum das DSPs mostrou suficiente variação para que possa ser caracterizada.

As figuras 4.33 e 4.34 mostram as DSPs de corrente para as bandas de frequência de 0 a 25,6kHz e de 0 a 1,5Hz respectivamente. Ambos os gráficos demonstram maior flutuação dos sinais, entretanto continuam, como nos resultados do extrato aquoso dos solos (Figuras 4.29 e 4.30), com variações pouco significativas, ainda que sejam maiores que as flutuações dos sinais de potencial. Isso confirma a necessidade de estudos sobre a área das DSPs auxiliada por um *software* matemático que possam traduzir os traçados gráficos em resultados numéricos comparáveis. Com isso, não se pode afirmar com clareza os acontecimentos dos gráficos 4.29 a 4.36.



Nos resultados obtidos com a *soil box* B foi possível variarmos a umidade do solo *in natura* e medir a porcentagem de água, pontualmente, contida nas cinco amostras de solo estudadas, utilizando a metodologia apresentada no Capítulo III sobre reflectometria no domínio do tempo (TDR) – TRIME-ES. A cada mudança de umidade dos solos foram realizados os experimentos de ruído eletroquímico e calculado as DSPs de potencial e corrente para cada situação, nas mesmas bandas de frequência para os experimentos em extrato aquoso, como mostrado nas figuras que seguem abaixo.

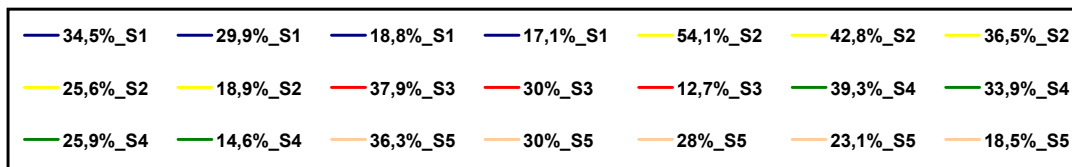


Figura 4.37: Legenda para as figuras 4.38, 4.39, 4.40 e 4.41, com os respectivos solos e porcentagem de umidade.

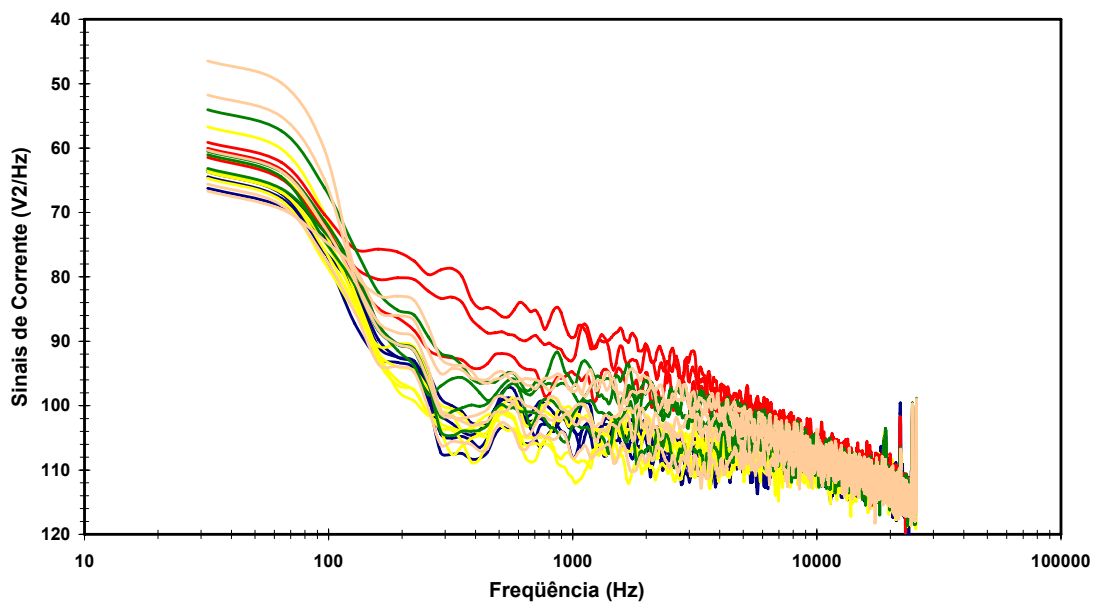


Figura 4.38: Registros das DSPs da corrente de 0 a 25,6kHz nos cinco solos para diferentes umidades.

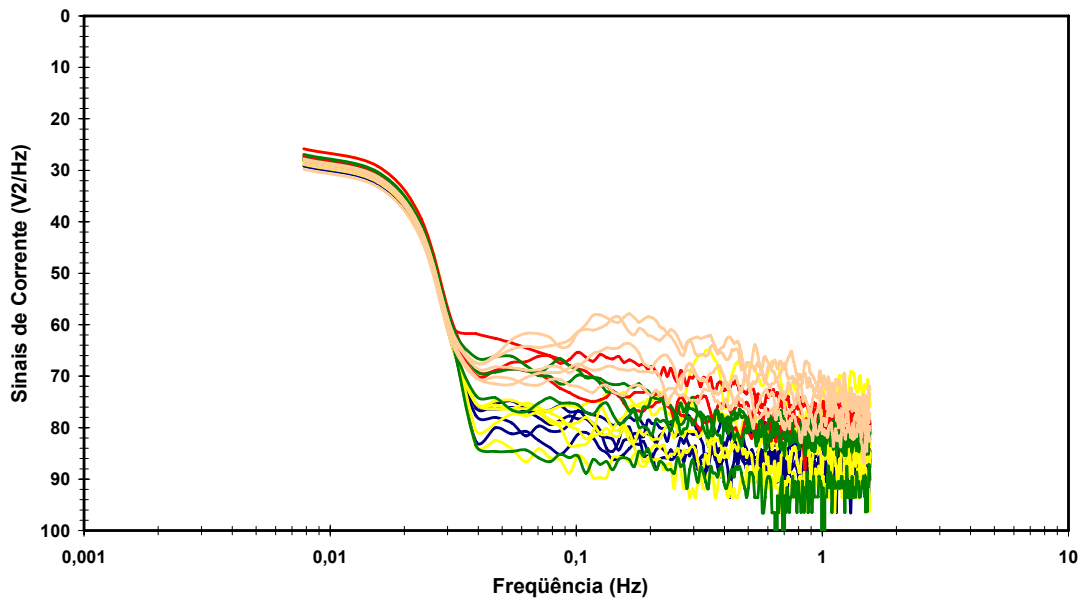


Figura 4.39: Registros das DSPs da corrente de 0 a 1,5Hz nos cinco solos para diferentes umidades.

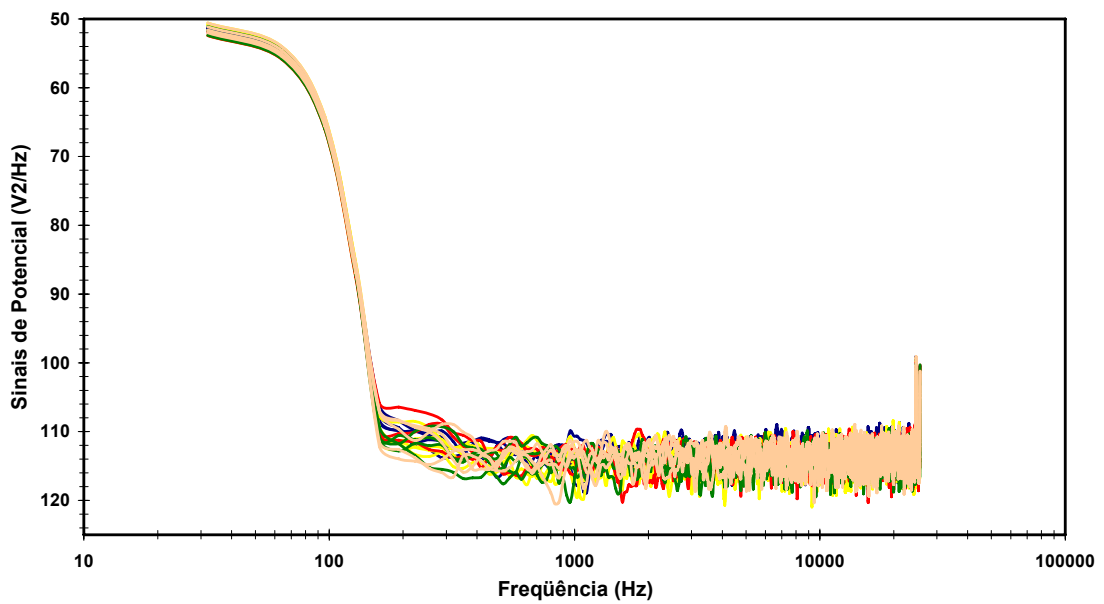


Figura 4.40: Registros das DSPs do potencial de 0 a 25,6kHz nos cinco solos para diferentes umidades.

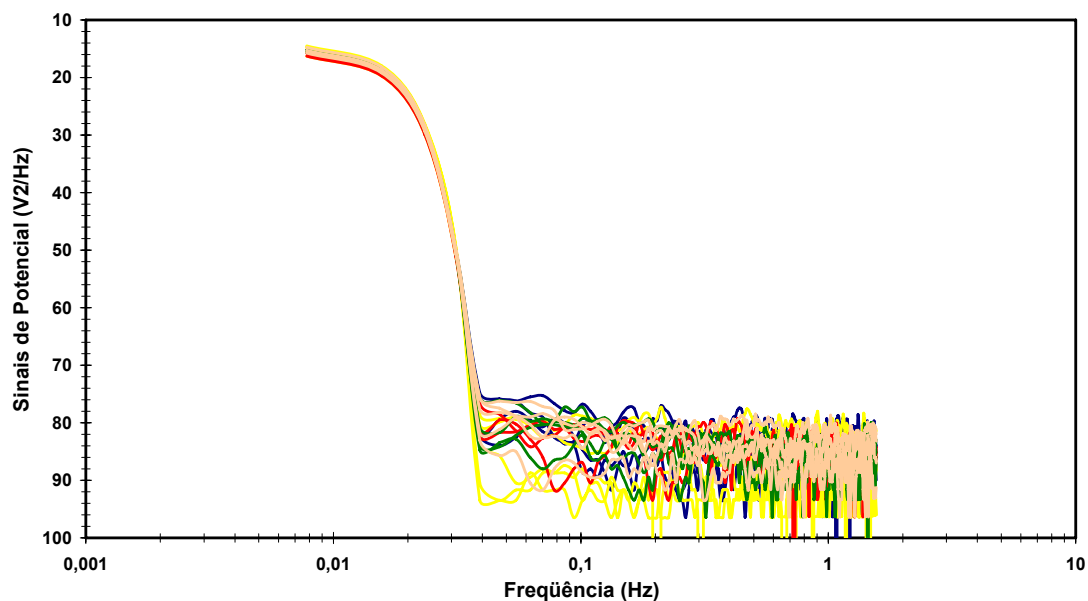


Figura 4.41: Registros das DSPs do potencial de 0 a 1,5Hz nos cinco solos para diferentes umidades.

As variações de umidade registradas pelo TRIME-ES proporcionaram a identificação de maior flutuação nos sinais de corrente, para as duas bandas de frequência propostas. É visualmente clara a variação das DSPs com a redução da umidade dos solos.

As figuras 4.39 e 4.40 refletem graficamente os resultados obtidos anteriormente com os ensaios de ruído eletroquímico nas determinações das DSPs de potencial. Com isso, verifica-se que, mesmo com variação da umidade nos solos pesquisados, as oscilações de potencial, para frequências baixas e altas, são pouco eficientes para a caracterização eletroquímica dos solos.

Em todos os experimentos de ruído eletroquímico com a *soil box* B utilizou-se eletrodos de aço-carbono retangulares, com todas as faces em contato com o eletrólito. Se compararmos as medidas realizadas com a *soil box* A, que usou somente uma face em contato com o eletrólito, observa-se que as diferenças foram irrisórias.

## V – CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas com a aplicação de técnicas eletroquímicas para caracterizar cinco diferentes tipos de solo foram as seguintes:

1. Considerando-se que os solos pesquisados se dividiam em dois grupos distintos nas avaliações de corrosividade, segundo os Índices de Steinrath e Steinrath Modificado, observou-se que:
  - a. Para o solo S4, classificado como de corrosão moderada pelos índices de Steinrath, obteve-se uma correlação completa entre os índices e as técnicas eletroquímicas utilizadas.
  - b. Para os solos S1, S5, S2 e S3, classificados como pouco corrosivos, verificou-se divergências entre as avaliações por técnicas eletroquímicas e os índices utilizando-se o extrato do solo. Para as medidas eletroquímicas empregando o solo *in natura*, ocorreu divergência apenas para os solos S5 e S3.
2. As medidas de resistência do solo *in natura* o multímetro *Agilent*, as resistências de polarização ou do eletrólito, realizadas pelos ensaios de impedância eletroquímica, e as resistências ôhmicas 1 e 2 pelos ensaios galvanostáticos, mostraram equivalência de resultados, levando a uma classificação coerente de corrosividade por esses parâmetro.
3. Os resultados de curvas de polarização anódica em extrato e medidas de impedância eletroquímica no mesmo meio divergiram apenas em relação aos solos pouco corrosivos, apresentando equivalência em relação ao solo S4 de maior corrosividade.
4. Os ensaios galvanostáticos, indicaram que, para diferentes tipos de solo, são necessárias diferentes sobretensões catódicas para proteção e, conseqüentemente, diferentes densidades de corrente para proteger catodicamente uma estrutura metálica enterrada. Os valores de corrente diferenciados são devidos não apenas a diferenças de resistividade do solo,

sendo afetados diretamente pelo potencial de corrosão do aço em cada tipo de solo.

5. As curvas de polarização anódica permitiram avaliar a agressividade dos solos por meio das resistências de polarização e pelas densidades de corrente anódica em sobretensões de 50, 100 e 200mV relativas ao potencial de corrosão. Os dois métodos apresentaram resultados coerentes com divergências apenas entre os solos S2 e S3 ao se comparar a densidade de corrente calculada com sobretensões de 100mV com a resistência de polarização.
6. A classificação dos solos pela resistividade dos extratos aquosos proporcionou resultados incoerentes em relação aos demais métodos, provavelmente em consequência da pouca variabilidade nos valores de resistência medidos, caracterizando qualitativamente os meios em ordem de tendência inversa em relação às classificações obtidas por outras técnicas eletroquímicas, demonstrando baixa confiabilidade.
7. Os diagramas de *Nyquist* obtidos nos extratos foram mais bem definidos e interpretáveis do que os diagramas obtidos no solo *in natura* para os dois sistemas de instrumentação utilizados. Observou-se que com o aumento do tempo de imersão dos eletrodos nos extratos, as curvas de EIS diminuíram a resistência do eletrólito. Esse comportamento é provavelmente devido ao aumento da concentração de íons dissolvidos na solução. No solo *in natura* os experimentos de EIS apresentaram comportamento inverso, devido ao provável aumento da resistência na superfície metálica por partículas sólidas aderidas.
8. Constatou-se a possibilidade de utilização de eletrodos de referência virtuais para a realização de medidas de EIS nos extratos dos solos, com equivalência de resultados quando eletrodos de referência convencionais são utilizados.
9. As medidas eletroquímicas durante o processo de remoções de umidade nos solos, utilizando o método TDR para registro de umidade, mostraram-se coerentes indicando o aumento da resistência dos solos com a redução da umidade.

10. Os resultados de ruído eletroquímico de potencial e de corrente não permitiram a caracterização clara dos solos ou extratos. Sugere-se contudo o uso de métodos computacionais de análise para uma melhor definição da possibilidade de uso da técnica na identificação de tipos de solos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão - Corrosão Localizada por Corrente de Interferência. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/fotcol23.htm>>, Acesso em: 20 outubro 2006.

ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão, 5 - Polarização - Passivação - Velocidade de Corrosão. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/corros15.htm>>, Acesso em: 22 julho 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method: ASTM G57 – 95a (revised), 1995.

*AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS, Managing system integrity of gas pipelines: ASME B31.8S-2001, Code for Pressure Piping, B31, 2001.*

AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS, Standard Test Method for Measuring pH of Soil for Use in Corrosion Testing: ASTM G51, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Classificação por Composição Química de Aços para Construção Mecânica: NBR-6006, Rio de Janeiro, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rochas e solos: NBR-6502, Rio de Janeiro, 1995, 18p.

BAPTISTA, W., MAGALHÃES, F.C., CASTINHEIRAS, W., et al., “Monitoração da Corrosão Externa em Oleoduto - Parte II”, *CT SEMEC*, 1994.

- BEACKMANN, W. VON, SCHWENK, W., PRINZ, W., “Handbook of Cathodic Corrosion Protection: Theory and Practice of Electrochemical Protection Processes”, cap. 2 e 10, p. 279-85, 65-70, Third Edition, Gulf Publishing Company, 1997.
- BEACKMANN, W. VON, SCHWENK, W., PRINZ, W., “Handbook of Cathodic Corrosion Protection: Theory and Practice of Electrochemical Protection Processes”, cap. 2 e 10, p. 279-85, 65-70, Third Edition, Gulf Publishing Company, 1997.
- BELMOKRE, M., MERIMAM, M. S., “Corrosion study of the Carbon Steel in Function of the Soil Moisture: Classical Electrochemical Method”, In: *Eurocorr*, 1999.
- BERGER, D., ZERELLA, M., “Na LDC’s Integrity Management Program”, In: *Proceedings of the Corrosion*, paper n° 03182, 2003.
- BOOTH G. H., “Criteria of soil aggressiveness toward buried metals. I-Experimental methods”, *British Corrosion Journal* 2 may (1967) 104. In: SERRA E.T., “Corrosão pelo solo: Agentes, avaliação e soluções”, In: *Eletricidade moderna* junho (1982) 28-36.
- BRADFORD, S. A., “Practical Handbook of Corrosion Control in Soil”, CAST Publications, Canada, 2002.
- BRONGERS, M. P. H., “Hazardous Materials Storage”, CC Technologies Laboratories, Inc., Dublin, Ohio, 2000.
- BSMT – British Standard Methods of Test for “Soils for Civil Engineering purposes”, part 9. In-situ tests, BS 1377, 1990.
- BUENO, A H. S, CASTRO, B. B., PONCIANO, J. A C G., 2007, “Assessment of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement susceptibility of buried pipeline steels”. In: *Environment-Induced Cracking of Materials*, Elsevier Science Press.

- 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 – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BULLARD, S. J., COVINO, B. S., RUSSELL, J. H., HOLCOMB, G. R., CRAMER, S. D., ZIOMEK-MOROZ, M., “Electrochemical Noise Sensors for Detection of Localized and General Corrosion of Natural Gas Transmission Pipelines”, *Albany Research Center – U.S. Department of Energy, Final Report for the Period July 2001 – October 2002.*
- CANADIAN ENERGY PIPELINE ASSOCIATION (CEPA), Submission to the National Energy Board, Proceeding MH-2-95, Vol.1, Issue 2, p.9, 1996.
- CARNEIRO, F. L., “Análise Dimensional e Teoria das Semelhanças e dos Modelos Físicos”, 2ª Edição, Editora UFRJ, 1996.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Solos – Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/relacao\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp). Acesso em: 19 dezembro 2006.
- CORNEJO, A., MULLER, F., “Medições de potenciais Passo a Passo em tensão contínua e alternada – estudo real de um gasoduto”, In: *24<sup>th</sup> CONBRASCORR*, Rio de Janeiro – Brasil, 2004.
- DENILSON, I. A., EWING, S. P., “Corrosiveness of Ohio soil”, In: *Soil Science* 40, 287, 1935.
- EG&G Princeton Applied Research, Application Note AC – 1, “Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)”, 11 p.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. “Sistema Brasileiro de Classificação de Solos”, Rio de Janeiro, Embrapa Solos. 1999, 412p.



ENCYCLOPEDIA BRITANNICA ON LINE – On Line Photograph. MLA Style: Soil profile. Disponíveis em: <<http://www.britannica.com/eb/art-19533>>; <<http://www.britannica.com/eb/art-19539>>; <<http://www.britannica.com/eb/art-19540>>; <<http://secure.britannica.com/ebc/art-19548>>; <<http://www.britannica.com/eb/art-19549>>; <<http://www.britannica.com/eb/art-19560>>; <<http://www.britannica.com/eb/art-19563>>; <<http://www.britannica.com/eb/art-19564>>, Acesso em: 05 julho 2006.

EPA-OUST, Environmental Protection Agency, Office of Underground Storage Tanks: Quarterly Report With Data on Number of Active and Closed Tanks. Disponível em: <<http://www.epa.gov/swerust1/cat/camarchv.htm>>, Acesso em: 15 dezembro 2006.

FCCC – Farwest Corrosion Control Company, Gardena, CA, USA. . Disponível em: <http://www.farwestcorrosion.com/fwst/instrum/mcm20.htm>. Acesso em: 03 janeiro 2006.

FEDELE, R.A., *Desafios da soldagem em tubulações*, Metalurgia e Materiais, ABM, v. 58, n. 521, p. 322-326, Maio - 2002.

FERREIRA, R. C., POUCIANO, J. A. C., MELLO, C. J. B., “Avaliação da Fragilização pelo Hidrogênio no aço API C110, utilizado em colunas de revestimento de produção de Petróleo”, In: *6º COTEQ*, Salvador BH, 2002.

FESSLER, R.R, GROENEVELD, T., AND ELSEA, A., “Stress-Corrosion and Hydrogen-Stress Cracking in Buried Pipelines”. *International Conference on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, NACE, June 1977.

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.

GENTIL, V., *Corrosão*. 3ª ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1996.

GIRARD, R., “Corrosion Trait. Protect Fin.”, 18, n. 2, 75, 1970.

GOIDANICH, S., LAZZARI, L., ORMELLESE, M., et al., “Influence of AC on carbon steel corrosion in simulated soil condition”, In: *16<sup>th</sup> ICC*, China - Beijing, 2005.

GOTLIEB, M., VIEIRA R. R., “Corrosividade dos solos”, *Metalurgia (ABM)* vol.25, n° 152, julho de 1970.

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

GUAN, S. W., “External corrosion protection systems for flammable and combustible liquids underground storage tanks”, In: *Emerald, Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 50, No 2, 2003, pp. 91–107.

HELM, G., HEIM, TH., HEINZEN, H. et al., *3<sup>RD</sup> International*, 32, Issue 5, p. 246, 1993. Disponível em:  
<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Manga/CultivodaMangueira/manejo.htm>>. Acesso em: 20 de maio de 2006.

*IMKO, MICROMODULTECHNIK – GMBH, Professional Solution for soil moisture measurement and data logging in hydrology, forestry, agricultural, environmental an earth science, TRIME® - TDR. Ettlingen, Germany, p.01-25, 2003.*

*INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Petroleum and natural gas industries – Cathodic protection of pipelines transportation system: ISO 15589-1, Part: 1, On-land pipelines, Published in Switzerland, 2003.*

ISA – Instituto Superior de Agronomia – Universidade Técnica de Lisboa – Departamento de Ciências do Ambiente – Textos: Propriedades Dinâmicas do Solo. Disponível em: <[http://www.isa.utl.pt/dca/Pedologia/textos/Prop\\_dinamicas\\_05-06s.pdf](http://www.isa.utl.pt/dca/Pedologia/textos/Prop_dinamicas_05-06s.pdf)>. Acesso em: 15 dezembro 2005.

IVERSON, W. P., *Science*, 151, pp. 986 – 988, 1996.

JANKOWSKI, J., “Monitoring Methods of Cathodic Protection of Pipelines”, *project 7T08C03617 from KBN, the State Committee for Scientific Research, Poland*, 2003.

KANE, R. D., EDEN, D.A, EDEN, D.C., “Online, real-time corrosion monitoring for improving pipeline integrity – technology and experience”, In: *Proceedings of the Corrosion*, paper n° 03175, 2003.

KNOX, R.C., SABATINI, D.A, CANTER, L.W., “Subsurface Transport and Fate Processes”, 430 pp., Lewis Publishers, Florida USA, 1993.

LEVLIN, E., VINKA, T-G., “Corrosion in an Urban Soil Profile – Aeration Cell Experiment in situ in the Soil”, In: *Eurocorr*, London 2000.

LIMA, K.R.S., “Comportamento de Aços da Classe API em Corrosão Sob Tensão”, 2002. 92 f. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LISBOA, M. B., SERRA, E. T., “Fratura em componentes de usina hidrelétrica provocada por corrosão influenciada por microorganismos”, In: *6º COTEQ*, Salvador BH, 2002.

LOPES, A. S., GUIDOLIN, J. A., *Interpretação de Análise de Solo – Conceitos e Aplicações*. 3ª ed., São Paulo, ANDA, 1989, 64 p. Boletim Técnico 1.

- LOPES, A. S., SILVA, M. DE C. E GUILHERME, L.R. G., Acidez do solo e calagem, 3ª ed., São Paulo, ANDA, 1990, 22 p. Boletim Técnico 2.
- MAGALHÃES, F. C. M., BAPTISTA, W., PENNA, M. O., et al., “Critérios para Avaliação da Corrosividade de Solos por Bactérias Redutoras de Sulfato”, In: 6º COTEQ, Salvador BH, 2002.
- MASIELA, Z., PEREIRA, J., “Using the Direct Current Voltage Gradient Technology as a quality control tool during construction of new pipelines”, In: *Engineering Failure Analyses*, Vol. 5, No. 2, pp. 99–104, 1998.
- MINXU, L., XINWEI, Z, JINHENG, L, et al., “In-service oil and gas pipeline safety assessment practice and progress in China”, In: *Corrosion 2003*, paper n° 03152.
- MOSZKOWICZ, V. N., “Monitoração de Deformações em Dutos Utilizando Sensores a Fibra Óptica com base em Rede de Bragg”, *Boletim Técnico PETROBRÁS*, v. 45, n. 2, pp. 160-176, (abr. /jun.) 2002.
- NATIONAL ENERGY BOARD (NEB), report of inquiry, “*Stress Corrosion Cracking on Canadian Oil Gas Pipelines*”, Canada, April 1996.
- NETO, A. C., “As Propriedades do Solo” - Tópicos Básicos de Irrigação, 2º Fascículo – 15p.
- OLIVER, J. H. L., FILHO, B. G. S., “Avaliação da suscetibilidade de corrosão sob tensão (CST) em duto sujeito à movimentação de solo”. In: 6º COTEQ, Salvador BH, 2002.
- PANNONI, F. D., "Corrosão em Estacas de Aço Cravadas no Solo", In: *Publicação Açominas*, 2002.
- PARKINS, R. N., BLANCHARD, W. K. and DELANTY, B. S., “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 1994.

- PIMENTA, G. S., MAGALHÃES, A. O., SILVA, C. A. M., et al, “Padrão de Gerenciamento da Corrosão Interna dos dutos da Petrobrás”, In: 7<sup>a</sup> COTEQ, Florianópolis SC, 2003.
- POLIVANOV, Helena, “Apostila de Pedologia” – Departamento de Geologia – IGEO – UFRJ – 1988.
- POURBAIX, M., *Atlas D'Équilibres Électrochimiques a 25 °C*, Paris, Publication du Centre Belge D'Étude de la Corrosion (CEBELCOR), 1963.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J. A., “Uso eficiente de calcário e gesso na agricultura” In: *W. Espinoza e J. A. Jorge (ed.)*. Anais do Simpósio sobre Fertilizantes na Agricultura Brasileira, EMBRAPA – DEP, p.323-346, Brasília, DF, 1984.
- RANKIN, L. G., “Pipeline integrity information integration”, In: *Corrosion 2004*, paper n° 04175.
- REVISTA TERRA, Editora Peixes, edição 156, ano 13, p. 16, abril de 2005.
- RIBEIRO, A.C. – “Resultados da avaliação da eficácia do sistema de proteção contra corrosão de dutos enterrados através da utilização da técnica DC-Voltage Gradient”, In: 7<sup>a</sup> COTEQ, Florianópolis SC, 2003.
- RIBEIRO, A.C., “Avaliação da eficácia do sistema de proteção contra corrosão externa de dutos enterrados, através do levantamento de potenciais eletroquímicos tubo/solo de polarização e avaliação do revestimento externo, por métodos não convencionais”, PMT-5000, 2004.
- ROBINSON, W. C., “Testing Soil for corrosiveness”, Materials Performance, Intermountain Corrosion Service Inc., National Association of Corrosion Engineers Publisher, vol. 32, n°4, pp. 56-58, 1993.
- RODRIGUES, L. M., DICK, L. F. P., “Estudo da corrosividade de solos ao longo dos oleodutos OSCAN, ORSUL e ORNIT”, In: 8<sup>a</sup> COTEQ, Salvador BA, 2005.

ROMANOFF, M., *Underground Corrosion*, National Bureau Standards Circular 579, US Government Printing Office, Washington 1957.

ROSENQUYST I. P., “Subsoil corrosion of steel”, nº 42, Norwegia geotechnical institute of solo, 1961

SÁ, E. M., BUENO, B. S., “Avaliação do efeito da corrosão no comportamento geotécnico de condutos enterrados através de ensaios em modelos reduzidos”, *Boletim Técnico PETROBRÁS*, v. 47, n. 1, pp. 1-14, (jan. /mar.) 2004.

SERRA, E. T., *Corrosão pelo solo: agentes avaliação e soluções*, In: *Eletricidade Moderna*, pp. 28-36, Junho 1982.

SIBCTI - SISTEMA BRASILEIRO DE CLASSIFICAÇÃO DE TERRAS PARA IRRIGAÇÃO - Fotos da Caracterização Ambiental dos Solos da Região de Petrolina/PE . Disponível em: <<http://www.cnps.embrapa.br/sibcti/fotos/caracterizacao.htm>>. Acesso em: 25 setembro 2006.

SILVA, J. M., LÁZARIS, J., KENNY, E. D., et al., “Resistividade de solo, obtenção em laboratório e comparação com resistividade de solo obtida em campo pelo método de quatro pontos (Método de Wenner)”, In: *24º CONBRASCOR*, Rio de Janeiro 2004.

SILVA, J. M., RIBAS, R. M., TERSARIOL, L. H., “Determinação de cloretos em solos e classificação de sua agressividade na corrosão de materiais metálicos pelo solo”, In: *8º COTEQ*, Salvador BH, 2004.

SILVA, M. S. L. E GOMES, T. C. A., “Cultivo da Mangueira”, *Embrapa Semi-Árido – Sistemas de Produção*, 2 – ISSN 1807-0027 Versão Eletrônica, Julho/2004.

SOILS OF ARID REGIONS OF THE UNITED STATES AND ISRAEL – Introduction to Soil of Arid Regions – Soil Classifications Systems. Disponível em: <<http://cals.arizona.edu/OALS/soils/entry.html> - 2002>. Acesso em: 13 outubro 2006.

SOUZA, J. P., 1987, Aplicação de técnicas eletroquímicas na avaliação de inibidores de corrosão: Estudo do comportamento do ferro em etanol combustível, Tese de D.Sc – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SPOSITO, G., “Applied Environmental Geochemistry”, pp. 123-170, Eds. I. Thornton, Academic Press, London, 1983.

STARKEY, R. L., WRIGHT, K. M., “Anaerobic Corrosion of Iron in Soils”, *Amer. Gas. Assoc.*, NY, 1945.

STRATFULL R. F., “A new Test for Estimation Soil Corrosivity Based on Investigation of Metal Highway Curverts”, *Corrosion* Vol. 17 n°. 10, 1961.

THE AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Making System Integrity for Hazardous Liquid Pipelines: API 1160, 1<sup>st</sup> Edition, November 2001.

THE AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Specification for Line Pipe: API 5L, 42<sup>nd</sup> Edition, July 2000.

THE NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, Standard recommended practice – Preparation, Installation, Analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations: NACE RP0775-99, Texas, 1999.

THE NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, Pipeline external corrosion direct assessment methodology: NACE RP0502-2002, Texas, 2002.

- THOMAS, S. M. J. J., PRAGER, L.H., VOERMANS, C. V. M., *et al.*, “Deterministic pipeline integrity assessment to optimize corrosion control and reduce cost”, In: *Proceedings of the Corrosion*, paper n° 02075, 2002.
- TILLER, A.K., “A Review of the European Research Effort on Microbial Corrosion between 1950 e 1984”, In: *International Conference on Biologically Induced Corrosion*, NACE – 8, 1985.
- TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., ARPAIA, M., “Methods of Determination of Soil Corrosiveness With Respect to Metallic Structures”, In: *Chinica Pura ed Applicata*, v. III, Sezione V, n. 4, pp. 43-59, 1972.
- VINKA, T-G., CAMITZ, G., “Corrosion of Zinc Coated Steel in Swedish Soil”, In: *13<sup>th</sup> ICC*, paper 439, 1996.
- WANG, R-K, LUO, J-S., OUNG, J-C.,”AC-induced corrosion in burried pipelines”, In: *16<sup>th</sup> ICC*, China - Beijing, 2005.
- WENK, R. L., “Field Investigation of Stress Corrosion Cracking”. In: *Proceedings of the Fifth Symposium on Line Pipe Research*, PRCI. L30174.
- WILMOTT, M. J., DIAKOE, D. A., “Factors Influencing Stress Corrosion Cracking of Gas Transmission Pipelines: Detailed Studies Following a Failure”, Part1: Environmental Conditions, In: *ASME Intl. Pipelines Conf.*, v.1, p. 507-524, 1996.
- WYATT, B. S., “Advanced systems of over line assessment of coatings and cathodic protection”, In: *Umist cathodic protection conference*, Manchester, 2003.



## ANEXO

O Analisador de Espectro da Hewlett Packard modelo HP35665A foi gerenciado pelo *software* HPVVEE versão 4.0, produzido pela *Agilent Technologies, Inc.* A comunicação entre o computador e o analisador foi feita por intermédio de uma placa controladora GPIB (*General Purpose Interface Bus – IEEE 488.2*) de aquisição de dados da *National Instruments Corporation*. Foram configurados dois programas com o *software* HPVVEE para aquisição de dados e controle dos ensaios de impedância eletroquímica e ruído eletroquímico. O item III desse trabalho demonstra as ligações para ambos os procedimentos de medidas.

A figura abaixo demonstra o programa para ensaios de impedância eletroquímica, onde é gerado pelo *Painel Driver* um objeto que simula o painel frontal do analisador de espectro (*I/O → Instrument Maneger*), com interface HP-IB e endereço 1411. Nas configurações avançadas o endereçamento do arquivo “hp35665a.cid” corresponde ao painel controlador. Na opção *GetDevice* o botão *Painel Driver* gera o painel do analisador e inicializa a comunicação.

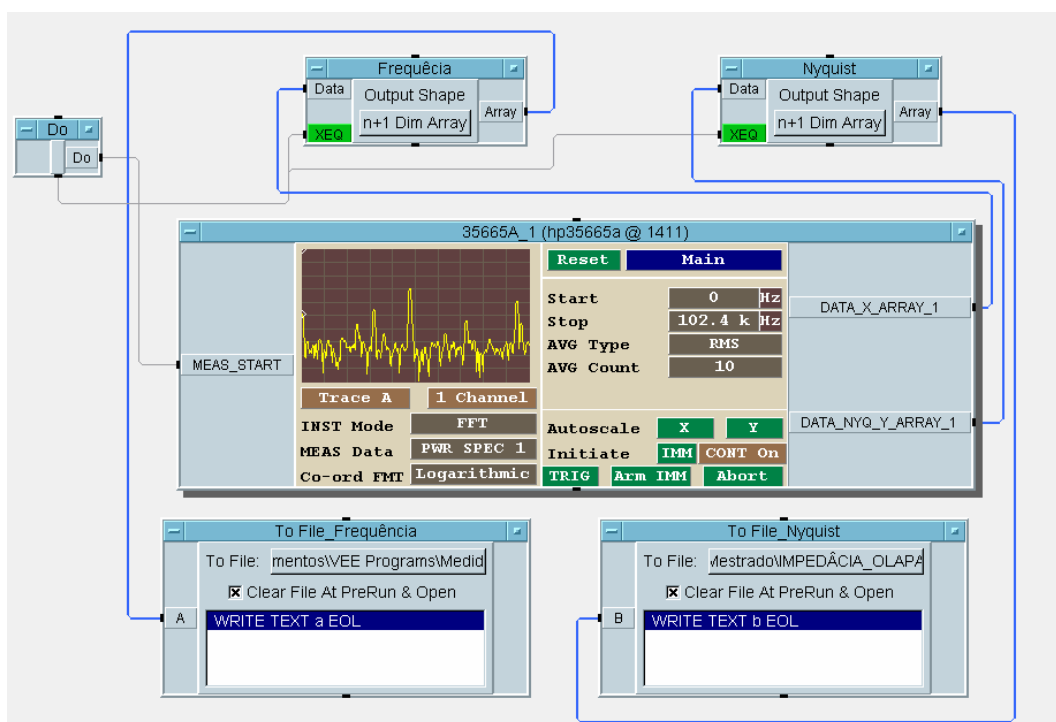


Figura 1: Programa para gerenciar ensaios de impedância eletroquímica.

Com o botão direito do *mouse* sobre o painel gerado na área de trabalho do HPVÉE escolhe-se os terminais de entrada e saída de dados para os ensaios de impedância eletroquímica: saída eixo x, DATA\_X\_ARRAY\_1, saída eixo y, DATA\_NYQ\_Y\_ARRAY\_1 e entrada MEAS\_START. Nos ensaios de ruído eletroquímico a única variável será o eixo y: DATA\_Y\_ARRAY\_1. A figura 1 demonstra como devem ser realizadas as conexões entre os objetos do programa. Nunca esquecendo de salvar o programa quando terminado.

*DATA* → *COLLECTOR*: adiciona o coletor de dados que será conectado às saídas do painel.

*I/O* → *To* → *File*: adiciona os receptores de dados que geram arquivos no formato ASCII e podem ser trabalhados em *softwares* de planilhas.

*Flow* → *Do*: adiciona o objeto que aciona o início da medida a ser realizada.

Configuração do painel para ensaios de impedância eletroquímica:

1. Reset.
2. 2 Channel.
3. Co-ord FMT: Nyquist.
4. Main: Source Setup: ON: Level 1 VPK: Source Setup: Main.
5. INST Mode: Swept Sine: Abort.
6. Main: FREQ Setup: Start valor desejado: Stop valor desejado: Sweep LOG: Sweep DOWN: Resolution Setup: Auto RES On: RES 20 Pnt/Swp: MIN RES: 20 Pnt/Swp.
7. FREQ Setup: Input Setup: Channel 1 More: Units V: Range 3: Return: Channel 2 More: Units V: Range 3.
8. XY Scale: Y Axis Scaling: Auto Scale On: XY Scale.
9. Average Setup: Fast AVG On: SETT Time 2: INT Time 2: Average Setup.
10. MISC: MEAS Timeout 5000: MISC: Main.
11. Ctrl + G = Run: inicia a medida.

### Configuração do painel para ensaios de ruído eletroquímico:

1. Reset.
2. 1 Channel (MEAS Data: PWR SPEC 1) ou 2 Channel (MEAS Data: PWR SPEC 2).
3. Main: Average Setup: Averaging On: TERM CNTRL Freeze: Count depende da banda de frequência. Average Setup.
4. Main: FREQ Setup: Start valor desejado: Stop valor desejado: Resolution xxx Lines (número de pontos).
5. FREQ Setup: Input Setup: Channel 1 More: Units V: Range 3: Return: Channel 2 More: Units V: Range 3.
6. XY Scale: Y Axis Scaling: Auto Scale On: XY Scale.
7. XY Units: More: Y units V<sup>2</sup>/Hz
8. Ctrl + G = Run: inicia a medida.