

ESTUDO DA CORROSÃO PELO SOLO – AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DE
AMOSTRAS DE SOLO DO CONTINENTE ANTÁRTICO E DA REGIÃO SUDESTE DO
BRASIL

Carlos Alberto Martins Ferreira

TESE 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. Lúcio Sathler, D. Sc.

Dra. Denise Souza de Freitas, Ph. D.

Prof.^a Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2005

FERREIRA, CARLOS ALBERTO MARTINS

Estudo da corrosão pelo solo – avaliação da corrosividade de amostras de solo do Continente Antártico e da Região Sudeste do Brasil [Rio de Janeiro] 2005

XII. 124 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ), M. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, (2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Corrosão pelo solo
2. Aços API X60 e ASTM A-131 Grau A
3. Antártica
4. Araxá

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

"Para tudo há um tempo, para cada coisa há um momento debaixo dos céus: tempo para nascer, e tempo para morrer; tempo para plantar, e tempo para arrancar o que foi plantado; tempo para matar, e tempo para sarar; tempo para demolir, e tempo para construir; tempo para chorar, e tempo para rir; tempo para gemer, e tempo para dançar; tempo para atirar pedras, e tempo para ajuntá-las; tempo para dar abraços, e tempo para apartar-se; tempo para procurar, e tempo para perder; tempo para guardar, e tempo para jogar fora; tempo para rasgar, e tempo para costurar; tempo para calar, e tempo para falar; tempo para amar, e tempo para odiar; tempo para a guerra, e tempo para a paz."

(Eclesiastes 3, 1-8)

A Sagrada Família do Céu e à Sagrada Família da Terra

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

Aos amigos Ana Beatriz e André do GOU São José pelas orações, amizade e fidelidade.

Ao amigo Saint Clair, por partilhar de todos os momentos de dor e alegria desde o início do mestrado, pelas amostras de solo e pelas orientações no campo profissional.

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

Ao prof. Lúcio Sathler, pelos ensinamentos e orientações.

Ao prof. Miranda, pelos conhecimentos compartilhados.

A Prof.^a Simone, pela simplicidade e companheirismo.

Ao prof. Delmo do Instituto de Química pelas análises cromatográficas e por sua disponibilidade.

Ao pesquisador Daniel Perez da Embrapa, pela simplicidade e pelas análises realizadas.

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

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

Ao futuro doutor Alysson pelas orientações e pelo bom bate papo.

Aos companheiros de laboratório: Helga, Daniel, Dayanne, Zuleica,, George, Pablo, Roane, Jéssica .

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

ESTUDO DA CORROSÃO PELO SOLO – AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DE AMOSTRAS DE SOLO DO CONTINENTE ANTÁRTICO E DA REGIÃO SUDESTE DO BRASIL

Carlos Alberto Martins Ferreira

Março/2005

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O estudo da corrosão tem sido de grande importância devido ao elevado número de tubulações ou tanques enterrados, podendo ser um problema real para a economia e o meio ambiente com o passar dos anos.

No presente trabalho estudou-se a suscetibilidade dos aços API X60 e ASTM A-131 à corrosão em contato com o solo nas regiões de Araxá, em Minas Gerais, e no Continente Antártico, respectivamente. Foram feitas análises físico-químicas dos solos estudados, a fim de determinar suas composições, curvas de polarização para se avaliar o nível de corrosividade do solo.

Os resultados indicaram que se faz necessário uma análise completa deste meio para melhor compreensão de sua ação corrosiva e, posteriormente, escolher a melhor forma de proteção do material enterrado.

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

STUDY OF THE CORROSION FOR THE SOIL - EVALUATION OF THE CORROSIVITY OF SAMPLES OF SOIL OF THE ANTARCTIC CONTINENT AND THE SOUTHEASTERN REGION OF BRAZIL

Carlos Alberto Martins Ferreira

March/2005

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Materials and Metallurgical Engineering

The study of the corrosion it has been of great importance due to the raised one I number of pipes or embedded tanks, being able to be a real problem for the economy and the environment with passing of the years.

In the present work it was studied susceptibility of steel API X60 and ASTM A-131 to the corrosion in contact with the soil in the regions of Araxá, in Minas Gerais, and the Antarctic Continent, respectively. Analyses had been made physic-chemistries of studied soil, in order to determine its compositions, curves of polarization to evaluate the level of corrosivity of the soil.

The results had indicated that a complete analysis of this way for better understanding of its corrosive action e becomes necessary, later, to choose the best form of protection of the embedded material.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO	10
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
II. 1 – CONTINENTE ANTÁRTICO.....	12
II. 1. 1 – O TRATADO DA ANTÁRTICA	13
II. 1. 2 – A ESTAÇÃO BRASILEIRA.....	14
II. 1. 3 – MEIO AMBIENTE ANTÁRTICO.....	14
II. 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLO	17
II. 3 – NATUREZA DOS SOLOS	18
II. 4 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	21
II. 5 – FATORES DETERMINANTES DA AGRESSIVIDADE DO SOLO	22
II. 5. 1 – ACIDEZ OU ALCALINIZAÇÃO.....	23
II. 5. 2 – AERAÇÃO	25
II. 5. 3 – UMIDADE.....	26
II. 5. 4 – SAIS SOLÚVEIS.....	27
II. 5. 5 – CONDIÇÕES MICROBIOLÓGICAS	28
II. 5. 6 – POTENCIAL REDOX.....	30
II. 5. 7 – RESISTIVIDADE.....	31
II. 6 – MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO SOLO	35
II. 7 – SISTEMAS DE PROTEÇÃO	41
II. 7. 1 – REVESTIMENTO.....	41
II. 7. 2 – PROTEÇÃO CATÓDICA.....	45
II. 7. 2. 1 – PROTEÇÃO CATÓDICA POR ANODOS GALVÂNICOS	46
II. 7. 2. 2 – PROTEÇÃO CATÓDICA POR CORRENTE IMPRESSA	47
III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
III. 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS AÇOS.....	49
III. 2 – SOLUÇÃO UTILIZADA PARA OS TESTES	51
III. 3 – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	53
III. 4 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA	54
IV – RESULTADOS E DISCUSSOES.....	55
IV. 1 – ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA	58

IV. 1. 1 – SOLO DA ANTÁRTICA	58
IV. 1. 2 – SOLO DE ARAXÁ	66
IV. 2 – MEDIDAS DE POTENCIAL REDOX	78
IV. 2. 1 – POTENCIAL REDOX DAS AMOSTRAS DE SOLO DA ANTÁRTICA	78
IV. 2. 2 – POTENCIAL REDOX DAS AMOSTRAS DE SOLO DE ARAXÁ.....	80
IV. 3 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO	82
IV. 3. 1 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO COM AMOSTRAS DE SOLO DA ANTÁRTICA.....	82
IV. 3. 2 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO COM AMOSTRAS DE SOLO DE ARAXÁ	90
IV. 4 – MEDIDAS DE POTENCIAL COM ELETRODO DE ANTIMÔNIO	104
IV. 4. 1 – MEDIDAS DE POTENCIAL COM ELETRODO DE ANTIMÔNIO EM AMOSTRAS DE SOLO DA ANTÁRTICA.....	104
IV. 4. 2 – MEDIDAS DE POTENCIAL COM ELETRODO DE ANTIMÔNIO EM AMOSTRAS DE SOLO DE ARAXÁ	106
IV. 5 – RESUMO DOS CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DE CORROSIVIDADE.....	110
V – CONCLUSÃO	115
VI – ESTUDOS FUTUROS	117
VII – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	118
ANEXO	123

I – INTRODUÇÃO

A corrosão, segundo GENTIL [1], pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração, causada por interações físico-químicas entre o material e o meio a que se encontra exposto, pode levar a alterações prejudiciais ao seu desempenho, tornando-o inadequado para o uso e possibilitando danos associados a sua deterioração, como uma contaminação do meio causada pelo vazamento de substâncias contidas em reservatórios construídos com o material. Uma situação particular seria a da corrosão induzida pelo solo de estruturas metálicas enterradas.

O estudo do solo como meio corrosivo é considerado como de grande importância, em função do elevado número de tubulações e reservatórios instalados sob o solo, sendo que sua deterioração possa representar um problema real para a economia e para o meio ambiente com o passar dos anos.

Vários parâmetros podem afetar a corrosividade de um solo sendo que os métodos mais utilizados para medir essa corrosividade são apenas “representativos”, não levando a valores absolutos. Desde que a National Association Corrosion Engineering (NACE) foi fundada, em 1948, o entendimento do conceito de corrosividade de um solo obteve avanços. Atualmente, devido à preocupação com o meio ambiente, torna-se de vital importância o estudo para melhor compreensão da atuação do solo como um agente corrosivo e conseqüentemente da definição dos tipos mais adequados de proteção das estruturas enterradas, evitando que ocorram vazamentos e, como conseqüência, contaminação do solo.

Segundo TRABANELLI *et al.* [2], o solo pode ser considerado como um sistema heterogêneo de poros, tendo características coloidais. O espaço entre as partículas do solo pode ser completado com água ou gases.

Para se determinar a ação corrosiva de um solo é necessário a verificação inicial de sua natureza, isto é, de suas características físico-químicas, das condições

microbiológicas e posteriormente, das condições que podem determinar ações corrosivas mais ou menos intensas sobre as estruturas enterradas.

PONCIANO [3] comenta que o solo, se comparado a outros meios como atmosfera e a água do mar, apresenta uma maior dificuldade de classificação no que se refere a sua corrosividade potencial, em função de sua maior complexidade. A água do mar apresenta características bem definidas pelos especialistas em corrosão, sendo o mesmo observado em relação à atmosfera, que dispõe de classificações padronizadas dos diferentes tipos de atmosfera, a saber: urbana, marinha, industrial e rural.

As estruturas enterradas devem ser protegidas contra a corrosão quando colocadas sob o solo. Para evitar o contato direto do metal com o solo (que constitui o eletrólito no processo de corrosão eletroquímica) aplica-se um revestimento externo à estrutura, sendo esse revestimento protetor complementado pela aplicação de uma proteção catódica, a qual, de modo eficaz e econômico permitiria evitar a corrosão. Entretanto, o risco de uma falha no revestimento existe, levando a um contato direto entre o metal e o solo. A proteção catódica pode ser feita por corrente impressa ou por anodos de sacrifício. Por corrente impressa ocorre quando uma voltagem é aplicada por uma fonte externa através do solo para a tubulação, propiciaria a proteção contra a corrosão nas áreas de falha do revestimento. Já por anodos de sacrifício normalmente a estrutura precisa de baixa corrente para protegê-la quando possui um revestimento de boa qualidade e pequena dimensão, se o solo apresentar baixa resistividade elétrica.

Nessa dissertação de mestrado pretende-se apresentar e discutir resultados obtidos em um trabalho de pesquisa experimental voltado para a determinação da corrosividade de diferentes tipos de solos, feita segundo metodologias variadas. Serão apresentados ainda dados sobre a composição dos solos, buscando-se correlacionar as análises com as respostas obtidas em termos de avaliação de corrosividade.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1 – CONTINENTE ANTÁRTICO

O Continente Antártico, o mais isolado, frio, ventoso, elevado e seco continente da Terra, está situado na região Polar Austral, sendo formado por uma massa continental, localizada quase inteiramente dentro do círculo Polar Ártico. É cercado pelo Oceano Antártico, de limites imprecisos, formado pelo encontro das águas dos Oceanos Atlântico, Pacífico e Índico, na chamada confluência Antártica.

Segundo SOUTO [4], este continente está localizado quase concentricamente em torno do Pólo Sul, sendo o quinto maior e o mais austral dos continentes. Profundas baías, mais para o sul dos Oceanos Pacífico e Atlântico, dividem o continente em duas partes desiguais. A parte maior é conhecida como Antártica Oriental, por estar localizada, principalmente, em longitude leste. A parte menor, totalmente em longitude oeste, é chamada Antártica Ocidental. O leste e o oeste são separados pelas Montanhas Transantárticas. Enquanto a Antártica Oriental consiste, principalmente, em um “plateau” elevado e coberto por gelo, a Antártica Ocidental consiste em um arquipélago de ilhas montanhosas, cobertas e ligadas por gelo.

SETZER [5] cita que, o nome do continente deriva da palavra “arktos”, urso no idioma grego antigo, associado à constelação Ursa Maior da estrela polar do norte, que apontando para o Ártico, orientou os navegantes e viajantes por milênios. Pensadores da Grécia antiga acreditavam que para equilibrar a região ártica do norte, deveria haver correspondência oposta no sul, e assim Aristóteles (384-322 a. C.), introduziu o conceito da Antártica, anti-Ártico¹.

¹ O termo Antártida (com a consoante “d”) para o nome do Continente também é aceito em português, sendo a opção por esta consoante utilizada em alguns países, como Argentina, Itália e França. Antártica (com “c”) é a grafia recomendada pelo Programa Antártico Brasileiro, estando em consonância com a origem do grego “arktos”, e com o significado histórico de ser o “anti-Ártico”.

A Antártica foi o último continente a ser descoberto e explorado, sendo ainda hoje quase inabitado. A população é de poucos milhares de habitantes, sendo nenhum deles que é habitante permanente. Ao contrário da região Ártica, onde existe a presença humana natural dos esquimós, na Antártica nunca houve habitantes devido ao frio excessivo. Hoje, ela constitui uma gigantesca reserva da humanidade, protegida e destinada apenas a estudos científicos, onde não se desenvolvem atividades comerciais, industriais, extrativas e militares. [6]. Cerca de 90% da água doce do planeta está na forma de gelo, sendo que desse volume, 90% encontra-se na Antártica. Isso quer dizer que 80% de toda a água doce atualmente existente se localiza na Antártica, ocupando um volume de cerca de 25 milhões de km³.

II. 1. 1 – O TRATADO DA ANTÁRTICA

No final da Segunda Grande Guerra, de acordo com SOUTO [3], sete países (Argentina, Austrália, Chile, França, Reino Unido, Noruega, Nova Zelândia) mantinham pedidos territoriais na Antártica. Mais tarde, os Estados Unidos e a União Soviética acertaram as bases para pedidos de soberania na área, pois não reconheciam a soberania de nenhum país.

O Tratado da Antártica entrou em vigor em 23 de Junho de 1961, e estabeleceu como área de aplicação o sul do paralelo 60°S, sendo ratificado por 12 países que executam atividades científicas na Antártica. O Brasil aderiu ao Tratado da Antártica no ano de 1975. Em 1982, deu-se o início das atividades científicas brasileiras no continente antártico. Em 1983, com o anúncio da instalação da Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), *o Brasil inaugurou o grupo de países da Parte Consultiva do Tratado da Antártica*, considerando interesses econômicos futuros e participação na geopolítica do Cone Sul da América do Sul. Foi criado então o Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR).

O PROANTAR foi elaborado com a colaboração de um grupo de pesquisadores, uma vez que um dos principais objetivos do Brasil seria o desenvolvimento de um programa científico que constituísse o fundamento da inclusão do Brasil entre as Partes Consultivas do Tratado [4].

II. 1. 2 – A ESTAÇÃO BRASILEIRA

Segundo SOUTO [4], a Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF) do Brasil, inaugurada em 6 de fevereiro de 1984, está localizada na Ilha Rei George, no Arquipélago Shetland do Sul. Suas instalações, construídas de forma modular e interligada, a partir de containeres navais de aço galvanizado (8,0x2,5x2,5 metros), podendo hospedar cerca de 40 pessoas durante o verão e doze durante o inverno. Atualmente, a EACF é composta por 64 módulos, “containers”, a maioria metálicos, possuindo uma área construída de aproximadamente 2400m².

O acesso à EACF só é possível pelo mar no verão austral, ou por helicóptero, durante todo o ano. Suas instalações foram projetadas para resistir a temperaturas de -35°C e ventos de até 200 Km/h, mantendo a temperatura interna estável. A Estação dispõe de todas as facilidades necessárias como se fosse uma pequena cidade. O número total de módulos é atualmente de sessenta e duas unidades. [7].

II. 1. 3 – MEIO AMBIENTE ANTÁRTICO

A fauna antártica, de modo geral é caracterizada, basicamente, pela pequena variedade de espécies, grande número de indivíduos e pelo ciclo sucessivo de migração. Ao contrário do Ártico, onde existem mamíferos terrestres, na Antártica, os mamíferos no mar são agrupados em duas ordens: *Pinnipedia* (focas e lobos-marinhos) e *Cetácea* (baleias, botos e golfinhos). Das aves tem-se o albatroz (2 milhões de uma única espécie) sendo que as aves mais características da Antártica são os pingüins, que possuem grande capacidade de adaptação tanto à vida na terra quanto no mar.

Nos mares antárticos, existe grande quantidade de fitoplâncton, microalgas que realizam a transformação do material inorgânico em orgânico e proporcionam alimento rico em proteínas e gorduras.

A flora terrestre da Antártica é constituída, basicamente, por vegetais inferiores, caracterizados pelas algas, fungos, líquens e musgos. São encontradas somente duas

espécies vegetais superiores (angiospermas - que possuem frutos e sementes), as gramíneas *Deschampsia* antártica e *Colobanthus quitensis*, que apresentam flores, por alguns dias do ano, durante seus ciclos reprodutivos. Essa carência de flora terrestre ocorre devido à ausência de um solo propriamente dito, fator esse decorrente do pequeno intemperismo químico, que, juntamente com o intemperismo físico, provocaria a degradação das rochas e desenvolvimento do solo. Esses fatores particulares existem em função das rigorosas condições climáticas existentes na Antártica [6].

Nessa condição particular de solo, a indisponibilidade de nutrientes e as condições adversas de fixação impossibilitam o crescimento de plantas superiores mais desenvolvidas. Somente 2% do Continente Antártico está descoberto de gelo e neve sendo que, freqüentemente, ocorre uma competição entre a flora terrestre e as colônias de animais, inibindo-se o crescimento da vegetação.

O Tratado da Antártica, que evidencia a necessidade das metodologias de preservação para o ambiente antártico apresentou, em 1964 as “Medidas de Conservação da flora e da fauna Antártica”, aplicáveis a todo território e áreas do sul do paralelo 60°S. Foram propostos códigos de conduta para visitantes, procedimentos para tratamento do lixo e avaliação e controle do impacto ambiental causado pelo homem na Região Antártica [6].

Existem normas específicas que regulam os procedimentos a serem cumpridos, relacionados ao sistema de esgoto sanitário e águas servidas, em termo de uso e limpeza, com vistas à manutenção e ao bom estado de funcionamento. Quanto ao tratamento do lixo, não é permitido o lançamento no solo de quaisquer materiais estranhos ao ambiente antártico. O lixo deverá ser separado de acordo com a natureza e colocado em depósitos apropriados. O lixo orgânico, papéis e pedaços de madeira deverão ser incinerados em condições atmosféricas favoráveis, de modo a não interferir nas características dos locais próximos, freqüentemente monitoradas. As latas e metais são compactados e embalados em caixas plásticas resistentes, vidros e garrafas são moídos e colocados também em caixas plásticas apropriadas.

Tendo em vista a especificidade do ambiente antártico, pode-se concluir que os

critérios de seleção de materiais estruturais para a região requeiram numa abordagem diferenciada. Como as características de um solo dependem das propriedades físicas que o geraram, das características da flora, da fauna e do clima, é de se esperar que o solo antártico apresente características peculiares.

No que se refere aos processos de corrosão pelo solo, as informações iniciais a serem consideradas são, sem dúvida, de grande importância. As condições climáticas e as características de ocupação da região levam a processos de deterioração do aço pelo solo que devem diferir daquelas já determinadas em solos brasileiros.

Normas de projeto, como, por exemplo, a norma NBR 12712, recomendam estudos específicos sobre a corrosividade de um solo no qual se pretende instalar uma estrutura enterrada. Embora não especifique exatamente a natureza dos estudos sugeridos, depreende-se da diretriz normalizando a importância da corrosividade do solo sobre os critérios de projeto adotados.

Neste trabalho de tese, pretende-se realizar um estudo inicial contendo informações sobre a corrosividade de solos provenientes da Antártica, região de pouca presença do homem e, como consequência, de baixa poluição, paralelamente a um estudo similar de corrosividade de solos localizados em região próxima ao triângulo mineiro.

Segundo PONCIANO [3], a implementação de diretrizes eficazes para a monitoração e controle da corrosão em fase operacional de uma estrutura em contato com o solo pode ser limitada por um conjunto de fatores. Cita ainda que um fator a ser considerado seria o de natureza econômica, estando relacionado de forma direta com o custo da instalação, operação e manutenção de tais sistemas. No caso da Antártida este fator se apresenta como sendo de extrema importância, pois, o custo para tais operações se torna elevado, já que é um continente de difícil acesso, com sérias limitações logísticas para atividades de manutenção e de reparo. As consequências ambientais ocasionadas por eventuais falhas de materiais são certamente mais sérias.

II. 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLO

Como já se observou inicialmente, considera-se que o estudo do solo, como um meio corrosivo deva ser feito devido ao grande número de tubulações enterradas como oleodutos, gasodutos, adutoras e tanques de combustíveis e de armazenamento, em geral. A corrosão provocará desgaste do material das tubulações e dos tanques contendo combustíveis, sendo possível a ocorrência de perfurações que provoquem vazamentos e como consequência a contaminação do solo, de lençóis freáticos, com a possibilidade de incêndios e explosões, o que já se verificou em algumas situações [1].

A corrosão pelo solo, até o início do século passado, era atribuída à presença das correntes de fuga que são provenientes dos trens, dos bondes, ou de qualquer outra fonte de força eletromotriz que seja capaz de injetar corrente contínua no solo, podem ser captadas pelas tubulações enterradas em uma região e descarregadas para o solo em outra, causando corrosão eletrolítica severa nos tubos. Em 1910, o National Bureau of Standards (NBS) começou estudos sobre a extensão da corrosão causada pelas correntes de fuga e, após uma década, verificou-se que alguns problemas deveriam ser explicados por outros meios. Assim, os solos passaram a ser considerado como meios corrosivos, sendo iniciados trabalhos com o objetivo de relacionar as propriedades do solo à corrosão dos metais enterrados.

Segundo SERRA [8], a corrosão de estruturas metálicas enterradas tem sido um sério problema para a economia do país e um sério problema para os engenheiros. As estatísticas com relação a este tipo de problema e o custo promovido são apresentadas por poucos países, sendo este tipo de corrosão responsável por uma parcela considerável dos custos globais da corrosão. Alguns dos problemas provocados são: perda de fluidos valiosos, lucros cessantes, interrupção de sistemas elétricos e de comunicação, superdimensionamento das estruturas e como pior consequência, perda de vidas e propriedades decorrentes dos acidentes.

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 isto pode ser compreendido pela teoria eletroquímica [2].

II. 3 – NATUREZA DOS SOLOS

De acordo com o pedólogo LEPSCH [9], o solo é a coleção de corpos naturais dinâmicos, que contém matéria viva, e é resultante da ação do clima e da biosfera sobre a rocha, cuja transformação em solo se realiza durante certo tempo e é influenciada pelo tipo de relevo.

O solo é constituído de sólidos, líquidos e gases. É uma mistura de calhaus, cascalhos, areia, silte e argila. O gás em maior abundância é o CO₂, que é dissolvido em água, formando ácido carbônico.

A cor do solo é capaz de fornecer indicações com relação ao grau de aeração e a presença e incorporação de matéria orgânica proveniente da decomposição de vegetais. Outro fator característico é a textura de um horizonte (camadas de solo bem definidas) que está relacionada com as quantidades relativas de argila, silte e areia, determinada pelo tamanho das partículas [8]. Essas partículas podem ser classificadas de acordo com o tamanho (diâmetro), como pode ser visto na tabela 1:

Tabela 1: Sistema Internacional para descrição da textura do solo [10].

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

A figura 1 mostra as diferentes texturas e proporções relativas aos mais variados tipos de solos existentes. Franco, um termo muito usado na agricultura, é uma mistura quebradiça de areia, silte e argila. Uma região “franco-arenosa”, por exemplo, pode ser uma mistura de 20% de areia grossa, 50% de areia fina, 20% de silte e 10% de argila. Já uma região “franco-argilosa” pode ser 15% de areia grossa, 20% de areia fina, 30% de

silte e 35% de argila. É importante notar que, se a fração de argila ultrapassar 40%, o solo não será descrito como franco.

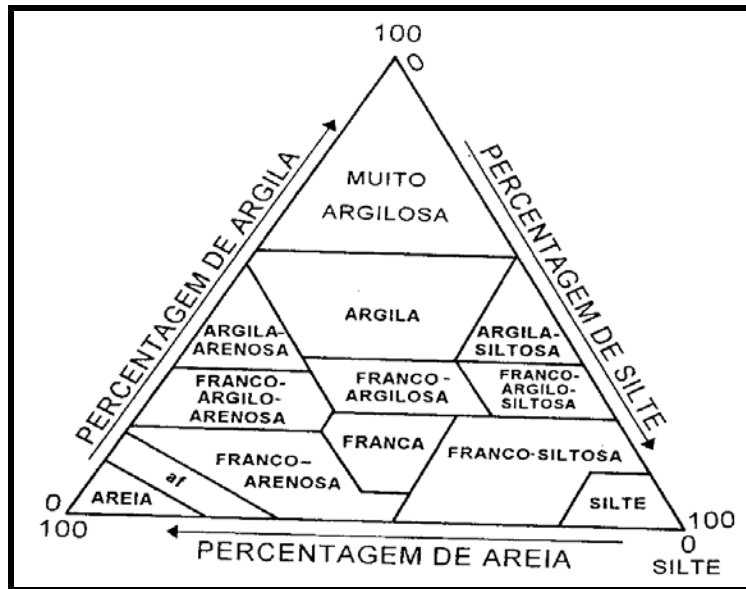


Figura 1: Triângulo Textural [9].

A formação do solo depende do clima, material parental, ou seja, que lhe deu origem, atividade biológica, topografia e do tempo. Para o clima a quantidade de precipitação é o maior fator. Áreas de alto índice pluviométrico tornam o solo ácido. Materiais orgânicos no solo são degradados por microorganismos, produzindo ácidos orgânicos. Os solos de campina são escuros, sendo compostos por 4 a 8% de matéria orgânica e são mais ácidos que os solos com floresta (0,3 – 3% de matéria orgânica) [10]. A figura 2 apresenta os mais importantes minerais presentes nos solos.

Classificação, número de oxigênios comuns (entre parênteses), exemplos e composição	
Nesosilicato⁴⁴ (Oxigênios comuns = 0)	
Olivina	$(\text{Fe,Mg})_2 (\text{SiO}_4)$
Granada	$\text{M}_3\text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_3$, onde (M=Fe, Ca, Mg, Mn)
Zircão	ZrSiO_4
Cianita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
Silimanita	$\text{Al}_2\text{O}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
Andaluzita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
Estaurolita	$\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{O}_7(\text{SiO}_4)_4 \text{OH}$
Titanita	$\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$
Sorosilicato⁴⁵ (= 1)	
Epídoto	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$
Inossilicato⁴⁶ simples (= 2)	
Piroxênios	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{SiO}_3)_2[(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3]_x$
Ciclossilicatos⁴⁷ (= 2)	
Turmalina	$(\text{Na,Ca})(\text{Mg,Fe,Al,Li})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$
Inossilicato duplo (= 2 e 3)	
Anfibólíos	$(\text{Ca,Na})_3(\text{Mg,Fe,Al,Fe}^{2+})_5(\text{Si,Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH,F,O})_2$
Filosilicatos (= 3)	
Micas, argilas silicatadas	
Tectosilicatos⁴⁸ (= 4)	
Quartzo e Feldspatos:	SiO_2 e $\text{MAl}(\text{Al,Si})_3\text{O}_8$, sendo M = K, Na, Ca, Ba, Rb, Sr ou Fe

Figura 2: Minerais silicatados de maior interesse para os solos [11].

Para SNAKIN *et al.* [12], a qualidade do solo depende de fatores como: o seu ciclo, o suprimento dos nutrientes e a reserva de água para a produção de biomassa. Isto serve como um dos mais importantes reguladores biogeoquímicos do fluxo de substâncias que entram e saem do ecossistema. Devido a esses fatores específicos, o solo pode influenciar a vida do homem existente no local, através da qualidade e quantidade de produtos agrícolas produzidos.

O solo é degradado por ações antropogênicas ou pela ocorrência de um processo natural. Entretanto, a sua produtividade é resultado de fatores naturais, sociais e econômicos.

O processo de degradação é dividido em três tipos [12]:

- *Degradação física*: inclui a compactação, erosão, menor inclinação do solo e outras características que afetam a raiz das plantas e o movimento da água;
- *Degradação química*: inclui a salinização, acidificação, perda da matéria orgânica, perda de nutrientes, acúmulo de pesticidas e de elementos tóxicos;

- *Degradação biológica*: a perda de biodiversidade e proporções ideais de diferentes espécies de microorganismos; e a contaminação por microorganismos patogênicos.

II. 4 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

ROBINSON [13] define várias características físico-químicas que afetam a corrosividade de um solo, tais como: teor de oxigênio, sais dissolvidos, pH, elementos formadores de ácidos, concentrações de cloretos, sulfatos e sulfetos, resistividade, acidez total, potencial redox, sólidos voláteis, entre outros, dependendo da aplicação específica.

Estando de acordo com os parâmetros citados acima, FITZGERALD III [14] caracteriza a corrosividade particular de alguns solos com base no nível de sais dissolvidos, umidade, pH, presença de bactérias, quantidade de oxigênio, etc.

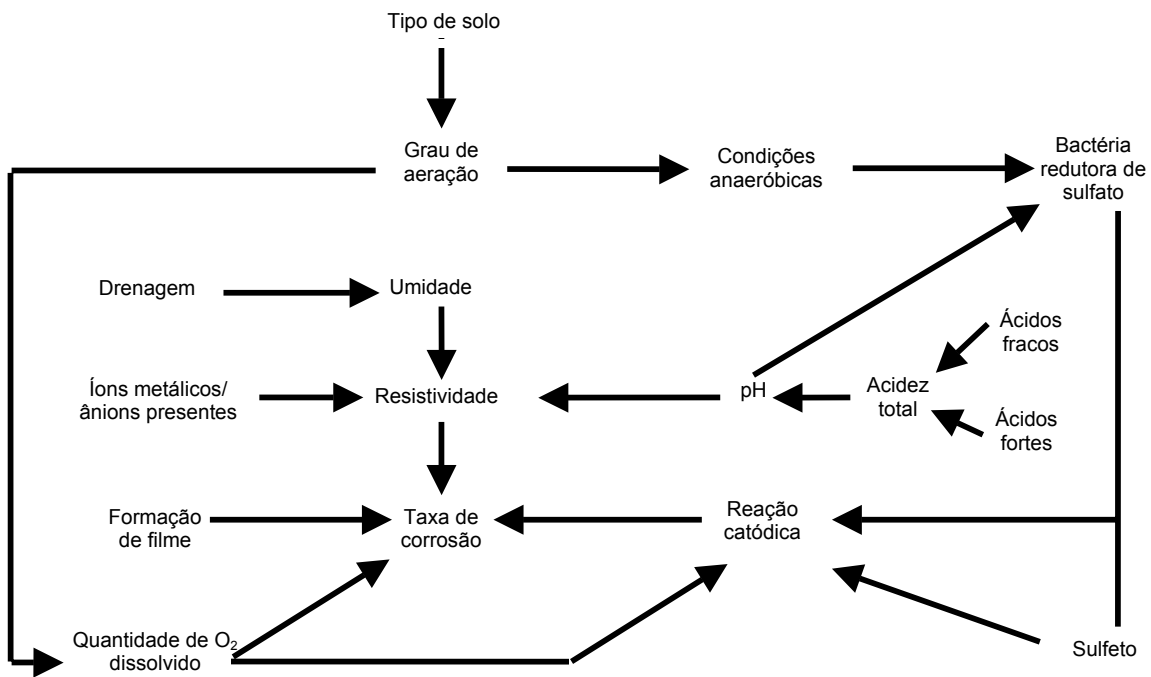


Figura 3: Parâmetros que determinam a corrosividade de um solo [13].

Na fração inorgânica do solo os principais minerais encontrados são compostos dos seguintes ânions: sulfatos, haletos, carbonatos, sulfitos, óxidos, hidróxidos, fosfatos,

silicatos e aluminossilicatos. Na fração orgânica do solo são encontradas resíduas, formadas por tecidos de plantas e animais em vários estágios de decomposição, tecidos microbianos vivos, substâncias não húmicas como aminoácidos, gorduras, carboidratos e também substâncias húmicas [15].

Para estudo da corrosão, a análise química se constitui principalmente na determinação de compostos solúveis em água nas condições normais.

SERRA [8] afirma que a capacidade do solo de conduzir eletricidade depende da quantidade de sais e da sua natureza, juntamente com o teor de água (umidade). Os solos de baixa resistividade elétrica correspondem, portanto, àqueles com resíduos de vegetação e matéria orgânica, os locais onde se situa este tipo de vegetação permitem o acúmulo de sais, tais como vales e ao longo dos rios. Já os solos de alta resistividade são característicos de regiões áridas e isentas de vegetação, das regiões rochosas ou de locais elevados.

A perturbação do perfil do solo é freqüentemente caracterizada pela perda de húmus ricos e camadas organogênicas (horizonte). Outra perturbação é o acúmulo de sedimentos. O grau de degradação depende da profundidade da sedimentação e das propriedades desse material. [12].

II. 5 – FATORES DETERMINANTES DA AGRESSIVIDADE DO SOLO

ROMANOFF [16] declara que ha 100 anos atrás, aproximadamente, toda corrosão pelo solo era atribuída à corrente de fuga de trens e de metrô. A corrosão ocorreria em maior proporção em solos de baixa resistividade se comparada com os solos de alta resistividade. Isto se explica pela facilidade de condução das correntes necessárias à corrosão.

A agressividade do solo pode ser dependente das propriedades físico-químicas e biológicas e por condições externas que são capazes de modificar o processo de

corrosão, sendo estas intimamente ligadas às propriedades locais [8]. Os principais fatores que afetam a sua agressividade são o teor de umidade, a acidez ou a alcalinização, a permeabilidade ao ar e a água (compactação e textura), e a presença de sais solúveis e microorganismos.

O processo anódico de dissolução do metal será claramente influenciado pela percentagem da umidade e pela precipitação de produtos insolúveis no eletrólito [2].

A seguir serão analisados alguns dos fatores já citados anteriormente que influenciam a agressividade do solo. Porém, se faz necessário ressaltar que a análise isolada de uma ou de outra propriedade pode levar a conclusões pouco consistentes por não representar adequadamente essa agressividade.

II. 5. 1 – ACIDEZ OU ALCALINIZAÇÃO

A acidez ou a alcalinização de um solo é medida pela concentração dos íons H^+ e expressa pelo valor de pH, sendo:

$$pH = - \log [H^+] \quad (1)$$

O valor de pH é medido pela concentração de íons H^+ , definindo a acidez de um meio.

Para testar a acidez e pH do solo “*in situ*” é necessário utilizar a NORMA ASTM G51 [17] que define métodos, testes e equipamentos para se medir o pH. As condições assumidas pela norma ASTM G51 não se verificam na prática, porque quando se retira uma amostra do solo, esta sofre alterações que certamente influenciarão as suas condições físicas, podendo implicar em que os parâmetros analíticos determinados não representem os valores existentes no solo na realidade.

ROBINSON [13] analisa a influência do pH do solo, e verifica que raramente o pH de um solo é inferior a 5 ou está acima de 8. Solos com $pH \leq 5$ contribuem para severa

corrosão do material enterrado. Estes solos contêm plantas ácidas decompostas e árvores coníferas.

Solos com pH entre 6 e 7,5 ou seja, próximo do neutro, são mais comuns. Estes solos suportam a presença de bactérias redutoras de sulfato quando na ausência do oxigênio.

Descritos por PARKINS et al. [18], solos de pH acima de 8 contêm carbonato e bicarbonato (CO_3^{2-} e HCO_3^- respectivamente).

ROBINSON [13] ainda complementa que em solos de pH acima de 8 podem conter altas concentrações de sais dissolvidos resultantes de uma baixa resistividade, sendo estes solos conhecidos como solos alcalinos que apresentam altas concentrações de sódio e potássio. O solo calcário apresenta altas concentrações de magnésio e de cálcio.

O pH pode ser medido no local como descreve BRADFORD [10]. A medida, utilizando um eletrodo (vidro + calomelano saturado) proveniente de um peagâmetro padrão ou eletrodo combinado, pode ser feita no local. A atividade do pH poderia ser medida com um eletrodo de antimônio mais uma célula de Cu/CuSO_4 . Os dois eletrodos são colocados no local juntos (na superfície) e a diferença de potencial é medida por um voltímetro. O potencial é linearizado com o pH, com 80mV sendo o pH=0 e 880mV para pH=14, como visto na figura a seguir:

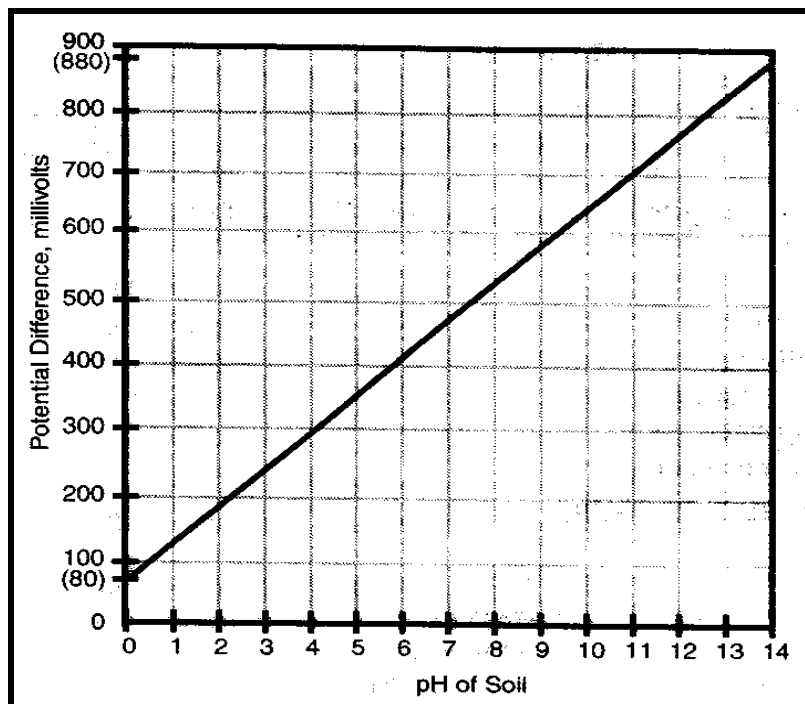


Figura 4: Atividade do pH do solo medida da diferença de potencial entre o eletrodo de antimônio (-) e a meia célula Cu/CuSO₄ (+) [10].

A determinação do pH poderia ser feita então, seguindo a proposição de Bradford, simplesmente através da medida do potencial de eletrodo de antimônio em contato com o solo, tendo em vista a relação linear entre as duas grandezas, como indicado na figura 4.

II. 5. 2 – AERAÇÃO

A aeração pode afetar a corrosão pelo solo não somente pela ação direta pelo oxigênio, na formação dos produtos de corrosão como também, indiretamente, através da reação do oxigênio com agentes orgânicos complexantes, diminuindo a possibilidade de estimulação das células de ação local [8].

Havendo uma diferença de aeração, cria-se a pilha de aeração diferencial ou oxigenação diferencial, na qual a área anódica, onde ocorre a corrosão, seria menos aerada [3]. Esse tipo de corrosão pode aparecer quando:

- Longas extensões de tubulações atravessam solos de diferentes teores de água e de oxigênio. A corrosão vai se processar com mais intensidade na área menos aerada da tubulação;
- As tubulações são instaladas parcialmente enterradas – as áreas menos aeradas são aquelas abaixo da superfície do solo, a alguns centímetros dessa superfície.
- Tubulações com parte enterrada em solo argiloso e parte em solo arenoso – a parte mais corroída seria aquela colocada em meio argiloso, por ser menos aerada.

Tubulações de grandes extensões atravessam vários tipos de solos, o que dificulta a análise e a proteção do material enterrado.

II. 5. 3 – UMIDADE

A quantidade de água nos poros do solo faz com que o ar presente entre esses mesmos poros decresça, essa água desce pelo solo dissolvendo e carregando materiais dissolvidos.

BRADFORD [10] destaca que a quantidade de água presente no solo pode ser determinada por vários caminhos. A menor corrosão ocorre quando a relação de mistura é menor que 0,2 (pequena quantidade de água) ou maior que 0,8 (menor quantidade de oxigênio).

Tanto TRABANELLI et al. [2] quanto BELMOKRE e MERIMAM [19] concordam que a umidade é importante no estudo da corrosividade do solo, porque há uma relação inversa da umidade com a resistividade. Para solos mais úmidos, há um decréscimo da resistividade, criando condições para a corrente fluir em seu meio. O aumento da condutividade do solo pode ocorrer mesmo na ausência de chuvas, porque este atua higroscopicamente para uma umidade superior a 75% [20].

Nas regiões onde a umidade relativa do ar é elevada, o solo tende-se a manter a

umidade por mais tempo, pois será menor a possibilidade de evaporação da água que o solo contém. Entretanto, nas regiões em que os ventos são mais intensos, ocorrerá uma maior evaporação, o que corresponderia à existência de solos menos corrosivos.

A figura 5 mostra a relação da resistividade em função da umidade, podendo ser vista a relação inversa entre esses dois parâmetros.

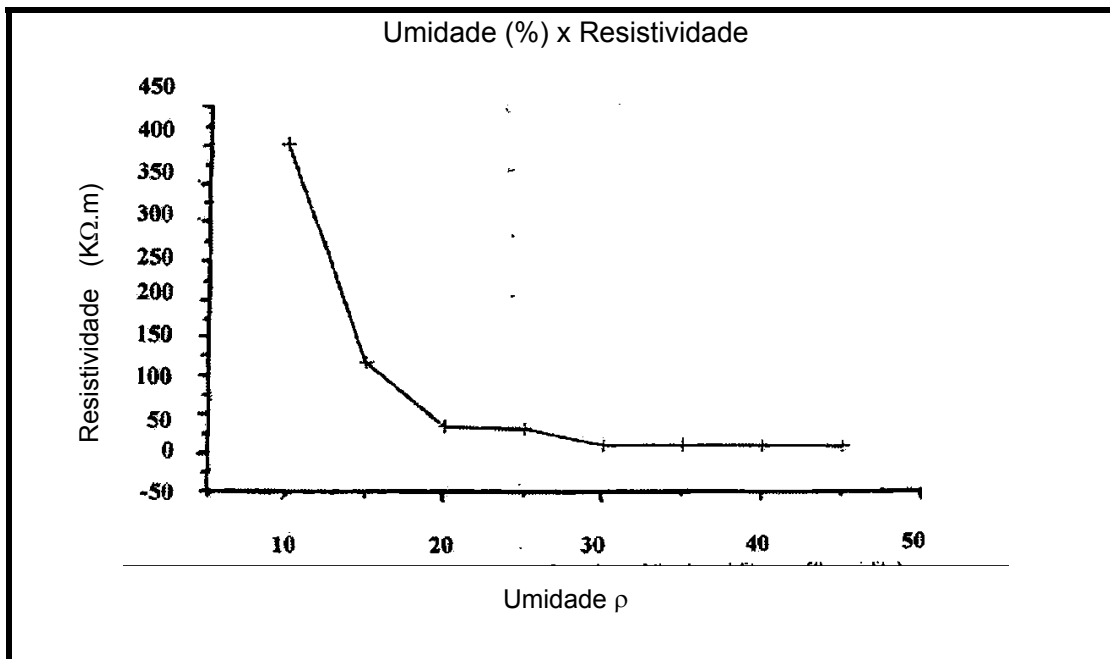


Figura 5: Medidas da resistividade do solo em função da umidade ρ [19].

II. 5. 4 – SAIS SOLÚVEIS

Os sais solúveis são importantes para a compreensão e a avaliação do estudo de tubulações enterradas que sofrem o fenômeno de corrosão. TRABANELLI *et al.* [2] considera teores de cloreto, sulfato e sulfeto como sendo os mais importantes.

Segundo ROBINSON [13] os íons cloreto têm grande poder de alterar a corrosividade do solo, por seu pequeno tamanho, sendo muito importante a determinação de sua quantidade no solo. Assim, como no estudo de corrosão em regiões salinas, este

íon por apresentar um pequeno tamanho, mesmo em pequenas concentrações, pode causar ativação do processo de corrosão.

A presença de íons cloreto favorece o abaixamento do pH devido a formação do HCl, provocando fragilização por hidrogênio, abaixando a resistividade e facilitando o fluxo de correntes que favorece o processo de corrosão.

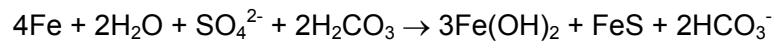
Outro íon citado de grande importância é o sulfato. Altas concentrações desses íons ocorrem devido à presença de materiais orgânicos. Enquanto, ambientes contendo bactérias redutoras de sulfato, favorecem a redução do íon sulfato a sulfeto. Este íon é encontrado em solos anaeróbicos, podendo contribuir para um severo estado de corrosividade [13]. Outro processo sofrido por este íon é a de hidrólise.

II. 5. 5 – CONDIÇÕES MICROBIOLÓGICAS

Um passo importante para um melhor entendimento da corrosão pelo solo é apresentado por FITZGERALD III [14], que destaca a necessidade de compreensão da influência da corrosão microbiológica, também chamada de “corrosão bacteriológica”. Micróbios não atacam diretamente o metal, mas influenciam o mecanismo de corrosão.

Micróbios como algas, fungos ou bactérias, que formam grandes colônias, criam uma região de concentração de oxigênio entre as colônias. A colônia é fixada no metal. A corrosão ocorre simplesmente porque se forma uma célula de concentração de oxigênio. A bactéria fixa-se firmemente na superfície do metal por uma massa de polissacarídeo [10].

POSTGATE [21] cita dois gêneros mais representativos de bactérias redutoras de sulfato (BRS) a enxofre e de bactérias oxidantes de enxofre e ferro, são o Desulfovibrio ssp e o Thisbacillus ssp, respectivamente. Sob condições aeróbicas, este último gênero oxida um composto reduzido de enxofre e ácido sulfúrico, agindo diretamente sob o material das tubulações devido ao abaixamento do pH. Já a Desulfovibrio ssp, sob condições anaeróbicas, atua reduzindo o sulfato, formando um produto de corrosão característico que é sulfeto ferroso (FeS).



Relatórios técnicos da CEPA [22] reforçam a ação das BRS reduzindo o sulfato presente no solo a H₂S, sendo o solo esse do tipo anaeróbico. Com a presença do H₂S, o hidrogênio atômico (formado quando a água reage na superfície do duto) penetra no metal, podendo levar a fraturas resultantes de modificações das propriedades mecânicas do aço.

MAGALHÃES *et al.* [23] citam uma metodologia desenvolvida para avaliar a ação metabólica da BRS baseada em micromedições do H₂S produzido pela BRS ao longo do tempo, mesmo quando aquele grupo de microorganismos encontra-se presente em concentrações abaixo do limite de detecção dos métodos usados para a sua quantificação. Espera-se que já seja observada uma produção de H₂S em períodos curtos, para isso espera-se que, ao serem satisfeitas as condições necessárias ao crescimento de BRS tais como disponibilidade de sais, especialmente o SO₄²⁻, fonte de carbono, condições anaeróbias e atividade aquosa adequada (formação de eletrólito de salinidade equivalente a do solo).

DE BERRY *et al.* [24] relatam que, em 1990 a Radian Corporation iniciou testes eletroquímicos para definir o papel dos microorganismos na corrosão externa de tubulações pintadas e protegidas catodicamente. As interações da proteção catódica, pintura e micróbios são bastante complexas. Em um potencial mais negativo, observou-se um maior percentual de população microbiana de bactéria redutora de sulfato (BRS), e como consequência um aumento da evolução de hidrogênio. Um estudo feito pela Universidade Johns Hopkins indica que ligas metálicas mantinham um potencial -1,2V (Cu/CuSO₄) apresentavam maior crescimento de bactérias na superfície do que amostras com -0,85V ou menor.

II. 5. 6 – POTENCIAL REDOX

Esse parâmetro indica a “proporção” entre as substâncias oxidantes e redutoras presentes no solo. Sua medida consiste na determinação do potencial de um eletrodo de platina, usando como referência um eletrodo de calomelano saturado [23].

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

$$E_h = E + 0,250 + 0,06 (\text{pH} - 7,0). \quad (2)$$

Onde:

E_h – potencial redox no pH 7,0 (escala-padrão de hidrogênio) em (V).

E – potencial medido em eletrodo de platina e calomelano (em V).

pH – medido em campo.

A medida do potencial oxidação-redução é considerada de grande importância segundo ROBINSON [10] para se tentar identificar as condições do solo que podem suportar as bactérias anaeróbias e as bactérias redutoras do sulfato. Para valores de potencial positivo ($E_h > 400$ mV) a substância irá receber elétrons (redução). Enquanto para um potencial negativo ($E_h < 100$ mV) haverá uma intensa doação de elétrons. Pode-se então, ter uma estimativa para uma quantidade de agentes redutores presentes numa amostra de solo.

A análise do potencial deve ser feita imediatamente após a coleta da amostra, pois é instável após 24h da coleta. Outro fator que influencia a análise do potencial é a exposição da amostra ao oxigênio, o que acarretará também em uma mudança considerável.

A diferença de potencial entre os eletrodos indica a presença do oxigênio no solo. A corrosão pelo solo pode ser estimada pela tabela 2, mas esses parâmetros podem ser desconsiderados em situações adversas:

Tabela 2: Potencial Redox como indicador da corrosividade do solo [10].

Potencial Redox (mV) Escala – Padrão de H	Aeração	Corrosividade do Solo
Negativo	Não aerado	Extremamente severo
0 a 100	Fracamente aerado	Severo
100 a 200	Ligeiramente aerado	Moderado
200 a 400	Aerado	Fraco
Acima de 400	Fortemente aerado	Não corrosivo

II. 5. 7 – RESISTIVIDADE

O obstáculo imposto ao movimento eletrônico denomina-se resistência. Essa definição significa que, quando se aplica uma diferença de potencial (ddp), V, entre os extremos de um resistor, R, uma corrente, i, circulará.

Denomina-se a resistência elétrica (R) o quociente entre a diferença de potencial (U) e a intensidade de corrente em um condutor ôhmico (i):

$$R = U/i \quad (3)$$

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 e pela temperatura, pela compactação do solo e pela presença de materiais inertes como rocha e cascalho [16].

A determinação da resistividade, uma vez podendo ser feita por um dos mais simples métodos de medida, tem sido longamente usada para se indicar a tendência de um solo para promover a corrosão em estruturas de metal. 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. A variação de resistividade ao longo de um trecho é tão importante quanto o seu valor absoluto [13]. A tabela 3 a seguir, mostra a relação da resistividade com a corrosividade do solo.

Tabela 3: Relação entre a corrosividade do solo e a resistividade [13].

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

Segundo FITZGERALD III [14], a medida de resistividade é de fácil execução, porque essa medida é a quantidade de elétrons do fluxo de corrente, relatados pela Lei de Ôhm, sendo este o parâmetro mais indicado para o estudo da corrosividade do solo. Porém, a ação de bactérias, a presença de metais diferentes ou células de concentração de oxigênio são fatores que podem criar serias condições de corrosão mesmo quando se tem uma alta resistividade do solo.

Um dos métodos mais precisos e utilizados foi proposto em 1916 por WERNER [25], também sendo chamado de método de 4 pinos. Consiste em empregar 4 pinos de aproximadamente 30cm de comprimento que são cravados no solo, igualmente espaçados e dispostos segundo uma linha reta. Por meio dos dois pinos extremos é aplicada uma determinada corrente e por meio dos dois pinos internos é medida a queda de voltagem ao longo do solo.

Outro instrumento antigo na medida da resistividade foi desenvolvido por SHEPARD [26], que o desenvolveu por volta de 1930, consistindo em um instrumento de

medida de resistividade compostos por 2 varas com cerca de 1 metro de comprimento tendo na ponta um eletrodo de ferro. A vara é inserida no solo cerca de 20 a 25 cm e uma corrente é passada entre eles, sendo que o aparelho contém um amperímetro calibrado para ohm.cm.

BRADFORD [10] menciona que, a resistividade de solo pode ser medida rapidamente no campo colocando-se o solo numa caixa e medindo a resistividade com um voltímetro. O solo é colocado na caixa (soil box) firmemente como o solo no local. Uma baixa corrente (contínua ou alternada) é passada através da caixa. A resistência é medida entre 2 pinos inseridos no lado da caixa ($R = \rho l/A$). A caixa é vista a seguir:

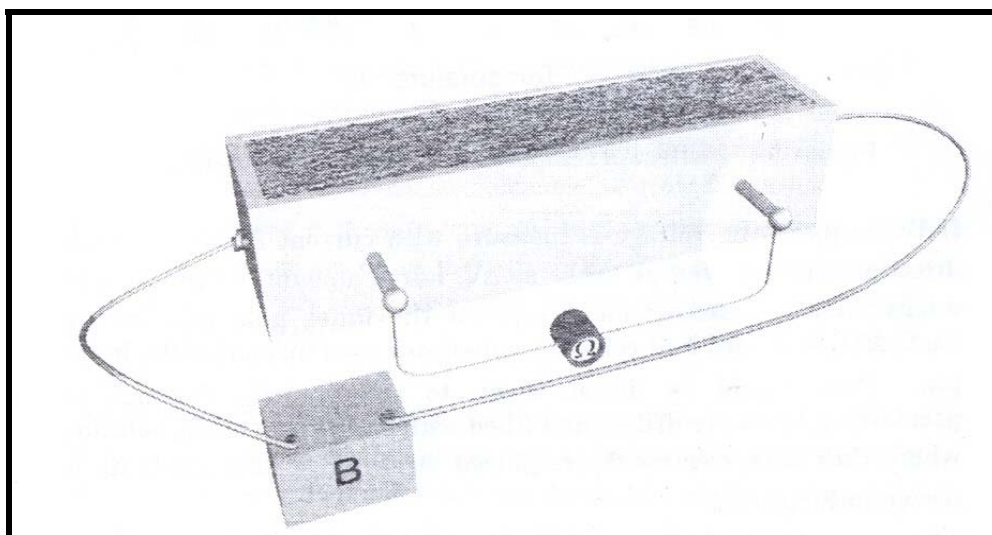


Figura 6: Arranjo para medida de resistividade de solo.

Aonde: caixa Ω = ohmímetro B = bateria [10].

A resistividade medida na superfície do solo não irá refletir corretamente a condição corrosiva do solo ao redor do metal enterrado numa certa profundidade [10].

Alguns efeitos que influenciam a resistividade podem ser citados para demonstrar a sua variação como, por exemplo, a mudança de temperatura e a umidade.

Em seus estudos, BRADFORD [10] mostra que a mudança de temperatura afeta a resistividade do solo. Esta variação depende da umidade do meio, pois, nas temperaturas

acima de 0 °C, a água no estado líquido apresenta baixa resistividade. Para as temperaturas abaixo de 0 °C, a resistência aumenta com a diminuição de temperatura devido ao congelamento da água, formando o estado sólido. A figura 7 ilustra isso.

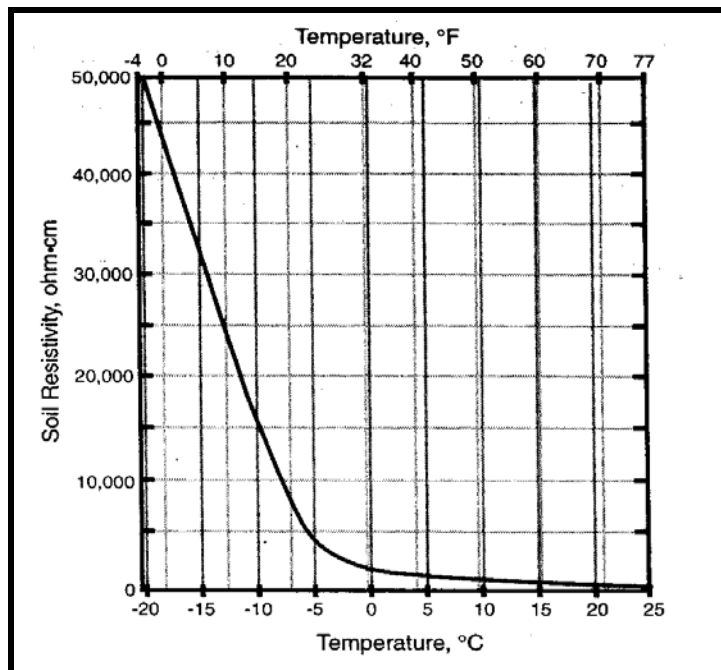


Figura 7 – Efeito da temperatura na resistividade do solo [10].

Foi determinada assim [2] a variação da resistividade com a umidade (Figura 8). É notado que a presença da água faz variar a resistividade. A corrosividade aumentaria com a umidade até um valor crítico, já o correspondente (resistividade) é diminuída com o aumento da umidade.

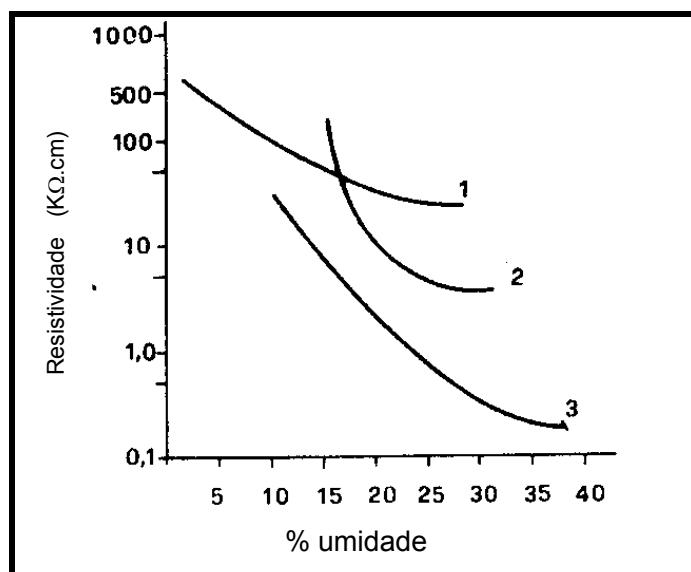


Figura 8: Dependência da resistividade com a umidade (%) de três diferentes solos solo arenoso (1), solo rural (2), solo de barro (3) [2].

II. 6 – MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO SOLO

ROMANOFF [16] propõe um método para avaliar a corrosividade absoluta do solo que se baseia na observação direta da corrosão em corpos de prova que são colocados por um tempo suficiente grande no solo a ser examinado. Pode-se determinar a perda de massa, de profundidade média de ataque e da velocidade máxima de penetração de pites de corrosão. Porém, devido ao longo tempo de exposição requerido, este método tem uma aplicação pouco prática.

Outro método para avaliar esta corrosividade foi proposto por NEVEAUX [27] um exemplo de classificação da agressividade do solo, relacionando o tempo de serviço da estrutura metálica enterrada com a perda de massa do metal em mm/ano. Estes parâmetros podem ser observados na tabela 4 a seguir:

Tabela 4: Parâmetros relativos ao método de Neveux para determinar a agressividade do solo [27].

Solo	Tempo de Serviço (Anos)	Profundidade de Pite (mm/ano)
Agressividade	5 a 10	0,5
Agressividade média	10 a 20	0,2 a 0,5
Pouca agressividade	20 a 40	0,1 a 0,2
Não agressivo	Acima de 50	0,1

GIRARD [28] propôs um método onde se correlaciona para o solo um parâmetro físico-químico com a agressividade através da seguinte fórmula:

$$C = \frac{R(104 - r)}{\rho^{\circ}} * A \quad (4)$$

onde, r é a taxa de umidade de saturação ($r=100h/\rho$), sendo h o teor de água em 100g de solo úmido e ρ o volume de porosidade em cm^3 de 100g de solo úmido; ρ° é a resistividade do solo e A é a acidez total. Este método é limitado devido a dificuldade de se determinar parâmetros típicos da porosidade.

POURBAIX [29] sugeriu ensaios eletroquímicos para determinação da agressividade absoluta do solo, mostrando a importância do potencial de eletrodo, bem como um critério comparativo de avaliação da agressividade do solo na diferença entre o potencial livre do material metálico e o potencial de equilíbrio da reação de evolução do hidrogênio ($\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$), de acordo com o pH.

A tabela 5 pode ser usada como exemplo [29], onde, por métodos analíticos, verifica-se que o solo E não é agressivo. Os solos A, B e C tem agressividade média e o solo D é altamente agressivo.

Tabela 5: Dados de solos estudados por POURBAIX [29].

Solo	A	B	C	D	E
Areia fina (g % g)	5	6	4	8	9
Areia grossa (g % g)	25	70	18	64	61
Lama (g % g)	11	9	11	12	11
Argila (g % g)	59	15	67	16	19
Resistividade (ohm.cm)	2510	3770	2500	< 1000	19000
E_{redox} (mV/NHE)	+ 385	+ 381	+ 375	+ 308	+ 395
pH	7,8	6,8	7,9	7,1	8,8
Umidade (g % g)	27	27	27	27	25
Cl ⁻ (mg/Kg)	2	2	2	2000	30
SO ₄ ²⁻ (mg/Kg)	1700	11700	1700	600	0
S ²⁻ (mg/Kg)	traços	traços	traços	10	0
Acidez total (meq % g)	8	10	12	8	0

A tabela 6 fornece dados de potencial que confirmam as análises da tabela 5.

Tabela 6: Resultados eletroquímicos dos solos da tabela 5 estudados por Pourbaix [29].

Solo	A	B	C	D	E
E_{corr} (mV/NHE)	-454	-456	-495	-474	-414
$E_{\text{corr}} - E(\text{H}_2/2\text{H}^+)$	-460	-402	-466	-419	-519
$E(\text{H}_2/2\text{H}^+)$ (mV/NHE)	+6	-54	-29	-55	+105

A diferença do potencial de corrosão em relação ao potencial de equilíbrio ao potencial de equilíbrio H/H^+ apresentou valores (visto na tabela 6) entre 400 e 520 mV, sendo estes potenciais acima da linha de hidrogênio, não sendo favorável a redução do hidrogênio .

Disponível em literatura e proposto por Steinrath [2] se tem o método mais completo para avaliar a corrosividade do solo, onde se atribui índices parciais para cada parâmetro físico-químico que influenciaria esta corrosividade. Um somatório dos índices é feito com o intuito de se definir a agressividade total do solo estudado. As tabelas 7 e 8 apresentam os parâmetros físico-químicos e seus respectivos índices parciais:

Tabela 7: Parâmetros relacionados por Steinrath para se avaliar a corrosividade do solo [2].

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

Tabela 8: Índice total da agressividade do solo segundo Steinrath [2].

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

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

Para o autor, torna-se claro, embora não explicita a presença de bactéria redutora de sulfato como um dos fatores que pretendeu avaliar sua influência no processo corrosivo em função da estrutura de pesos relativos aos parâmetros de potencial redox, concentração de sulfato e concentração de sulfeto. Em função dessa premissa e da observação de bons índices de correlação entre medidas de potencial redox em campo e concentração de BRS, em solos preponderantemente alagados (lamas), e da dificuldade de se realizar medidas em determinadas situações, foi criado o critério de Steinrath modificado [31] utilizando a concentração de BRS (NMP/g) em lugar de determinação do potencial redox (mV/ENH). A tabela 9 apresenta o parâmetro relativo a BRS e seu respectivo índice.

Tabela 9: Parâmetro utilizado no índice de Steinrath modificado, onde o potencial redox é substituído pela concentração de BRS [30].

Parâmetros do Solo BRS (NMP/g)	Índice Parcial
< 2 x 10	+2
2 x 10 à 10 ³	0
-2	-2
> 6 x 10 ⁴	-4

II. 7 – SISTEMAS DE PROTEÇÃO

Dutos enterrados estão sujeitos à corrosão. RIBEIRO e CAPASCIUTTI [31] consideram que um sistema de proteção contra corrosão externa composta de um revestimento de alta qualidade, aliado a uma ótima aplicação, conjugado com um sistema de proteção catódica eficaz, garante que o duto fique protegido, mantendo sua integridade.

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

II. 7. 1 – REVESTIMENTO

Vários tipos de revestimentos são utilizados na proteção de dutos enterrados, e apresentam interações diferentes com o solo, sendo uns mais propensos a falhar que outros.

Muitos tipos de revestimentos podem ser aplicados para a proteção das tubulações enterradas, sendo mais utilizados os seguintes [32]:

- Esmalte de piche de carvão (“coal-tar enamel”);
- Esmalte de asfalto de petróleo (‘ asphalt enamel’);
- Fitas plásticas de cloreto de polivinila (PVC), polietileno ou poliéster;
- Espuma rígida de poliuretano;
- Tintas betuminosas (“coal-tar” epóxi e alcatrão epóxi)

Os tipos de revestimentos usados pela TransCanadá Pipeline ao longo dos anos, indicando aqueles nos quais mais falhas ocorreram são mostrados a seguir.

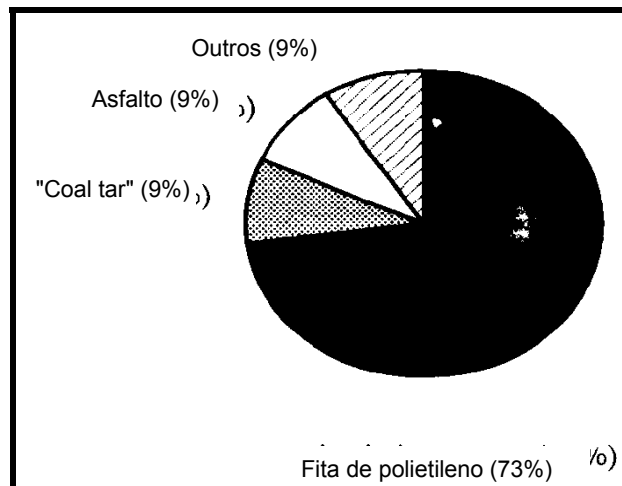


Figura 9: Distribuição das falhas de corrosão sob tensão (CST) com o tipo de revestimento dos dutos, TransCanadá Pipeline [33].

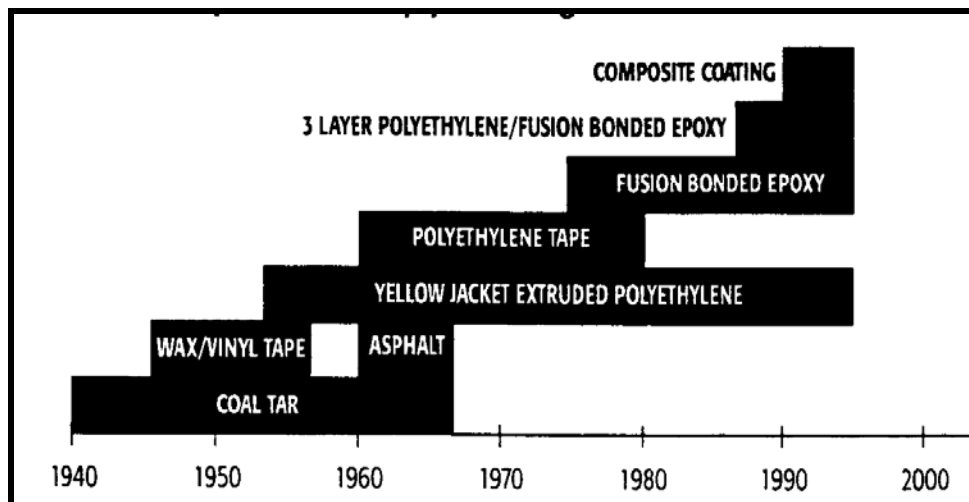


Figura 10: Tipos de revestimentos utilizados pela TransCanadá Pipeline ao longo dos anos [34].

Segundo SERRA [8] os revestimentos de zinco são largamente empregados na proteção de estruturas de aço enterradas. A massa de zinco presente conferiria o grau de proteção dada pelo revestimento. O National Bureau of Standards, dos EUA, recomenda uma quantidade mínima de 600g de Zn/m² em solos inorgânicos oxidantes e de 900g de Zn/m² em solos inorgânicos redutores. Por cerca de 15 anos esse revestimento proporciona uma proteção adequada segundo o NBS. Em solos orgânicos altamente redutores ou em solos contendo cinzas, revestimentos de zinco são insuficientes.

A questão relativa à seleção de um sistema de pintura deve ser enfrentada com cuidado. Existem vários fatores para obter uma pintura técnica e economicamente satisfatória. Por isso os engenheiros ou técnicos responsáveis devem ter um conhecimento adequado das características técnicas das tintas, assim como as informações a respeito das condições de trabalho da estrutura ou equipamentos a serem revestidos por pintura [1]. A seguir, serão destacados alguns fatores básicos que norteiam a especificação desse sistema de proteção:

- As condições prévias aonde se encontram o equipamento ou a estrutura, verificando se todas as áreas são planas, região de estagnação de água, soldas bem acabadas, etc.;

- As condições operacionais, se sujeitas à temperatura elevada, abrasão e ao tipo de exposição e ao tipo de ambiente;
- A facilidade de manutenção.

Revestimento de tubulações enterradas ou submersas como gasodutos, oleodutos e adutoras apresentam espessuras, geralmente entre 3 e 6 mm.

A utilização de revestimentos orgânicos é um dos mais freqüentes como sistemas de proteção contra a corrosão do solo. O “coal-tar” epoxi foi empregado com sucesso como proteção adicional às estruturas de aço galvanizado enterrado, porém, atualmente, já não está sendo mais utilizado, por ser um produto que provoca a contaminação do meio.

As características necessárias a um bom revestimento protetor para as instalações metálicas enterradas ou submersas devem ser:

- Resistência à água → evita a absorção de água;
- Resistência elétrica → isola o material metálico do eletrólito;
- Adesão ao material → depende de boa limpeza da superfície;
- Resistência a produtos químicos → um revestimento quimicamente inerte tem condições de manter sua capacidade protetora por mais tempo;
- Resistência aos impactos → durante o transporte e instalações das estruturas metálicas, estas devem ser as mais resistentes possíveis, para evitar danos;
- Resistência às ações mecânicas do solo → torna-se necessário devido às contrações e expansões do solo;
- Estabilidade sobre os efeitos das variações de temperatura → para regiões de grande variação de temperatura;
- Ductilidade → o revestimento tem capacidade de absorverem as tensões e aos esforços que são submetidos as estruturas revestidas;
- Durabilidade → é resultante da obtenção de todas as características acima;
- Fácil aplicação → ganho de tempo e baixo custo.

II. 7. 2 – PROTEÇÃO CATÓDICA

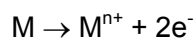
Para POURBAIX [35], a proteção catódica tem como objetivo baixar o potencial de eletrodo de um metal, por aplicação de uma diferença de potencial de uma fonte exterior de corrente elétrica contínua, ou colocando o ferro em contato com outro metal que se corroa a baixo potencial, que são chamados de anodos de sacrifício.

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

GOMES [32] menciona que, quando uma instalação metálica encontra-se enterrada ou submersa, existe um fluxo de corrente, através do eletrólito, desde a área anódica até a área catódica, sendo que o retorno da corrente se processa por intermédio do circuito externo.

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

As reações típicas que ocorrem com o metal são:



Reações que podem ocorrer no meio:

- Meio neutro não aerado: $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$
- Meio ácido não aerado: $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
- Meio ácido aerado: $2H^{+} + \frac{1}{2} O_2 + 2e^{-} \rightarrow H_2O$
- Meio neutro aerado: $H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$

Os sistemas de proteção catódica representam a forma da proteção mais utilizada e eficiente no controle da corrosão de estruturas enterradas [10]. A proteção catódica pode ser efetuada através de um sistema galvânico com emprego de anodos de sacrifício ou através de uma corrente externa.

II. 7. 2. 1 – PROTEÇÃO CATÓDICA POR ANODOS GALVÂNICOS

GOMES [32] cita que normalmente a estrutura precisa de baixa corrente para protegê-la quando possui um revestimento de boa qualidade e pequena dimensão, se o solo apresentar baixa resistividade elétrica. O anodo galvânico é constituído de um metal eletronegativo em relação à estrutura e quando ligado a ela, dentro de um eletrólito como solo ou a água, adquire comportamento anódico, liberando a corrente de proteção, penetrando no meio, bloqueando as correntes de corrosão e retornando ao seu ponto inicial, fechando o circuito. Os anodos de magnésio e zinco são bastante eficientes em solos. Um exemplo desta proteção pode ser visto na figura 11, visto a seguir:

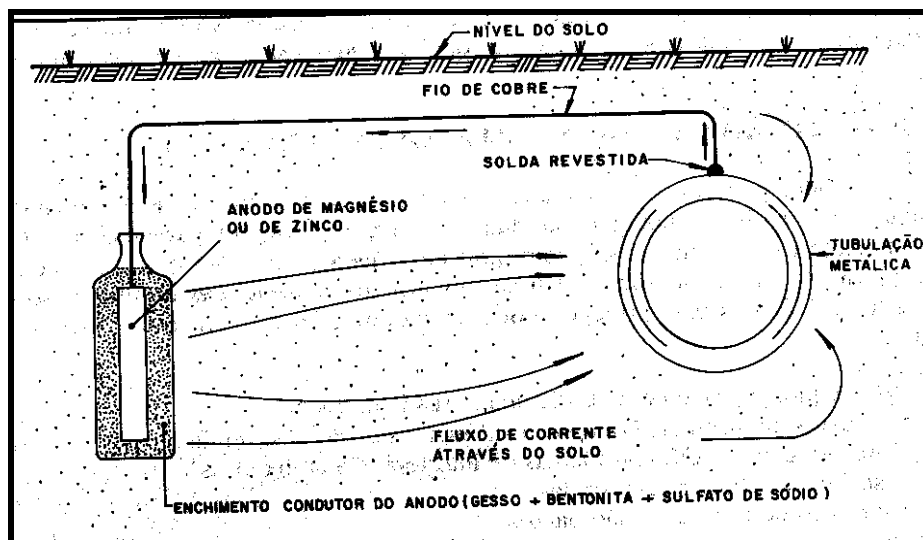


Figura 11: Proteção catódica com anodo galvânico [32].

II. 7. 2. 2 – PROTEÇÃO CATÓDICA POR CORRENTE IMPRESSA

Este processo é caracterizado por GENTIL [1], como sendo o fluxo de corrente fornecido que se origina da força eletromotriz (fem) de uma fonte geradora de corrente elétrica contínua, sendo largamente utilizado. Na prática, os retificadores, alimentados por corrente alternada, fornecem corrente elétrica contínua necessária à proteção da estrutura metálica.

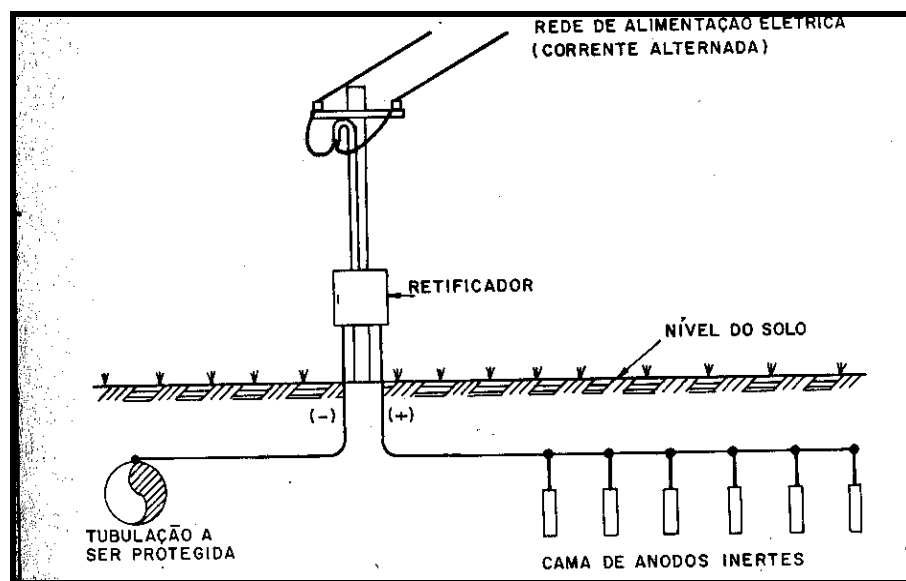


Figura 12: Proteção catódica por corrente impressa [32].

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

Segundo CABRAL e CARVALHAL [36], alguns fatores agravam a corrosão das estruturas metálicas enterradas e dificultam a proteção catódica:

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

A resistividade do solo tem papel importante. Um solo de baixa resistividade favorece o fluxo da corrente, mas também favorece a corrosão, tanto pela circulação do fluxo de corrente como das correntes de fuga.

A proteção catódica pode prevenir a corrosão completamente, não apenas reduzindo a taxa de corrosão como outros métodos fazem [10]. Ela pode parar a corrosão generalizada e por pite. A proteção catódica, dependendo do potencial e do revestimento, não pode evitar a fragilização pelo hidrogênio, devido a uma redução do potencial, havendo a formação de hidrogênio atômico que penetra na estrutura do metal. Ressalta-se que, o hidrogênio atômico ($H\cdot$) é a única espécie capaz de difundir através de ligas e outros metais. A forma molecular do hidrogênio (H_2) não difunde através dos metais [37].

Em alguns casos, a proteção catódica previne a influência da corrosão microbiológica, porém, existem poucos casos onde a proteção catódica tem estimulado o crescimento das bactérias, sendo provável esse efeito pelo aumento do pH do solo ácido [10].

STAROIN *et al.* [38] apresentam um estudo feito sobre simulação numérica por elementos finitos de um sistema de proteção catódica por corrente impressa que opera no gasoduto Brasil-Bolívia. O modelo construído foi baseado no aço carbono AISI 1015, podendo este trabalho analisar a distribuição de potencial no projeto proposto e os parâmetros que mais influenciam na variação deste potencial. Os parâmetros importantes a serem considerados são: a resistividade do solo, a distância entre catodo e anodo, a posição do anodo, o potencial do catodo e o diâmetro do catodo.

III – MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados serão apresentados neste capítulo de acordo com a metodologia proposta, sendo esta metodologia aplicada aos solos das duas regiões estudadas.

1. Coleta de 15 amostras de solo de diferentes pontos ao longo de um duto situado na região de Araxá no Estado de Minas Gerais, região de passagem de dutos.
2. Coleta de 15 amostras de solo da Antártica em pontos próximos a EACF [39].
3. Preparação do extrato aquoso dos solos de acordo com o procedimento para preparação sugerido pelo CEPEL [40].
4. Ensaio de polarização.
5. Caracterização físico-química das amostras de solo.

O procedimento de coleta e para as medidas “in situ” podem ser visto nos anexos 1 e 2, respectivamente

III. 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS AÇOS

Foram utilizados dois tipos de aço para o levantamento das curvas de polarização:

1. O aço API X60 como corpo de prova para os extratos aquosos dos solos de Araxá, considerado um aço de média resistência, se enquadra na categoria PSL 2, de acordo com a norma API 5L [41].

Tabela 10: Composição química do aço API X60 [41].

Composição Química (%) Máxima	Aço API X60
C	0,12
Mn	1,42
Si	0,29
Cr	0,02
Ni	0,02
Mo	0,01
S	0,009
P	0,021

2. O aço ASTM A-131[42] como corpo de prova para os extratos aquosos dos solos da Antártida, utilizado na fabricação dos “containers” da EACF.

Tabela 11: Composição química do aço A-131 Grau A [42].

Composição Química (%) Máxima	Aço ASTM A-131 Grau A
C	0,23
Mn	0,575
S	0,04
P	0,035

Os corpos de prova foram lixados até a lixa nº 600, sendo essa a condição de superfície usada como referência.

III. 2 – SOLUÇÃO UTILIZADA PARA OS TESTES

A solução padrão utilizada foi o extrato aquoso de cada solo, que consiste na fase líquida da mistura heterogênea obtida da saturação do solo com a água, e que foram preparados de acordo com o procedimento para preparação do extrato aquoso do solo sugerido pelo CEPEL, que pode ser visto no anexo 3.

Os extratos aquosos foram preparados a partir das amostras de solo da região de Araxá, onde passam dutos que se estendem ao longo de uma extensa quilometragem. As quinze amostras correspondem a pontos entre o Km 4 (B1) e o Km 120 (B16). Para os solos da Antártida foram seguidos os mesmos procedimentos, sendo retiradas cinco amostras (A1-A5) ao longo dos “containers” da EACF.

O extrato aquoso, por conter os constituintes solúveis das amostras de solo, tem sido considerado como representativo no estudo de suas características e para o estudo de sua corrosividade.

As medidas físico-químicas, os ensaios de polarização, as técnicas analíticas foram empregadas na avaliação da agressividade do solo a partir dos extratos aquosos, sendo o resultado importante para o projeto de proteção de estruturas enterradas.

A tabela 12 traz os pontos de coleta das amostras de Araxá e suas respectivas identificações.

Tabela 12: Km da coleta das amostras de Araxá, suas respectivas identificações e o tipos de solo de cada ponto de coleta.

Ponto de coleta (Km)	Amostra	Tipo de solo
4	B1	Cascalho/silte
5,8	B2	Arenoso
77	B3	Argiloso
11	B4	Cascalho / Quartizito
15,2	B5	Arenoso
22,1	B6	Argiloso
26	B7	Filito
33 – 1	B8	Argiloso/ Cascalho
33 – 2	B9	Cascalho/ Filito
34	B10	Filito puro
36	B11	Argiloso
38	B12	Cascalho
67,5	B13	Argiloso
72	B14	Argiloso
100	B15	Argiloso
120	B16	Argiloso

III. 3 – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As medidas físico-químicas foram feitas no próprio laboratório e foram as seguintes:

- Resistividade
- Potencial de Hidrogênio Iônico (pH)
- Potencial redox
- Potencial eletroquímico

Para as medidas de resistividade foi utilizado um condutivímetro Watercheck 1 da Chemetrics.

As medidas de pH foram feitas com o equipamento Microcomputer pH Vision Cole Parmer Model 05669-20.

As técnicas utilizadas para determinação da composição química do solo foram a cromatografia líquida iônica para a determinação dos ânions e a Emissão de Plasma para determinação dos metais presentes, sendo estas análises feitas no Laboratório de Desenvolvimento Analítico (LaDA) do Instituto de Química da UFRJ e no LASP na Embrapa, respectivamente.

O equipamento utilizado para a cromatografia seguiu as seguintes condições cromatográficas: DX-800 Ion Analyser DIONEX, com detecção de condutimétrica e software PeakNet IA v 6.13 da DIONEX para a aquisição de dados, loop com volume de amostra 10 μ L, coluna analítica Íon PAC AS14 - 5 μ m, eluente 4.8 Na₂CO₃ / 0.6 NaHCO₃ fluxo de eluente 0.5 mL/min, supressora AMMS III – 2 mm, regenerante 50 mN H₂SO₄, fluxo regenerante 3.5 mL/min.

A Emissão por Plasma utilizou a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, realizada no equipamento Optima 3000 Perkin Elmer.

III. 4 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA

Curvas de polarização anódica e catódica em meios aerado e desaerado foram levantadas para os dois materiais de estudo (aços X60 e o A-131) nos respectivos extratos aquosos, visando a caracterização do comportamento eletroquímico de cada material em cada meio.

Os ensaios de polarização foram realizados com um potenciostato OMNIMETRA PG 05, acoplado a uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, eletrodo de referência de platina, contra eletrodo de sulfato mercurioso ($\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$), um sistema de borbulhamento de gás em solução (nitrogênio – N_2) e o corpo de prova específico.

As curvas de polarização foram determinadas nas seguintes condições:

- Extrato aquoso em meio aerado.
- Extrato aquoso em meio desaerado com borbulhamento de N_2 .

IV – RESULTADOS E DISCUSSOES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos referentes às análises físico-químicas, curvas de polarização, medidas de potencial redox e de corrosão dos solos da Antártica e de Araxá. A seguir, serão apresentados os ânions determinados pela técnica de cromatografia líquida iônica e, por fim, o levantamento de curvas de polarização em meios aerado e desaerado.

As amostras da Antártida são apresentadas nas figuras 13 a 17 tendo como características semelhantes a coloração e a forma, sendo esta rochosa. Estas características são um indício de que a composição não apresentará grande variação, o que será analisado no próximo item.



Figura 13: Secagem do solo da Antártida Amostra A1.



Figura 14: Secagem do solo da Antártida Amostra A2.



Figura 15: Secagem do solo da Antártida Amostra A3.



Figura 16: Secagem do solo da Antártida Amostra A4.



Figura 17: Secagem do solo da Antártida
Amostra A5.

As amostras de Araxá são apresentadas a seguir pela figura 18, também sendo visualizadas na etapa de secagem do processo de preparação do extrato aquoso. As amostras apresentaram coloração diferenciada. Já a forma apresenta-se diferenciada como pôde ser visto na tabela 12. Esta variação se dá pela composição do solo que será visto a seguir. Um dos critérios de escolha destes pontos foi variedade de sua coloração e de sua forma.



Figura 18: Secagem de solo das amostras de solo de Araxá.

Na secagem de solo das amostras de Araxá, observadas na figura 18, são apresentados 18 amostras, porém, destas, apenas 16 delas foram utilizadas, pois, duas amostras apresentaram características semelhantes a alguma das demais e foram descartadas. As duas primeiras amostras da figura 18 não foram utilizadas.

IV. 1 – ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

IV. 1. 1 – SOLO DA ANTÁRTICA

Da região da Antártica foram coletadas amostras de solo de cinco pontos diferentes em torno da EACF. Todos os pontos localizam-se bem próximos a Estação.

O solo desta região é rochoso, de difícil coleta, sendo seguido o procedimento proposto pela PETROBRÁS [39]. Devido às características do solo, não foi possível atingir grande profundidade. Conseqüentemente, a preparação do extrato aquoso [40] foi dificultada pelo fato do solo ser rochoso, ou seja, pouco desenvolvido.

As medidas de campo não foram possíveis de serem realizadas, medidas essas que seriam importantes para uma comparação com os valores obtidos em laboratório. Assim, não foi possível a determinação da presença de BRS devido ao tempo decorrido entre o dia da coleta e o de preparação do extrato aquoso ter sido maior do que 2 dias (24 horas), tempo necessário para a sobrevivência das bactérias. Entretanto, a temperatura do Continente Antártico está, geralmente, abaixo de 0°C, o que pode favorecer a não presença das BRS.

Com os extratos aquosos foram feitas as análises por Espectrometria de Emissão de Plasma e Cromatografia Líquida de Íons e Condutimetria, cujos resultados podem ser vistos a seguir na tabela 13 e na tabela 14, respectivamente:

Tabela 13: Resultados da Espectrometria de Emissão de Plasma – ICP – OES, realizado na Embrapa – CNPS – LAPS do solo da Antártica.

Determinações	Amostras (mg/L)				
	A1	A2	A3	A4	A5
Ca	13,7	4,41	4,12	5,58	6,14
Mg	3,10	0,848	0,544	1,21	1,65
Al	0,069	0,319	0,226	0,243	0,175
B	0,692	1,25	0,910	1,14	3,10
Cu	0,019	0,006	0,019	0,044	0,010
Fe	0,034	0,170	0,114	0,099	0,112
Mn	0,014	0,005	0,004	0,007	0,021
Zn	0,012	0,003	0,019	0,018	0,004
Cr	0,003	*	0,002	0,002	*
Co	*	*	*	*	*
Ni	*	*	0,005	0,009	*
Cd	*	*	*	*	*
Pb	*	*	*	*	*
Mo	0,011	0,001	0,002	0,004	*
Li	0,001	*	0,001	*	0,002
Sr	0,097	0,029	0,081	0,067	0,042
Sb	*	*	*	*	*
As	*	*	*	*	*
Se	*	*	*	*	*
Be	*	*	*	*	*
Sn	*	0,056	0,036	0,033	0,037
V	*	*	*		
Ti	0,002	0,007	0,003	0,002	0,004
P	*	*	0,059	*	*

* Teor do elemento abaixo do limite de detecção da técnica utilizada

Os resultados obtidos na tabela 13 mostram a variedade de metais presentes no solo, apresentando os metais Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) com maior concentração em todas as amostras, o que mostra a diversidade do solo e da complexidade do seu estudo.

O silício (Si), principal componente da crosta terrestre, não pode ser determinado por este método, pois, através do extrato aquoso, obtém-se os metais solúveis em água, o que não ocorre com o silício que é insolúvel em água, ficando este retido no papel de filtro na etapa de filtração.

Os metais Ca e Mg favorecem a formação do meio básico quando solubilizados. Já o B e o Al tem em seus respectivos íons as características de serem pequenos e com carga elevada, favorecendo o processo de hidrólise, tornando o meio ácido.

Os outros elementos estão presentes em pequenas concentrações, não tendo uma significativa influência no processo de corrosão.

Metais pesados estão presentes em baixa quantidade, senão ausentes. Como exemplos desses metais pode-se citar o Cromo (Cr), o Chumbo (Pb), e o Arsênio (As). A pequena concentração destes metais pode ser explicada por fatores como a pequena presença do homem na região e ainda a virtual inexistência de poluição.

TABELA 14: Resultado da Cromatografia Líquida de Íons e Condutimetria das amostras da Antártica.

Amostra	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	ClO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	BrO ₃ ⁻ (mg/L)
A1	0,85	10,16	<0,01	0,55	4,77	26,90	<0,05	<0,05	<0,01
A2	0,16	0,98	<0,01	0,64	9,32	4,64	<0,05	<0,05	<0,01
A3	0,31	2,79	<0,01	0,64	6,16	9,64	<0,05	<0,05	<0,01
A4	0,11	7,42	<0,01	0,72	2,95	8,54	<0,05	<0,05	<0,01
A5	0,13	9,42	<0,01	0,60	2,12	12,54	<0,05	<0,05	<0,01

O íon sulfeto (S^{2-}) não foi detectado. Testes foram feitos com acetato de chumbo, uma análise qualitativa para se determinar se há a presença deste íon, nada sendo detectado, o que se pode afirmar sobre a não existência deste íon no meio.

De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), “a cromatografia é uma técnica usada para a separação dos componentes de uma amostra, os quais se distribuem em duas fases, uma estacionária e outra móvel. A fase estacionária pode ser um sólido, um líquido retido sobre um sólido ou um gel. A fase móvel pode ser líquida ou gasosa. A cromatografia líquida é aquela em que a fase móvel é líquida [43]. Esta é dita iônica quando engloba técnicas usadas para separar e quantificar íons tanto inorgânicos quanto orgânicos”.

A tabela 14 fornece um panorama geral aniônico das amostras de solo, apresentando os íons cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}). Os íons cloreto e sulfato estão mais presentes nas amostras A1 e A5, com 10,13 mg/L e 26,9 mg/L, respectivamente. A amostra A2 foi a que apresentou menor concentração destes íons, com 0,98 mg/L e 9,32 mg/L, respectivamente. O íon nitrato está mais presente na amostra A2 (9,32 mg/L).

Outros íons também foram detectados pela cromatografia como: o nitrito (NO_2^-) e fluoreto (F^-) que apresentaram valores consideráveis para influenciar na corrosividade do solo, já os demais íons se apresentaram com concentrações baixas.

Os elementos formadores de bases mais comuns são Na^+ , K^+ , Ca^+ e Mg^{2+} . Já os formadores de ácidos são os ânions tais como CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} [15].

SCULLY *et al.* [44] afirmam que, muitos tipos de fenômenos de corrosão são controlados pela composição iônica de pequenos volumes de solução (eletrólito) em contato com a superfície metálica.

Os cromatogramas, apresentados pelas figuras 19 à 23, mostram os picos respectivos de cada íon, mostrando a presença de íons cloreto em alta concentração em

todos os cromatogramas e dos outros íons que podem determinar a corrosividade do solo.

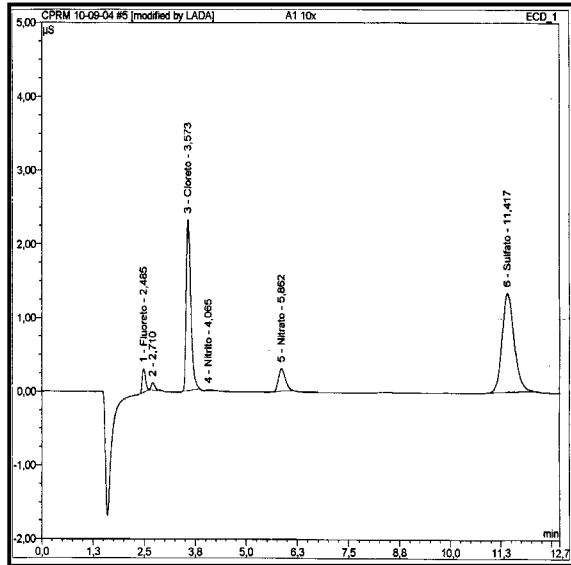


Figura 19: Cromatograma da amostra A1

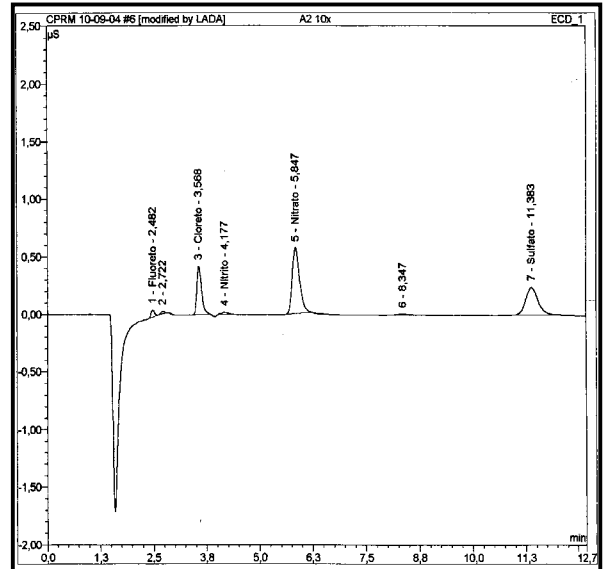


Figura 20: Cromatograma da amostra A2

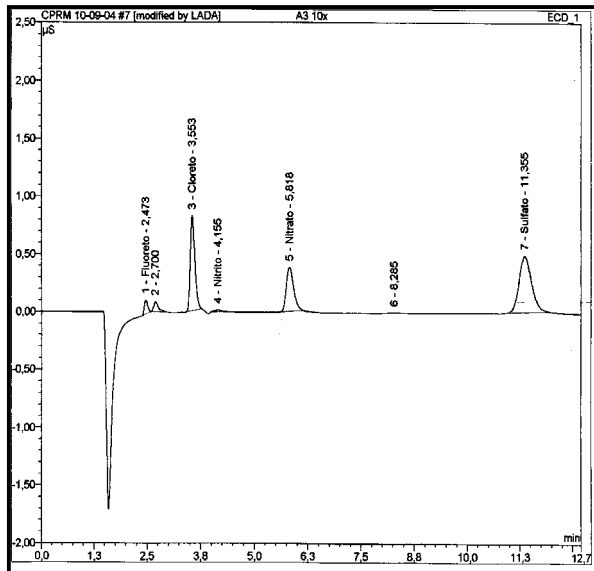


Figura 21: Cromatograma da amostra A3

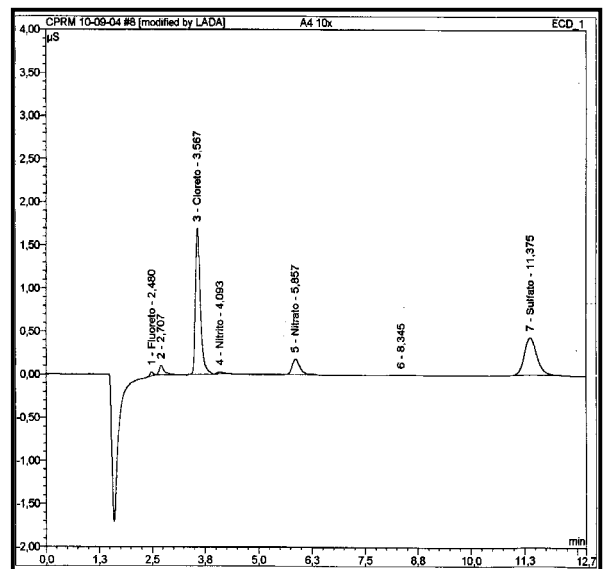


Figura 22: Cromatograma da amostra A4

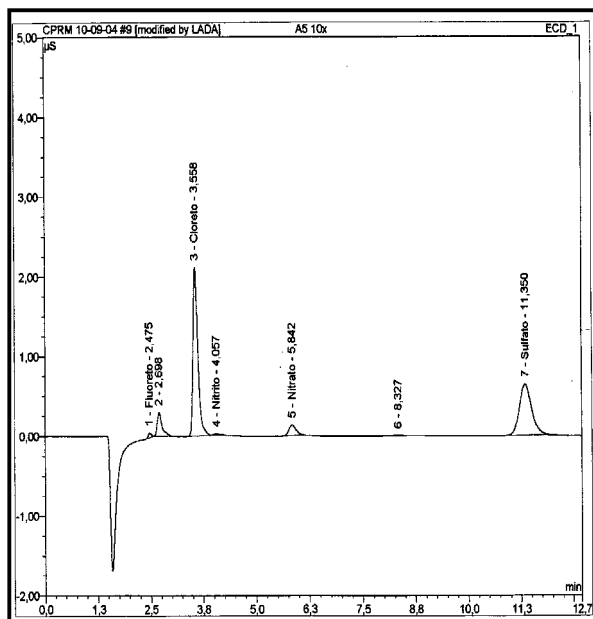


Figura 23: Cromatograma da amostra A5

CIOLA [45] cita que, íons da fase móvel, que são liberados após o equilíbrio termodinâmico entre esta fase e a fase estacionária (no início do processo de cromatografia), se “juntam” aos cátions presentes na amostra a ser analisada e caso a condutância total destes íons seja menor que a condutância da fase móvel, tem-se como resultado um pico negativo nos cromatogramas. Esta fase é apresentada em todos os cromatogramas.

Os cromatogramas são definidos por uma relação entre o tempo de corrida da amostra no aparelho, com o tempo dos respectivos ânions, em relação à condutividade de cada um destes.

A tabela 15 mostra as medidas, das amostras da Antártica, de pH próximo do neutro, e de condutividade dos extratos aquosos, que apresentam variações.

Tabela 15: medidas de pH e condutividade de extratos aquosos das amostras da Antártica.

Amostra	pH	Condutividade (μS)
A1	6,91	73,8
A2	7,3	21,3
A3	6,39	73,9
A4	6,83	111,4
A5	7,11	143,0

Os solos apresentaram pH próximo do neutro, o que seria característico de uma região sem vegetação e sem adubos orgânico e que ainda não foi atingida pela poluição, o que favorece que o solo se torne ácido.

A condutividade depende da quantidade de íons presente no meio. Quanto maior a quantidade destes, maior o efeito cinético. O efeito termodinâmico é favorecido devido ao aumento da entropia.

Todos os meios apresentaram pH próximo do neutro, logo, é um solo em que os íons H^+ e OH^- estão praticamente em equilíbrio.

A tabela 16 traz os valores obtidos, nas amostras da Antártica, dos parâmetros do solo proposto por Steinrath [2] para se avaliar a corrosividade do solo, comparando o total obtido com o índice total da agressividade do solo, visto na tabela 17.

Tabela 16: Valores obtidos dos parâmetros relacionados por Steinrath das amostras da Antártica.

Amostra	Parâmetros do solo						
	Resistividade (ohms*cm)	E_{redox} (mV/NHE)	pH	Umidade (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	S ²⁻ (mg/kg)
A1	13.550	286	6,91	2,07	50,80	134,5	Ausente
A2	46.948	266	7,30	0,39	4,90	23,20	Ausente
A3	13.532	284	6,39	0,21	13,95	48,20	Ausente
A4	8.977	266	6,83	2,16	37,10	42,70	Ausente
A5	6.993	461	7,11	0,49	47,10	62,70	Ausente

A Tabela 17, a seguir, traz o cálculo dos índices de Steinrath das amostras de solo coletados na Antártica em torno da EACF.

Tabela 17: Cálculo dos índices de Steinrath das amostras da Antártica.

Amostra	Índice parcial – Steinrath							
	Resistividade (ohms*cm)	E_{redox} (mV/NHE)	pH	Umidade (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	S ²⁻ (mg/kg)	Total
A1	0	0	0	0	0	0	0	0
A2	0	0	0	0	0	0	0	0
A3	0	0	0	0	0	0	0	0
A4	-2	0	0	0	0	0	0	-2
A5	-2	+2	0	0	0	0	0	0

Dos valores obtidos na tabela 17 observa-se que:

- As amostras A1, A2, A3 e A5 podem ser classificadas como sem agressividade, com os valores totais dos parâmetros sendo 0 para as medidas em laboratório

pelo extrato aquoso.

- As amostras A4 podem ser classificadas como de pouca agressividade, pois, seus índices apresentaram valor -2 , que está entre -1 e -8 , como visto na tabela 8.
- Os índices de corrosividade apresentaram, em sua maior parte, valor 0 (zero), mostrando que, pelos parâmetros do solo relacionados por STEINRATH [2], os ânions, por exemplo, estão em pequenas concentrações. Sendo a região em torno da EACF de baixa corrosividade.

IV. 1. 2 – SOLO DE ARAXÁ

Com as amostras de solo retiradas, será possível a comparação entre os valores obtidos “in situ” e as análises feitas em laboratório.

Os valores obtidos das análises em campo foram retirados do relatório da COPPETEC pertinente a este estudo.

A tabela 18 apresenta os metais presentes neste solo com suas respectivas concentrações

Tabela 18: Resultado da determinação dos metais presentes no solo de Araxá.

Análise Multielementar – Resultado em mg/L.

Técnica Analítica: Espectrometria de Emissão por Plasma – ICP – OES.

Elemento	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
Ca	1,71	1,72	1,26	1,43	0,996	1,53	1,62	1,71	4,29	1,00	1,63	2,28	1,00	2,52	13,5	5,77
Mg	*	0,099	*	0,290	*	0,054	0,150	3,10	0,530	0,055	0,134	0,178	0,089	0,202	1,82	0,515
K	1,16	1,58	1,12	4,18	0,807	1,49	3,14	3,89	2,85	0,693	1,29	1,06	0,755	0,718	1,30	0,914
Na	4,50	3,49	2,68	2,88	3,12	2,45	2,95	3,51	3,34	1,63	2,18	2,60	2,54	2,51	3,18	3,15
B	0,020	0,028	0,035	0,064	0,013	*	0,015	0,013	0,042	0,010	0,024	0,036	*	0,016	0,035	0,024
Mn	*	0,002	0,002	0,027	0,004	*	0,006	1,58	0,068	0,006	0,017	0,017	0,006	0,012	0,012	0,024
Fe	0,028	0,023	0,033	13,2	0,448	0,277	0,054	0,018	7,34	0,025	3,80	1,18	0,027	0,367	2,60	0,183
Zn	*	*	*	0,039	*	*	0,014	0,082	0,047	*	*	*	0,021	0,011	0,040	0,027
Cu	0,029	*	0,030	0,046	*	0,031	0,030	0,040	0,102	*	0,012	0,040	0,040	0,030	0,014	*
Cr	*	*	*	0,021	*	*	*	*	0,007	*	*	*	*	*	*	*
Co	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ni	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Al	0,042	*	*	16,2	0,557	0,598	*	*	5,91	*	6,02	1,86	*	0,489	3,77	0,224
Cd	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Pb	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Mo	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ba	*	0,610	*	0,179	*	*	*	0,206	0,053	0,007	0,033	0,015	0,007	*	0,088	0,026
Sr	0,072	0,050	0,034	0,058	0,024	0,035	0,037	0,256	0,058	0,024	0,038	0,048	0,022	0,045	0,175	0,055

* Teor do elemento abaixo do limite de detecção da técnica utilizada

Pela tabela 18 pode ser visto a complexidade do solo de acordo com a presença dos metais neste meio.

Ao longo da região estudada, o Cálcio (Ca), o Potássio (K), o Ferro (Fe) e o Estrôncio (Sr) estão presentes em todos os pontos coletados.

Os metais Cobre (Cu), Bário (Ba) e Estrôncio (Sr) estão presentes, porém, em pequenas concentrações. O que faz com que eles não causem significativas alterações nas características destes meios. A influência de todos esses metais favorece a formação do meio ácido ou do meio básico através do processo de hidrólise.

Observa-se a presença de metais pesados. Em algumas amostras observa-se a presença do Cromo (Cr) e, em todas as amostras, o Estrôncio (Sr), porém, ambos os metais em pequenas concentrações. Conclui-se que é uma região de pequena poluição, como pode ser confirmado no estudo dos ânions pela análise cromatográfica.

A tabela 19 fornece os tipos e a concentração dos ânions das amostras de solo da região de Araxá.

TABELA 19: Resultado da Cromatografia Líquida de Íons e
Conduímetria das amostras de Araxá.

Amostra	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	H ₂ S (mg/L)
B1	0,09	4,83	<0,05	5,58	1,84	<0,05	<0,05	0,03
B2	<0,05	3,04	<0,05	1,52	1,77	<0,05	<0,05	0,02
B3	0,08	2,19	<0,05	3,58	1,89	<0,05	<0,05	0,02
B4	<0,05	2,39	<0,05	3,67	1,59	<0,05	<0,05	0,03
B5	0,07	2,83	<0,05	0,39	1,83	<0,05	<0,05	0,01
B6	0,05	2,52	<0,05	2,13	1,82	<0,05	<0,05	0,05
B7	<0,05	3,18	0,52	6,31	2,00	<0,05	<0,05	<0,01
B8	<0,05	3,33	<0,05	61,50	2,23	<0,05	<0,05	<0,01
B9	0,07	2,61	<0,05	18,62	2,19	<0,05	<0,05	<0,01
B10	0,10	2,02	<0,05	1,45	1,40	<0,05	<0,05	0,04
B11	0,18	1,83	<0,05	3,64	1,36	<0,05	<0,05	0,01
B12	<0,05	2,83	<0,05	4,14	1,94	<0,05	<0,05	0,04
B13	0,10	2,16	<0,05	2,96	1,45	<0,05	<0,05	<0,01
B14	0,14	1,79	<0,05	1,61	2,03	<0,05	<0,05	0,01
B15	<0,05	2,70	<0,05	36,20	2,43	<0,05	<0,05	0,02
B16	0,09	5,70	<0,05	15,40	1,43	<0,05	<0,05	<0,01

Dos íons determinados, os que estão presentes em pequenas concentrações são: o nitrato (NO_3^-), brometo (Br^-) e fosfato (PO_4^{3-}) com valores menores que 0,05mg/L. O íon fluoreto (F^-) também está presente em pequena concentração, sendo a amostra B11 a que apresenta o menor valor (0,18 mg/L).

Estes íons, apesar de pequenas concentrações, influenciam na ação corrosiva do solo, visto que há uma relação direta entre a quantidade de íons com a condutividade do meio. Íons como o fluoreto são pequenos e apresentam boa mobilidade.

Os outros íons analisados foram o cloreto (Cl^-), o nitrato (NO_3^-) e o sulfato (SO_4^{2-}). Estes estão presentes em concentrações um pouco maiores. Estes íons favorecem o aumento da acidez no meio por serem formadores de ácidos [15].

Do íon cloreto (Cl^-) pode-se destacar as amostras B1 e B16, pois, apresentaram as maiores concentrações, 4,83 e 5,7 mg/L, respectivamente. Porém, no geral, as concentrações deste íon não apresentaram variações significativas entre as 16 amostras analisadas. As amostras que apresentaram menor concentração do íon cloreto foram a B11 e a B14, com valores de concentração, em mg/L, respectivamente, 1,83 e 1,79. Ou seja, dos pontos coletados, a presença deste íon não sofre grandes variações nesta extensão de terra. Provavelmente, a pequena variação da concentração deste íon ao longo do trecho analisado deve-se a grande distância entre a região de coleta das amostras e o mar.

Analisando o íon sulfato, este também não apresentou variação significativa entre os pontos coletados, tendo como menor valor de concentração a amostra B11 (1,36 mg/l) e, a de maior concentração a amostra B15 (2,43 mg/L). Logo, a diferença entre os pontos extremos é de 1,07 mg/l, o que não será um diferencial para o processo corrosivo devido a proximidade das concentrações.

O íon nitrato apresentou uma variação que pode ser considerada significativa, sendo o menor valor o da amostra B5 (0,39 mg/L) e o maior valor o da amostra B8 (61,5

mg/L). A variação é de 61,11mg/L.

O H_2S também está presente, porém, em concentrações desprezíveis, com valores menores do que 0,04 mg/L. Estes valores são coerentes, pois, o íon sulfato está presente em pequenas concentrações. O que pode ser um indicativo de pouca população de BRS na região.

Como prévia conclusão, pode-se afirmar que o ambiente (o solo mais especificamente) é pouco poluído, pois, os íons, em geral, estão presentes em pequenas concentrações.

A seguir são mostradas as figuras de 24 a 41, que são os cromatogramas das 16 amostras analisadas.

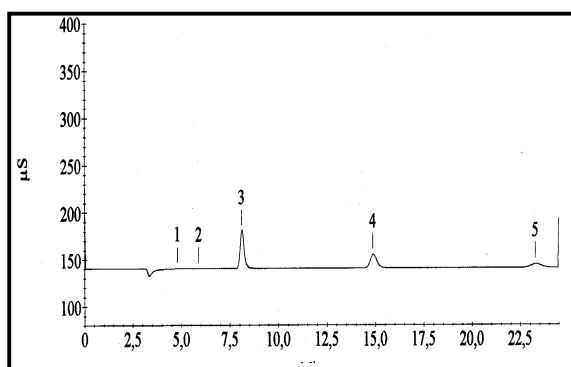


Figura 24: Cromatograma da amostra B1
(1 – F^- , 3 – Cl^- , 4 – NO_3^- , 5 – SO_4^{2-})

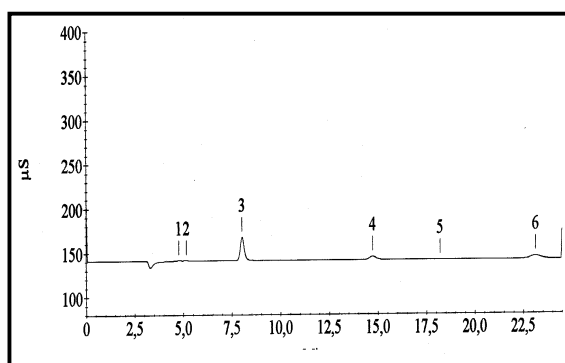


Figura 25: Cromatograma da amostra B2
(1 – F^- , 3 – Cl^- , 4 – NO_3^- , 6 – SO_4^{2-})

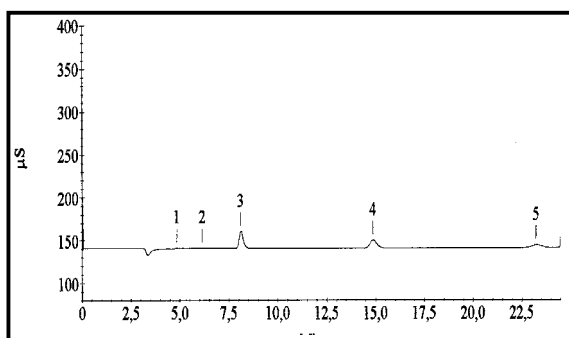


Figura 26: Cromatograma da amostra B3
(1 – F^- , 3 – Cl^- , 4 – NO_3^- , 5 – SO_4^{2-})

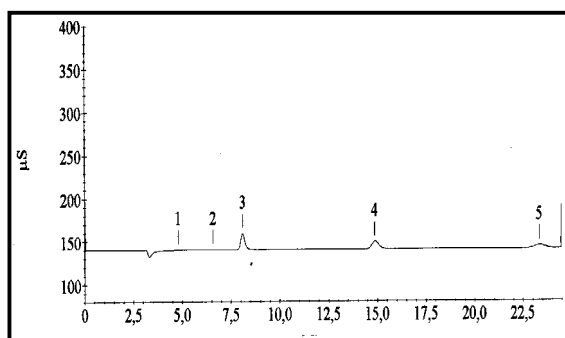


Figura 27: Cromatograma da amostra B4
(1 – F^- , 3 – Cl^- , 4 – NO_3^- , 5 – SO_4^{2-})

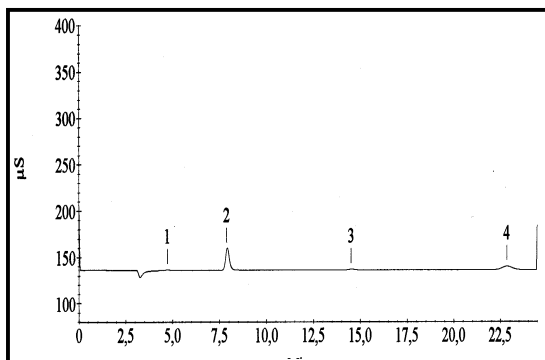


Figura 28: Cromatograma da amostra B5
(1 – F⁻, 2 – Cl⁻, 3 – NO₃⁻, 4 – SO₄²⁻)

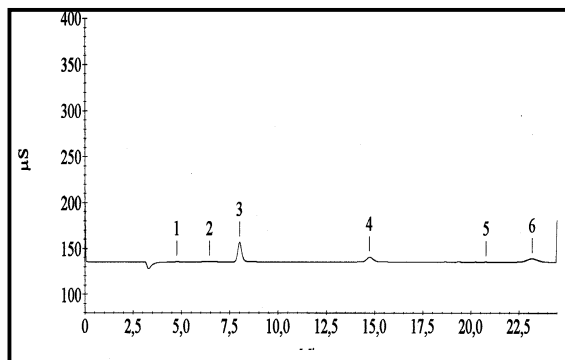


Figura 29: Cromatograma da amostra B6
(1 – F⁻, 3 – Cl⁻, 4 – NO₃⁻, 6 – SO₄²⁻)

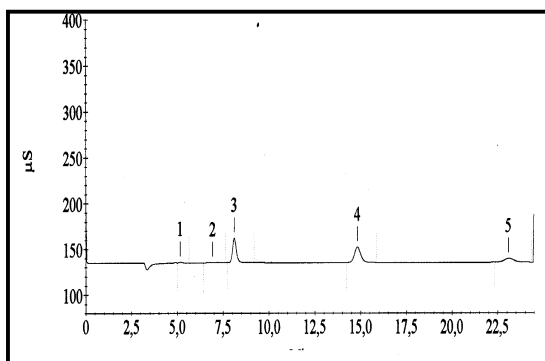


Figura 30: Cromatograma da amostra B7
(3 – Cl⁻, 4 – NO₃⁻, 5 – SO₄²⁻)

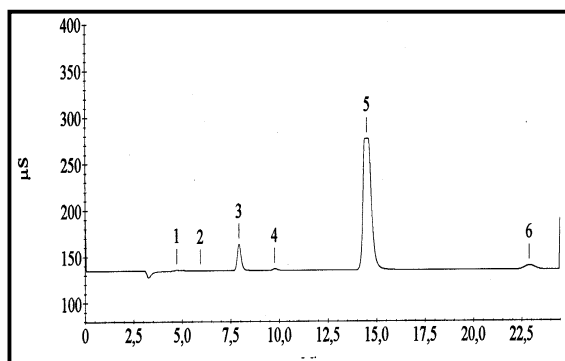


Figura 31: Cromatograma da amostra B8
(1 – F⁻, 3 – Cl⁻, 4 – NO₂⁻, 5 – NO₃⁻, 6 – SO₄²⁻)

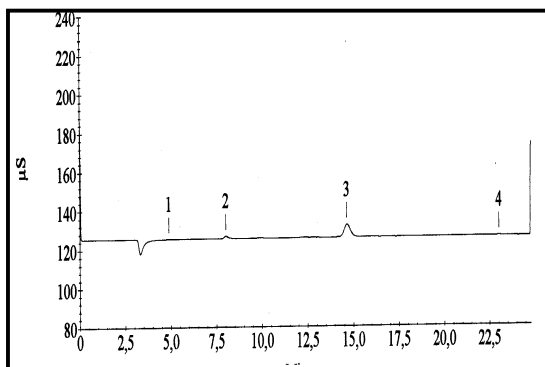


Figura 32: Cromatograma da amostra B8
(dil. 25x) (1 – F⁻, 2 – Cl⁻, 3 – NO₃⁻, 4 – SO₄²⁻)

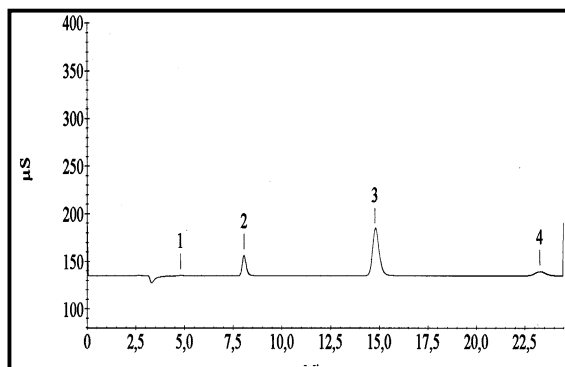


Figura 33: Cromatograma da amostra B9
(1 – F⁻, 2 – Cl⁻, 3 – NO₃⁻, 4 – SO₄²⁻)

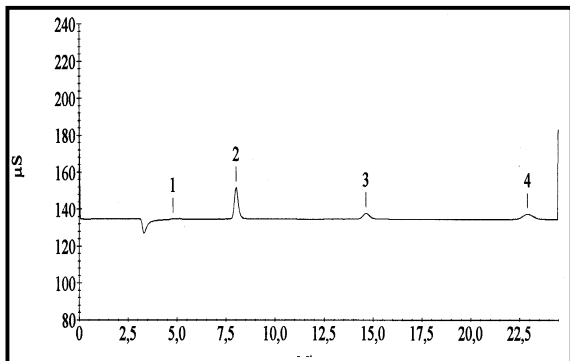


Figura 34: Cromatograma da amostra B10
(1 – F⁻, 2 – Cl⁻, 3 – NO₃⁻, 4 – SO₄²⁻)

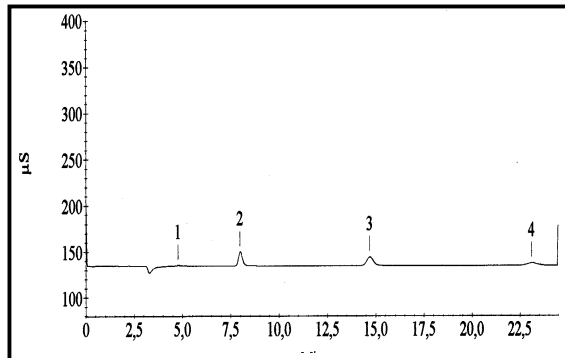


Figura 35: Cromatograma da amostra B11
(1 – F⁻, 2 – Cl⁻, 3 – NO₃⁻, 4 – SO₄²⁻)

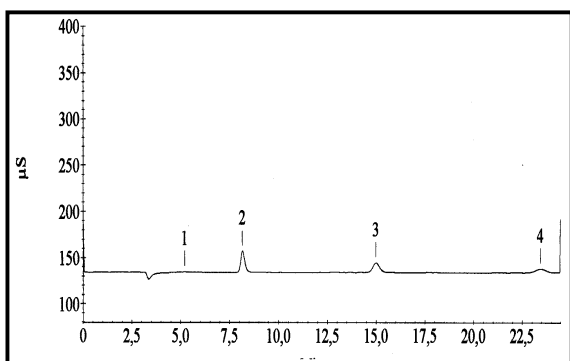


Figura 36: Cromatograma da amostra B12
(2 – Cl⁻, 3 – NO₃⁻, 4 – SO₄²⁻)

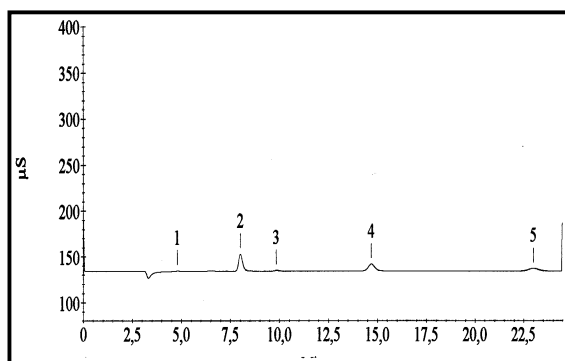


Figura 37: Cromatograma da amostra B13
(1 – F⁻, 2 – Cl⁻, 3 – NO₂⁻, 4 – NO₃⁻, 5 – SO₄²⁻)

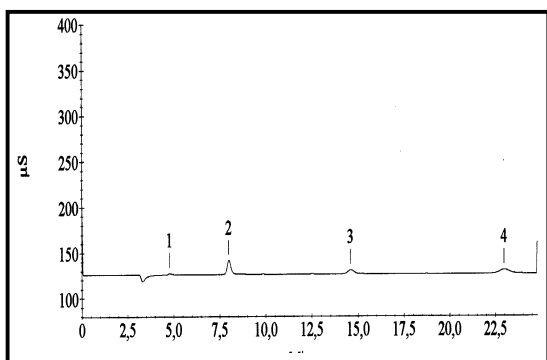


Figura 38: Cromatograma da amostra B14
(1 – F⁻, 2 – Cl⁻, 3 – NO₂⁻, 4 – SO₄²⁻)

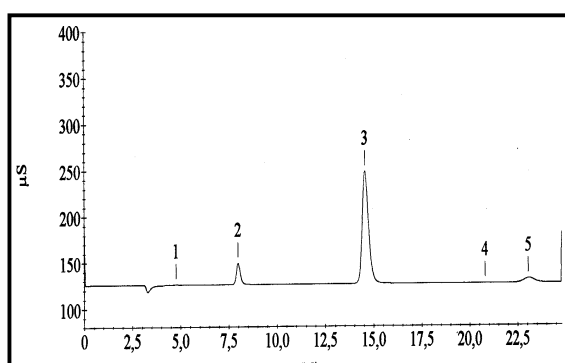


Figura 39: Cromatograma da amostra B15
(1 – F⁻, 2 – Cl⁻, 3 – NO₃⁻, 5 – SO₄²⁻)

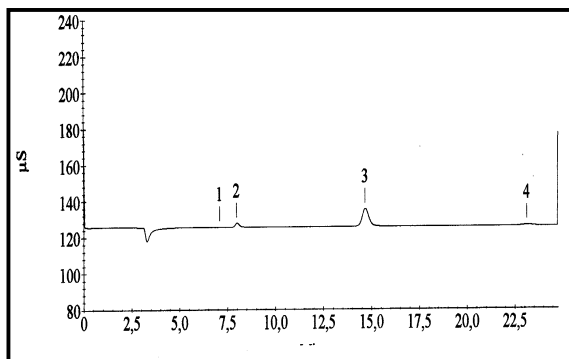


Figura 40: Cromatograma da amostra B15 (dil. 25x) (2 – Cl^- , 3 – NO_3^- , 4 – SO_4^{2-})

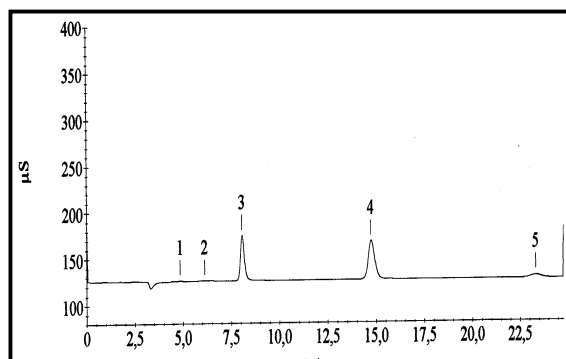


Figura 41: Cromatograma da amostra B16 (1 – F^- , 3 – Cl^- , 4 – NO_3^- , 5 – SO_4^{2-})

Da tabela 20 são relacionados os parâmetros do solo para avaliar a corrosividade deste meio proposto por Steinrath [2] em seus estudos. Pode-se, também, observar as medidas feitas em campo e as medidas em laboratório e observa-se uma diferença entre as medidas.

Tabela 20: Valores obtidos dos parâmetros do solo das amostras de Araxá.

Amostra	Parâmetros do solo									
	Resistividade (ohms*cm)		E _{redox} (mV/NHE)		pH		Umidade (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	S ²⁻ (mg/kg)
	campo	lab.	campo	lab.	campo	lab.				
B1	930.000	55.500	291	266	4,92	4,94	0,14	24,15	46,00	0,15
B2	730.000	66.666	338	313	3,46	5,47	0,10	15,20	44,25	0,10
B3	870.000	43.000	241	196	4,20	5,49	8,90	10,95	47,25	0,10
B4	250.000	50.000	122	86	4,34	6,31	3,80	11,95	39,75	0,15
B5	1.300.000	71.428	122	81	4,88	6,94	5,20	14,15	45,75	0,05
B6	440.000	58.823	308	274	4,34	5,84	6,70	12,60	45,50	0,25
B7	2.000.000	14.285	352	312	3,38	5,25	8,60	15,90	50,00	<0,01
B8	560.000	21.276	342	305	3,97	6,64	17,00	16,65	55,75	<0,01
B9	420.000	19.230	304	258	2,75	5,28	18,00	13,05	54,75	<0,01
B10	640.000	12.500	223	191	4,44	5,3	14,30	10,10	35,00	0,20
B11	670.000	43.478	295	254	4,55	5,09	11,00	9,15	34,00	0,05
B12	120.000	33.333	357	291	7,14	5,46	9,00	14,15	48,50	0,20
B13	370.000	20.000	467	421	5,76	5,70	7,00	10,80	36,25	<0,01
B14	40.000	45.454	302	260	6,96	7,13	19,00	8,95	50,75	0,05
B15	17.000	33.333	393	351	5,27	5,58	28,00	13,50	60,75	0,10
B16	7.000	6.846	362	332	4,92	5,90	15,00	28,50	35,75	<0,01

As medidas dos íons foram feitas em laboratório através do extrato aquoso de cada amostra por cromatografia. A tabela 20 traz os valores de resistividade, potencial redox, pH, umidade, e os íons cloreto, sulfato e sulfeto nos quais já foram analisados anteriormente e serão na tabela 21, para, através dos cálculos dos índices de Steinrath [2], poder-se avaliar a corrosividade do solo de Araxá comparando o total obtido com o índice total da agressividade do solo, visto na tabela 18.

Tabela 21: Cálculo dos índices de Steinrath das amostras de Araxá.

c – campo; l - laboratório

Amostra	Índice parcial – Steinrath											
	Resistividade (ohms*cm)		E _{redox} (mV/NHE)		pH		Umidade (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	S ²⁻ (mg/kg)	Total	
	c	l	c	l	c	l					c	l
B1	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	-2	-3	-3
B2	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	-2	-3	-2
B3	0	0	0	-2	-1	0	0	0	0	-2	-3	-4
B4	0	0	-2	-2	-1	0	0	0	0	-2	-5	-4
B5	0	0	-2	-2	-1	0	0	0	0	-2	-5	-4
B6	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	-2	-3	-2
B7	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	-2	-3	-2
B8	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	-2	-3	-2
B9	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	-2	-3	-2
B10	0	0	0	-2	-1	0	0	0	0	-2	-3	-4
B11	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	-2	-3	-2
B12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	-2	-2
B13	0	0	+2	+2	0	0	0	0	0	-2	0	0
B14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	-2	-2
B15	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	-2	-3	-3
B16	-2	-2	0	0	-1	0	0	0	0	-2	-5	-4

Dos valores obtidos na tabela 21 observa-se que:

- A amostra B13 pode ser classificada como sem agressividade (zero), tanto para as medidas em campo quanto para as medidas em laboratório.
- As demais podem ser classificadas como de pouca agressividade, pois, seus

índices (campo e laboratório) apresentaram valores entre -1 e -8 como visto na tabela 8.

- As amostras B4 , B5 e B16 apresentaram uma maior corrosividade, com valor total -5 para as medida em campo. Estas amostras podem ser classificadas como as mais agressivas, estando de acordo, também, com os valores totais obtidos em laboratório, pois apresentaram índice -4.
- As medidas em campo e laboratório apresentaram uma boa relação entre os índices, segundo o critério de Steinrath [2]. A variação se dava em uma unidade para mais ou para menos.

Na tabela 20 observa-se a relação dos fatores: pH e resistividade medidos em campo e em laboratório, este através do extrato aquoso preparado de cada amostra.

Os valores de pH apresentaram uma proximidade entre os valores obtidos em campo e em laboratório, tendo, em alguns casos, uma diferença de um valor de unidade. Os valores, em sua maioria, apresentam o pH ácido, entre 5 e 6, como visto na tabela 20. A presença dos íons formadores de ácido e como as concentrações são baixas, os valores de pH das amostras apresentaram uma acidez moderada.

Os valores de resistividade não apresentaram proximidade entre os valores obtidos em campo e em laboratório na maioria das amostras, pois as medidas de resistividade medidas através do extrato aquoso apresentaram um valor bem menor em relação às medidas em campo. O meio líquido do extrato aquoso favorece a movimentação iônica e conseqüentemente o aumento da condutividade.

A relação entre os valores de resistividade medidos em campo e através do extrato aquoso pode ser vista na figura 42. Os valores de resistividade determinados através do extrato aquoso apresentaram pouca variação em relação às medidas feitas em campo. A compactação do solo não favorece a movimentação iônica causando um aumento na resistividade.

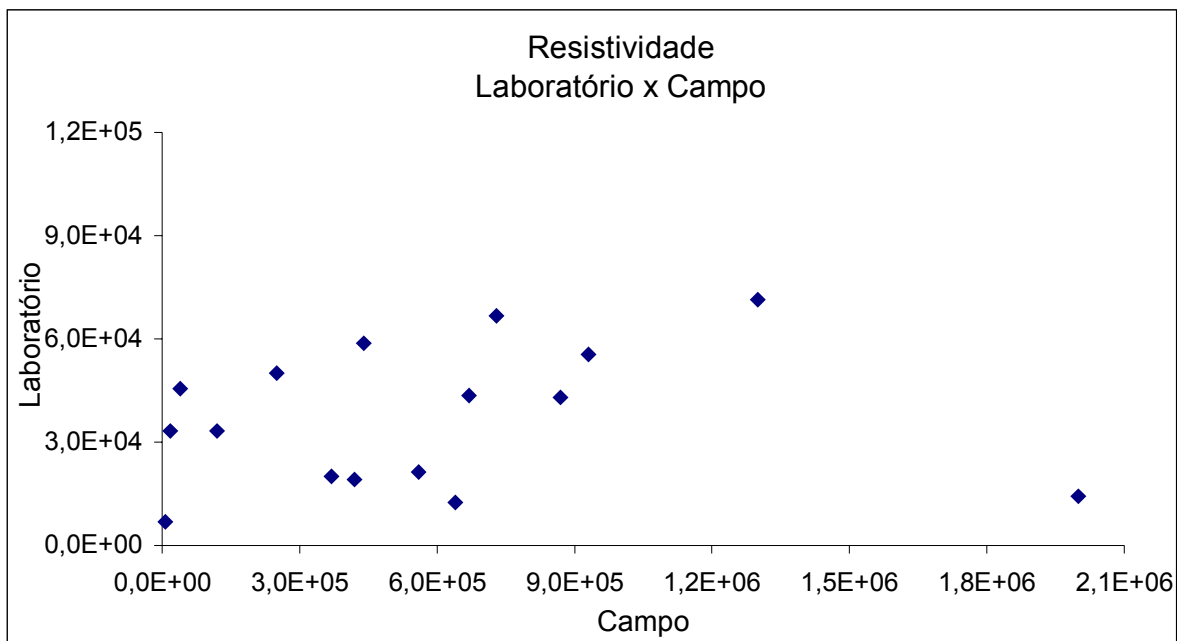


Figura 42: Relação entre as resistividades medidas em campo e em laboratório

IV. 2 – MEDIDAS DE POTENCIAL REDOX

IV. 2. 1 – POTENCIAL REDOX DAS AMOSTRAS DE SOLO DA ANTÁRTICA

As medidas de potencial redox das amostras de solo da Antártica, obtidos através dos seus respectivos extratos aquosos, são apresentadas na tabela 22.

Tabela 22: Medidas potencial redox das amostras de solo da Antártica através dos extratos aquosos.

Amostra	E_{redox} (mV) ($\text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2 \text{SO}_4$) Meio Aerado	E_{redox} (mV/NHE)	E_{redox} (mV) ($\text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2 \text{SO}_4$) Meio Desaerado	E_{redox} (mV/NHE)
A1	-370	286	-440	216
A2	-390	266	-410	246
A3	-372	284	-389	267
A4	-390	266	-405	251
A5	-195	461	-205	451

Da tabela 22 pode-se observar algumas características dos solos da Antártica:

- A amostra A5 apresentou um potencial mais oxidante, sendo este um meio mais oxidante. O seu pH é básico, o que favorece esta característica oxidante, pois no meio terá mais íons hidroxila (OH^-).
- Com a desaeração da solução, o meio tornou-se mais redutor, visto pelas novas medidas de potencial redox. A retirada do gás oxigênio favorece o caráter redutor do meio.

Os fatores usados para a classificação da corrosividade são:

- 1 – Segundo BRADFORD [10], o potencial redox, como visto na tabela 2.
- 2 – Segundo ROBINSON [13], a resistividade, visto na tabela 3.
- 3 – Segundo Steinrath [2], índice parcial, visto na tabela 7.
- 4 – Curvas de polarização.

Das amostras da Antártica não se pode classificar a corrosividade segundo as medidas de resistividade, pois, estas só foram feitas em laboratório, onde estas medidas não reproduzem os mesmos valores das medidas “in situ”.

As medidas de potencial redox das amostras A1 a A4 estavam entre 200 e 400 mV, tanto para os meios aerado e desaerado, podendo ser considerado estes solos de corrosividade moderada segundo os critérios adotados por BRADFORD [10], visto na tabela 2. A amostra A5 apresenta potencial redox acima de 400 mV podendo ser classificado o meio sem corrosividade.

Segundo o índice Steinrath [2] analisado anteriormente, apresentou as amostras A4 com uma classificação pouco agressiva e as amostras A1, A2, A3 e A5 sem agressividade.

IV. 2. 2 – POTENCIAL REDOX DAS AMOSTRAS DE SOLO DE ARAXÁ

Na tabela 23 pode-se observar os valores de potencial redox obtido pelos eletrodos de platina. As medidas foram feitas em campo e em laboratório. Neste, feitas em meio aerado e desaerado.

Tabela 23: Potencial redox medido em campo e em laboratório do solo Araxá.

Amostra (Km)	E_{redox} (mV) Campo	E_{redox} (mV/NHE)	E_{redox} (mV) (Hg SO ₄ /K ₂ SO ₄) meio aerado lab.	E_{redox} (mV/NHE)	E_{redox} (mV) (Hg SO ₄ /K ₂ SO ₄) meio desaerado lab.	E_{redox} (mV/NHE)
B1	-365	291	-460	196	-390	266
B2	-318	338	-422	234	-343	313
B3	-415	241	-511	145	-460	196
B4	-534	122	-655	1	-570	86
B5	-534	122	-660	-4	-575	81
B6	-348	308	-445	211	-382	274
B7	-304	352	-416	240	-344	312
B8	-314	342	-433	223	-351	305
B9	-352	304	-462	194	-398	258
B10	-433	223	-499	157	-465	191
B11	-361	295	-488	168	-402	254
B12	-299	357	-405	251	-365	291
B13	-189	467	-309	347	-235	421
B14	-354	302	-470	186	-396	260
B15	-263	393	-445	211	-305	351
B16	-294	362	-408	248	-324	332

As medidas de potencial redox do campo em relação às medidas de laboratório (meio aerado) apresentaram uma diferença constante de aproximadamente 100 mV, o que mostra uma boa relação entre essas medidas. Com a desaeração, observou-se uma queda de aproximadamente 100mV, tornando o meio mais redutor.

As amostras B4 e B5 apresentaram um meio mais redutor. Já o meio mais oxidante é o referente à amostra B13, com um potencial de campo e de laboratório de –

189 e -235 mV, respectivamente.

Para uma análise somente pelos valores de resistividade obtidos em campo, segundo ROBINSON [13], pode-se analisar a corrosividade de cada ponto de coleta da região de Araxá. Para a amostra B16, o meio pode ser classificado como moderadamente corrosivo, pois, o valor está entre 3000 e 10000. A amostra B15 apresentou valor de resistividade entre 10000 e 25000, o que pode ser considerada levemente corrosiva. As demais amostras, de B1 a B14, apresentaram valores acima de 25000 e podem ser classificadas como um meio pouco corrosivo. Logo, por este método de análise, a amostra 16 seria a correspondente a um solo de maior corrosividade.

As análises de resistividade medidas em laboratório não podem ser consideradas pelo fato de que o meio aquoso formado suprime a queda ôhmica, aumentando a mobilidade iônica e como consequência o aumento da condutividade do meio.

Analisando o potencial redox das amostras de Araxá, segundo os critérios adotados por BRADFORD [10], observa-se que as medidas feitas em campo apresentaram as seguintes características: os pontos de coletas das amostras B4 e B5 apresentam-se com corrosividade moderada, pois, seus valores estão entre 100 e 200mV. Os pontos de coleta das amostras B1, B2, B3, B6, B7, B8, B9, B10, B11, B12, B14, B15, B16 podem ser classificadas como de corrosividade fraca, seus valores estão entre 200 e 400 mV. Já o ponto de coleta da amostra B13 classifica-se como um meio não corrosivo, pois, o valor de seu potencial redox está acima de 400 mV como visto na tabela 2.

As medidas de potencial redox feitas em laboratório através do extrato aquoso para o meio aerado podem ser classificadas como: as amostras B4 e B5 apresentaram potencial redox com valores menores, sendo considerado estes solos como os de maior corrosividade. As amostras B1, B3, B9, B10, B11 e B14 apresentam potencial redox entre 100 e 200 mV, sendo classificadas como moderadamente corrosivas. Já as demais amostras podem ter a corrosividade do solo classificada como fraca.

As análises de corrosividade de acordo com o índice Steinrath já foram feitas

anteriormente ao se classificar os parâmetros do solo com os índices parciais.

A amostra B16 apresentou-se com uma maior corrosividade em relação às outras amostras pelas análises da resistividade, do índice parcial e da curva de polarização. A amostra B13 é a de menor corrosividade, considerando também por esses três parâmetros.

IV. 3 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO

As curvas de polarização anódica e catódica nos meios aerado e desaerado são apresentadas a seguir, sendo as figuras 43 à 47 com amostras de solo da Antártica e as figuras 48 à 58 com amostras de solos da região de Araxá em Minas Gerais.

IV. 3. 1 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO COM AMOSTRAS DE SOLO DA ANTÁRTICA

As curvas de polarização em extratos aquosos preparados seguindo o procedimento em anexo sugerido pelo CEPTEL são vistas a seguir:

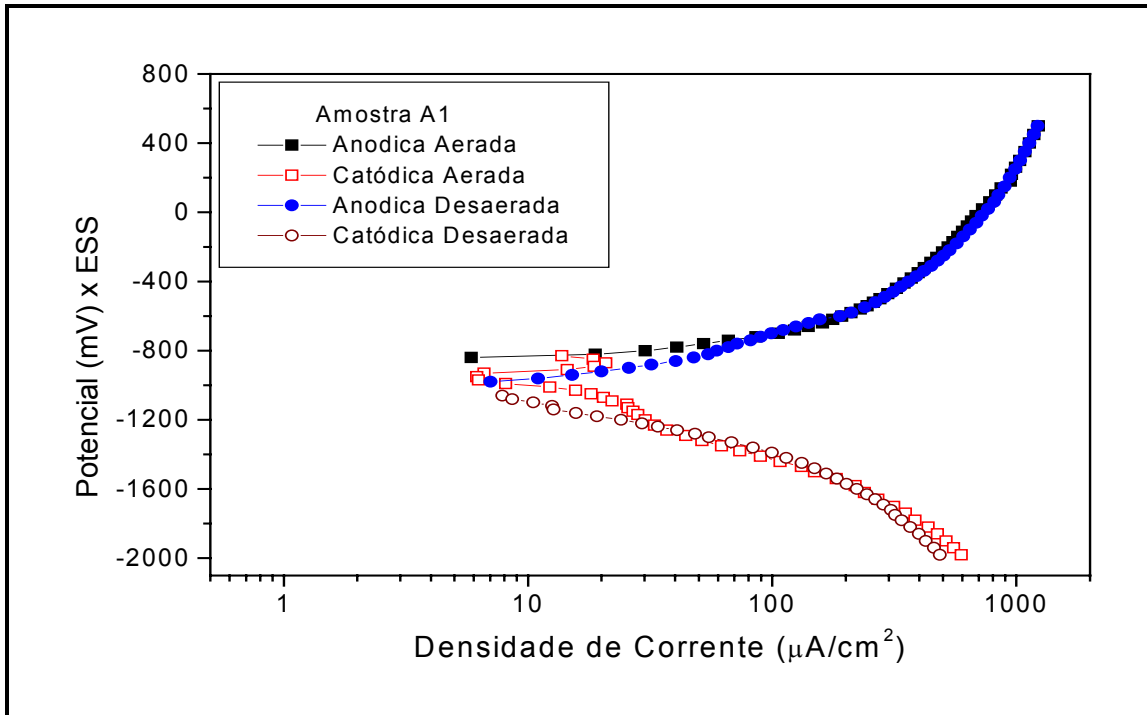


Figura 43: Curvas de polarização anódica e catódica do aço A – 131grau A em extrato aquoso da amostra A1 da Antártica, aerada e desaerada.

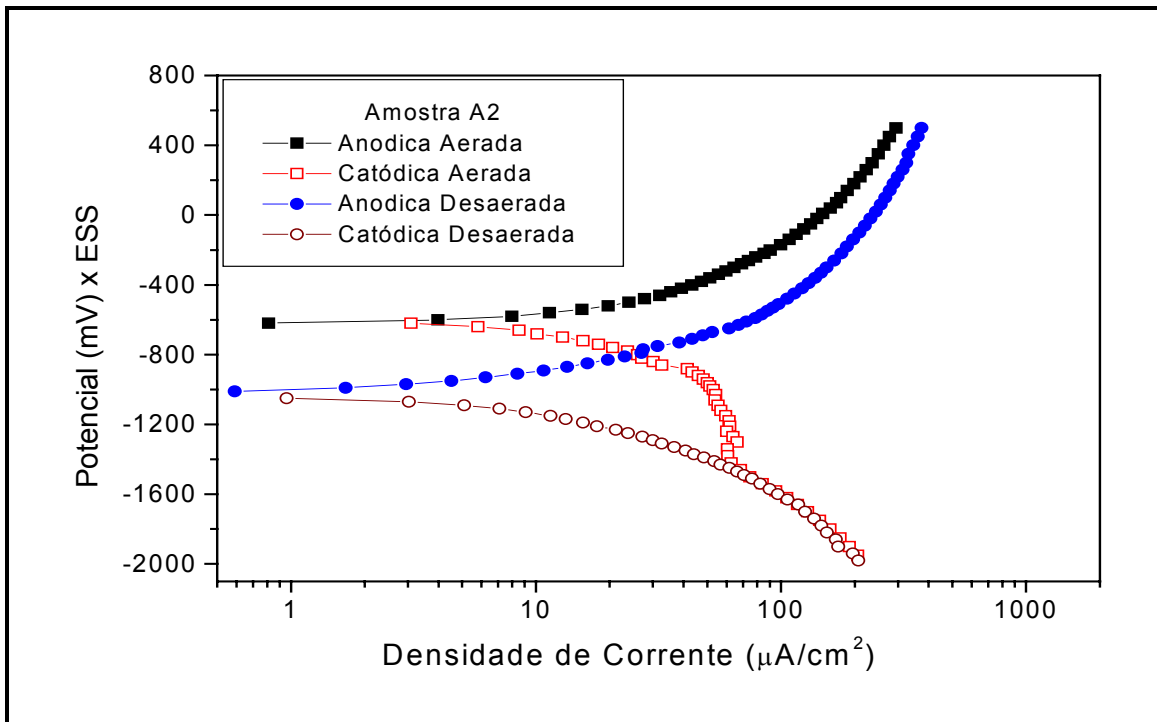


Figura 44: Curvas de polarização anódica e catódica do aço A – 131grau A em extrato aquoso da amostra A2 da Antártica, aerada e desaerada.

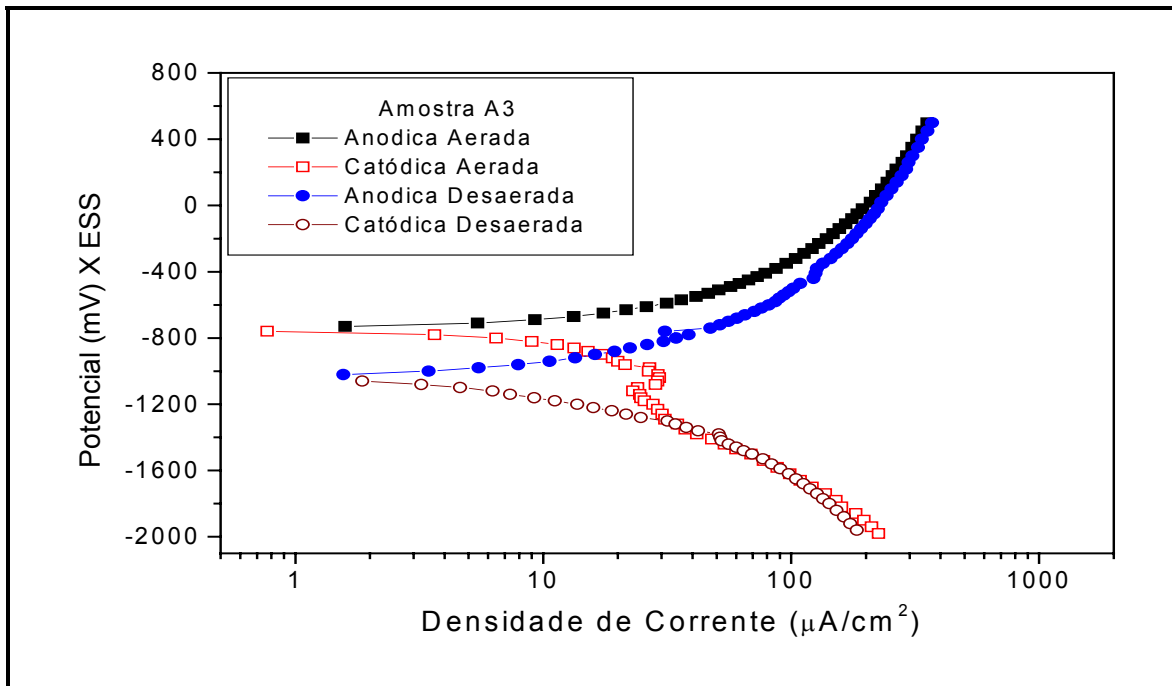


Figura 45: Curvas de polarização anódica e catódica do aço A –131 grau A em extrato aquoso da amostra A3 da Antártica, aerada e desaerada.

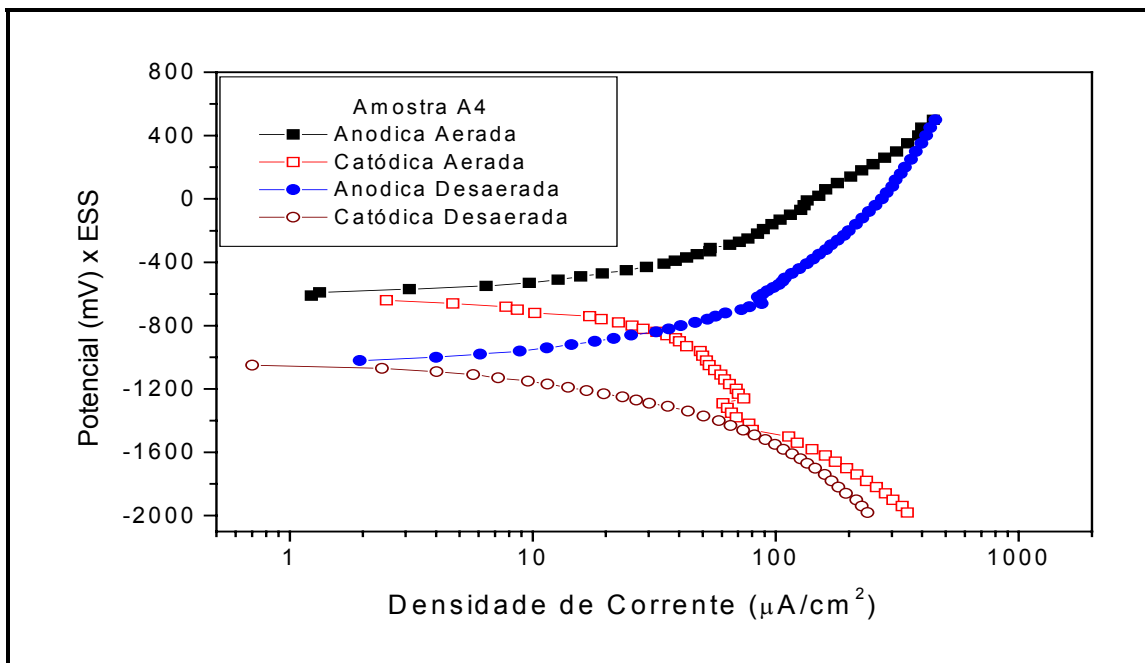


Figura 46: Curvas de polarização anódica e catódica do aço A – 131grau A em extrato aquoso da amostra A4 da Antártica, aerada e desaerada.

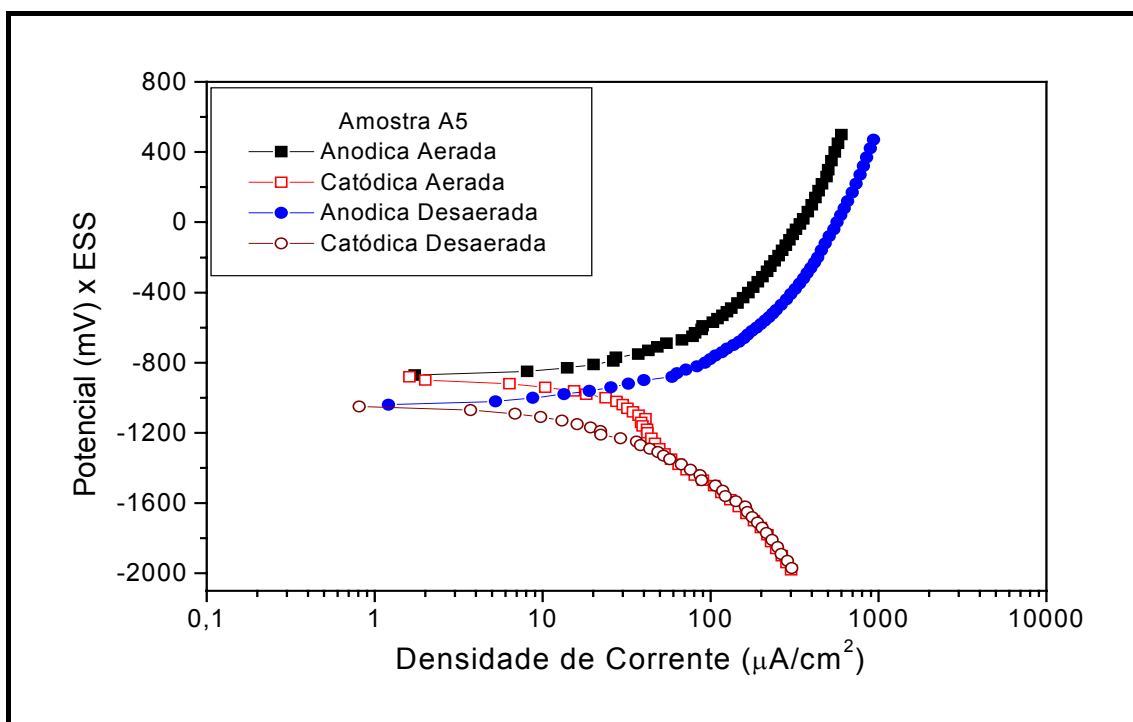


Figura 47: Curvas de polarização anódica e catódica do aço A –131grau A em extrato aquoso da amostra A5 da Antártica, aerada e desaerada.

As curvas obtidas se mostraram semelhantes. O aço carbono não apresentou domínio de passivação, tanto no meio aerado quanto do meio desaerado. Isto é, os ensaios de polarização indicaram sempre dissolução ativa nos meios estudados. As curvas obtidas apresentaram uma pequena dispersão com relação ao potencial de corrosão, cujos valores são apresentados na tabela 24.

Nas curvas catódicas aeradas e desaeradas observou-se valores de corrente elevados. Essa corrente catódica se deve às reações de redução do oxigênio (meio aerado) e do hidrogênio.

O aço apresentou dissolução ativa em todos os extratos dos solos nas condições aeradas e desaeradas. Os aços não apresentaram domínio de passivação numa faixa de 400 mV, assim como JÚNIOR E BRASIL [46] que não observaram domínio de passivação nas curvas de polarização realizadas com extrato aquoso em aço carbono.

Das amostras coletadas no solo antártico, observa-se, através das curvas de polarização, algumas características particulares:

As amostras A1 e A5, figuras 43 e 47 respectivamente, apresentaram as maiores densidades de corrente, tanto para as polarizações anódicas quanto para as catódicas. Apenas a polarização anódica aerada da amostra A1 apresentou densidade de corrente próxima às demais amostras. Estas amostras foram as que apresentaram valores de potencial redox mais oxidantes.

A amostra A1, visto na figura 43, apresentou uma densidade de corrente maior para a polarização anódica aerada do que para polarização anódica desaerada. Este fato pode ser explicado pela oxidação do metal ser favorecida pela presença do gás oxigênio e da alta presença dos íons sulfato neste meio, o que favoreceria a sua redução e como consequência a oxidação do metal.

Na tabela 24 são mostrados os potenciais de corrosão para as condições propostas para os ensaios.

Tabela 24: Potenciais de corrosão do aço A –131 grau A nos extratos aquosos das amostras de solo da Antártica naturalmente aerado e desaerado.

Amostra	Polarização	Potencial (mV) x ESS	
		Meio	
		Aerado	Desaerado
A1	Anódica	-845	-1041
	Catódica	-823	-1046
A2	Anódica	-625	-1038
	Catódica	-616	-1041
A3	Anódica	-738	-1040
	Catódica	-759	-1041
A4	Anódica	-619	-1042
	Catódica	-630	-1041
A5	Anódica	-873	-1049
	Catódica	-877	-1046

Com a desaeração da solução com nitrogênio puro foi observada uma queda no potencial de corrosão de 200 a 400mV em relação ao meio aerado. As amostras A1 e A5 apresentaram potencial mais redutor, com valores próximos de -850 mV no meio aerado, uma diferença de aproximadamente 100mV da amostra A3 e de 200mV da amostra A2 e A4.

No meio desaerado, pode-se observar uma característica entre as amostras analisadas onde não há grande diferença dos potenciais de corrosão, sendo o de menor valor a amostra A5 anódica com valor de potencial -1049 e a de maior valor a amostra A2 anódica, com valor de potencial igual a -1038. Com a desaeração, tem-se a retirada do oxigênio do meio e, devido à ausência deste gás, as reações que ocorrem na superfície do metal não sofrem grandes variações sendo favorecida pela pequena diferença na composição das amostras de solo.

Os potenciais de corrosão médios das curvas anódicas e catódicas, em meio aerado e desaerado, das amostras de solo da Antártica, são mostrados juntamente com o potencial de equilíbrio H/H^+ e com o potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} ($[Fe^{2+}] = 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$) nas tabelas 25 e 26 respectivamente.

Das curvas de polarização observa-se que as amostras A1 e A5 foram as que apresentaram as maiores densidades de correntes, na casa de $10^3 \mu\text{A}$. A amostra A1 apresentou uma boa relação entre as medidas de potencial redox, os índices parciais e a curva de polarização. Já a amostra A5 mostrou uma corrosividade elevada através da curva de polarização e sem corrosividade através das medidas de potencial redox e do índice parcial. Esse resultado poderia ser explicado pela dissolução dos íons no meio, ao ser feita a preparação do extrato aquoso. Por esta amostra apresentar maiores concentrações de íons como cloreto e sulfato, assim como a amostra A1, seria favorecida a mobilidade iônica e como consequência o aumento da corrosividade.

Tabela 25: Potencial médio de corrosão do aço, potencial de equilíbrio H/H⁺, potencial de equilíbrio Fe/Fe²⁺ para Fe²⁺ = 10⁻⁶ mg l⁻¹ na condição aerado dos extratos aquosos das amostras de solo da Antártica.

Amostra	pH	E _{corr} (mV) (ESS)	E _{equil.} (H/H ⁺) (mV) (ESS)	ΔE _H E _{corr} - E _{H/H⁺}	E _{equil.} (Fe/Fe ²⁺) (mV) (ESS)	ΔE _{Fe} E _{corr} - E _{Fe/Fe²⁺}
A1	6,91	-834	-1064	230	-1273	439
A2	7,30	-621	-1087	466		652
A3	6,39	-749	-1034	285		524
A4	6,83	-625	-1060	435		648
A5	7,11	-875	-1076	201		398

Os resultados da tabela 25 foram analisados também através do diagrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H₂O a 25°C [47]. Os potenciais de corrosão para o aço em todas amostras de extrato aquoso se encontram dentro do domínio de corrosão, considerando-se uma solubilidade do íon Fe²⁺ nas concentrações de 10⁰ a 10⁻⁴ íon g⁻¹

Os potenciais de corrosão obtidos nos ensaios de polarização em extrato aquoso em meio aerado, como mostra a tabela 25, apresentam resultados nas amostras acima do potencial de equilíbrio H/H⁺, Isto significa que a reação de redução do hidrogênio não é termodinamicamente possível. Isto é, nestes meios, o aço pode corroer tendo como reação catódica apenas a reação de redução do oxigênio.

A diferença de potencial de corrosão em relação ao potencial de equilíbrio Fe/Fe²⁺ apresentou valores acima de 400 mV aproximadamente. Esta diferença corresponde ao domínio de corrosão. Um potencial a 100 mV abaixo do potencial de corrosão, como um critério de proteção catódica, não seria suficiente, pois, o aço ainda estaria dentro do domínio de corrosão do ferro.

Tabela 26: Potencial médio de corrosão do aço, potencial de equilíbrio H/H⁺, potencial de equilíbrio Fe/Fe²⁺ para Fe²⁺ = 10⁻⁶ mg/l⁻¹ na condição desaerada com N₂ dos extratos aquosos das amostras de solo da Antártica.

Amostra	pH	E _{corr} (mV) (ESS)	E _{equil.} (H/H ⁺) (mV) (ESS)	ΔE _H E _{corr} - E _{H/H⁺}	E _{equil.} (Fe/Fe ²⁺) (mV) (ESS)	ΔE _{Fe} E _{corr} - E _{Fe/Fe²⁺}
A1	6,91	-1044	-1064	20	-1273	229
A2	7,30	-1040	-1087	47		233
A3	6,39	-1041	-1034	-7		232
A4	6,83	-1042	-1060	18		231
A5	7,11	-1048	-1076	28		225

Pelo diagrama Fe/H₂O a 25°C [47], os potenciais de corrosão para o aço em todas amostras de extrato aquoso em meio desaerado, se encontram dentro do domínio de corrosão, com solubilidade do íon Fe²⁺ entre as concentrações de 10⁻⁴ a 10⁻⁶ g/l e uma diferença de potencial médio de corrosão em relação ao potencial de equilíbrio H/H⁺ é de 21 mV, menor do que a diferença em relação ao meio aerado. Isto é, a retirada do oxigênio faz com que o potencial seja diminuído. O potencial de corrosão do aço nas amostras A1, A2, A4 e A5 situa-se acima da linha do hidrogênio, não sendo favorável, termodinamicamente, a redução desta espécie, mas apenas a do oxigênio residual ou de outra substância. A amostra A3 apresentou um potencial de corrosão abaixo potencial de equilíbrio H/H⁺, garantindo uma condição termodinamicamente espontânea para as reações de redução do hidrogênio.

A diferença de potencial médio entre o potencial de corrosão e o potencial de equilíbrio Fe/Fe²⁺ (ΔE_{Fe}) foi de 230 mV, para o meio desaerado. Para que ocorra a proteção do aço através do critério de proteção catódica seria necessário a aplicação de um potencial maior que 200 mV, sendo impróprio este potencial, pois, favoreceria a reação de redução do hidrogênio porque seria um valor acima da diferença de potencial médio de corrosão em relação ao potencial de equilíbrio H/H⁺ que é de 21 mV. Para a amostra A3, a proteção catódica seria possível, porém cabe observar que o potencial de corrosão está abaixo da linha do hidrogênio no diagrama de Fe/H₂O [47], sendo que a

aplicação deste tipo de proteção favoreceria ainda mais a reação de redução do hidrogênio.

IV. 3. 2 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO COM AMOSTRAS DE SOLO DE ARAXÁ

Foram coletadas dezesseis amostras de solo da região de Araxá no Estado de Minas Gerais e levantadas curvas de polarização a partir dos extratos aquosos preparados, seguindo o procedimento, em anexo, sugerido pelo CEPTEL. As curvas são vistas a seguir:

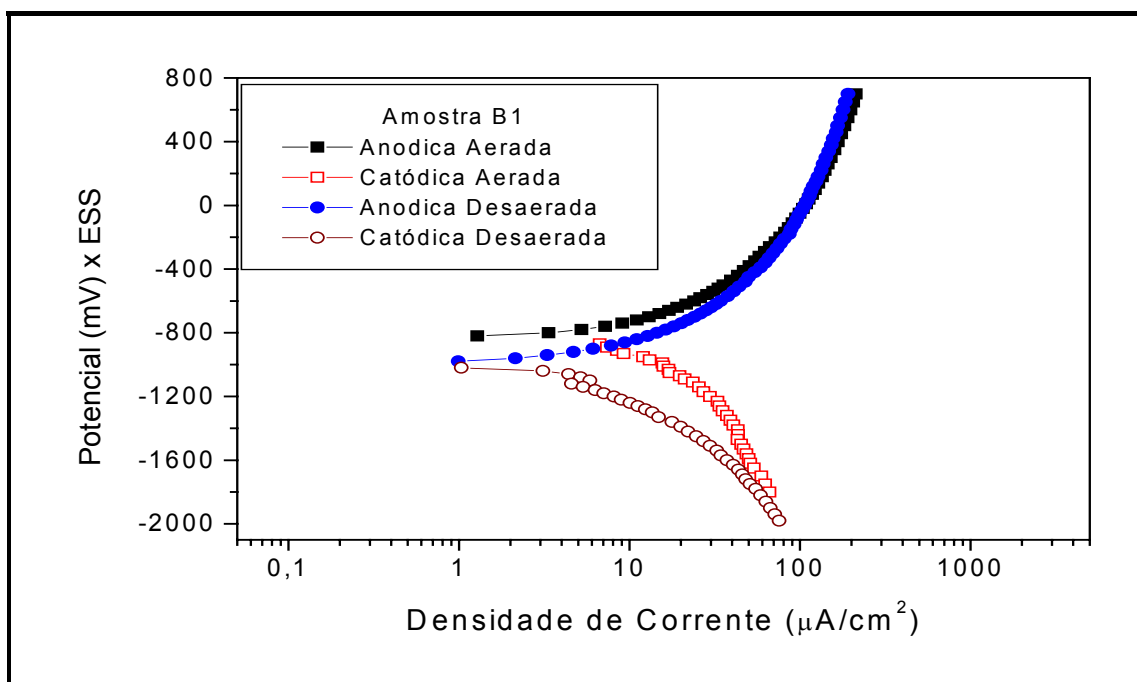


Figura 48: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B1 de Araxá, aerada e desaerada.

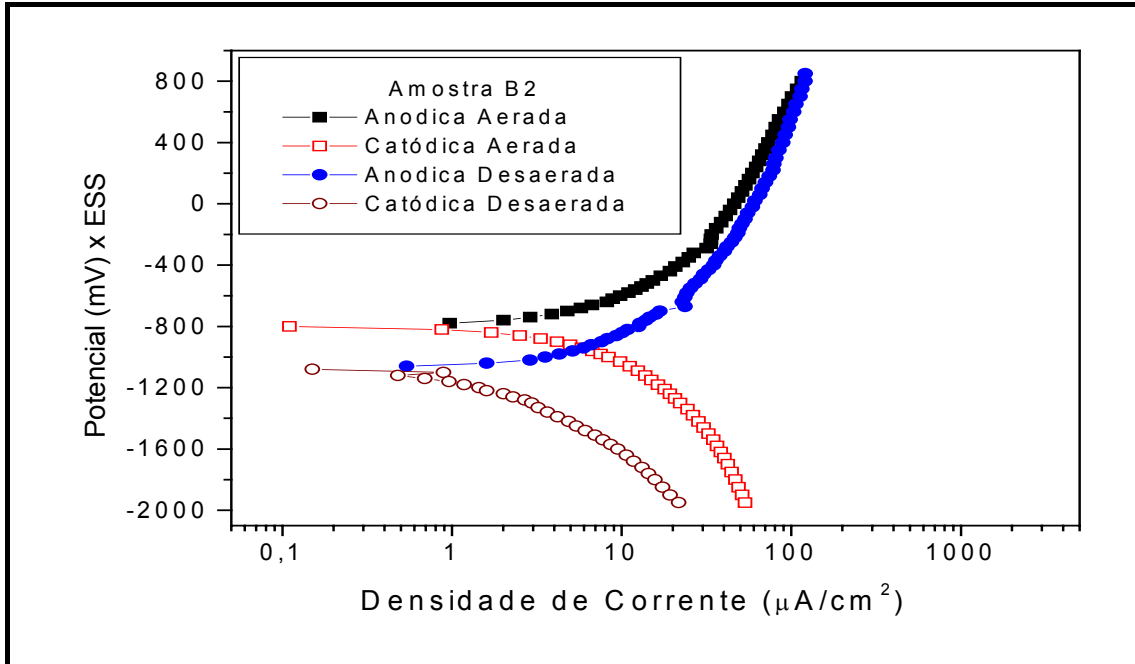


Figura 49: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B2 de Araxá, aerada e desaerada.

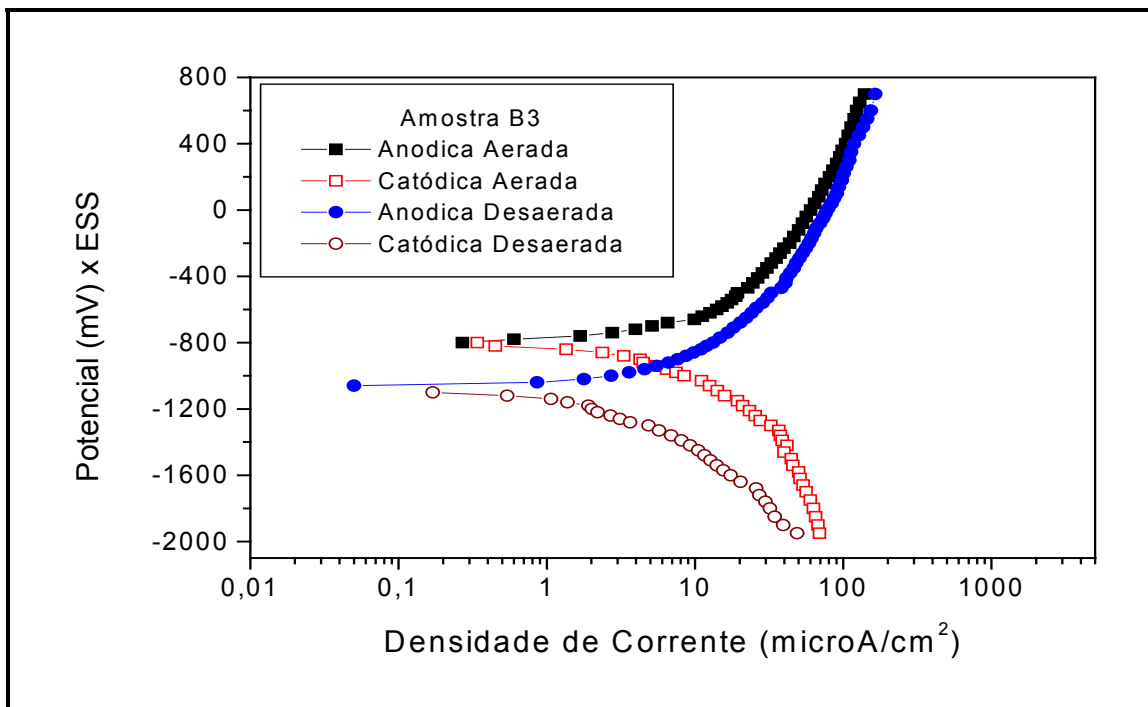


Figura 50: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B3 de Araxá, aerada e desaerada.

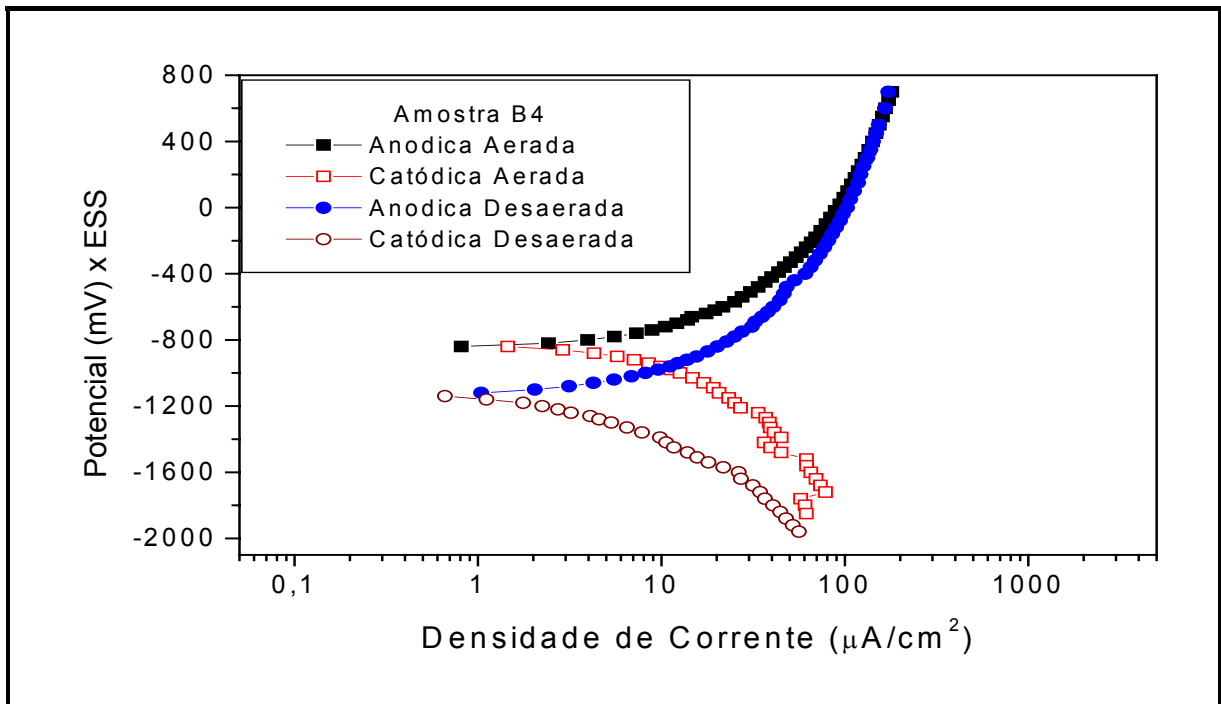


Figura 51: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B4 de Araxá, aerada e desaerada.

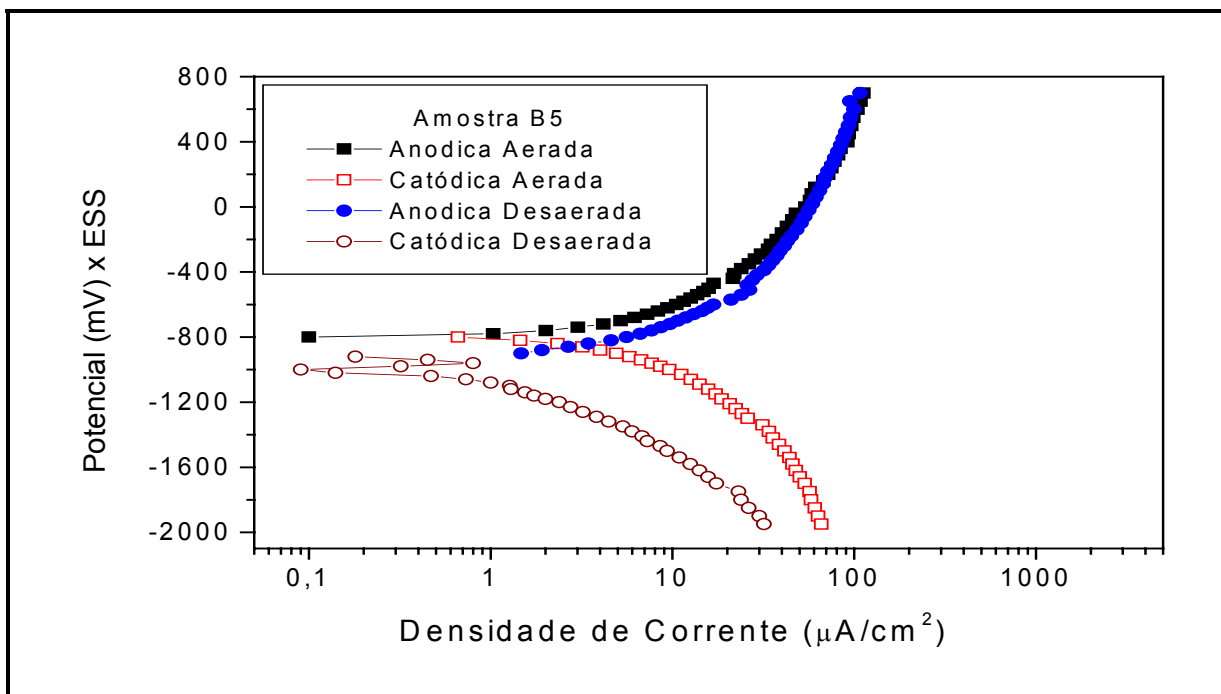


Figura 52: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B5 de Araxá aerada e desaerada.

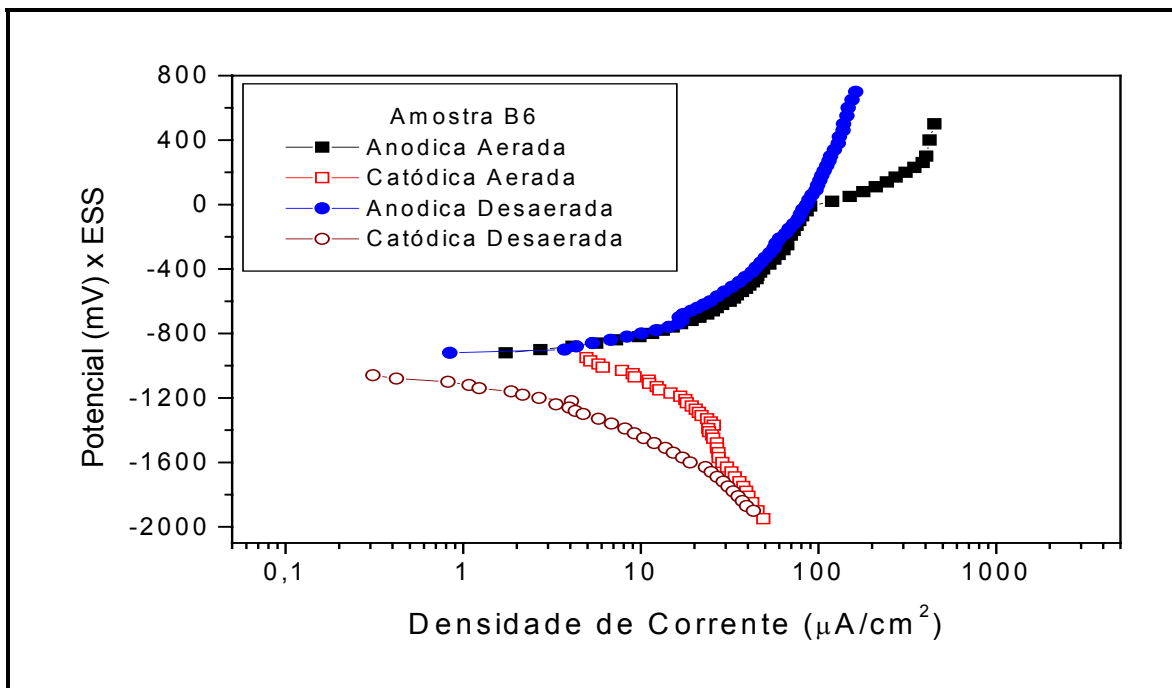


Figura 53: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B6 de Araxá, aerada e desaerada.

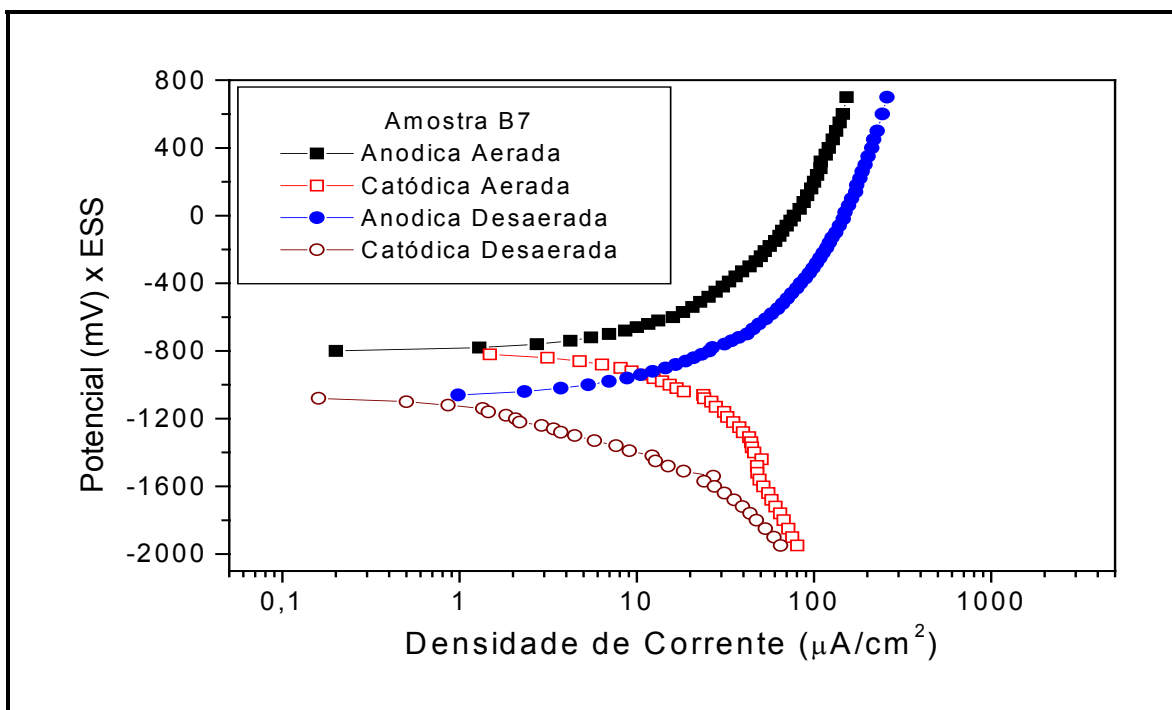


Figura 54: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B7 de Araxá, aerada e desaerada.

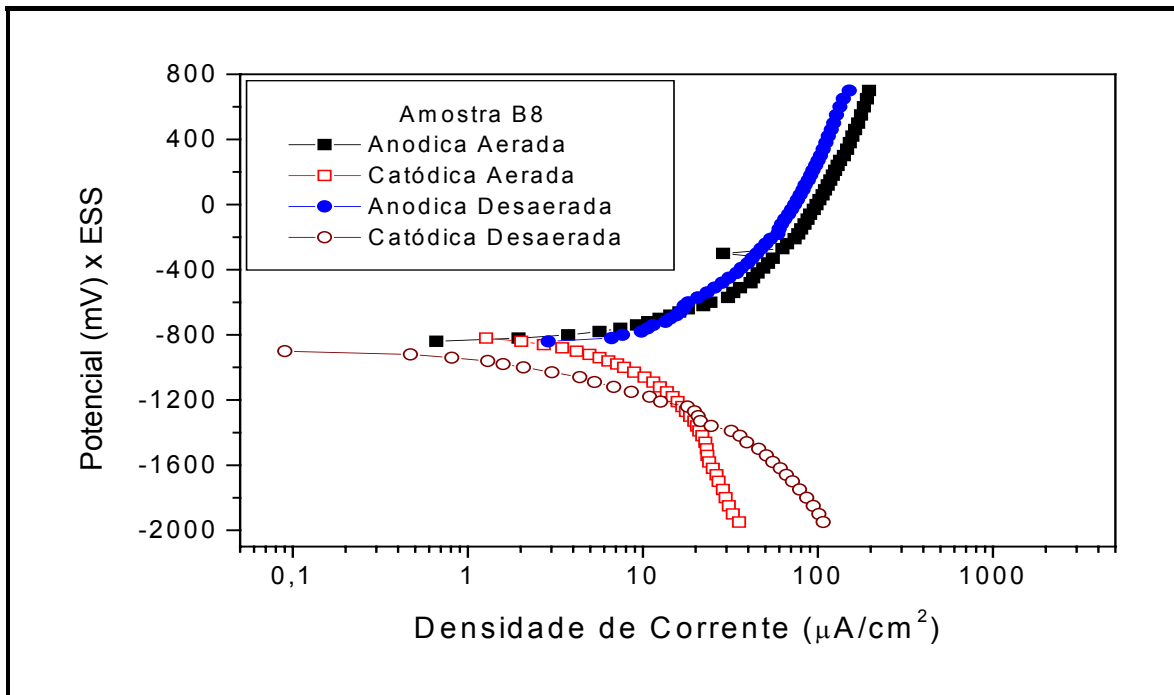


Figura 55: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B8 de Araxá, aerada e desaerada.

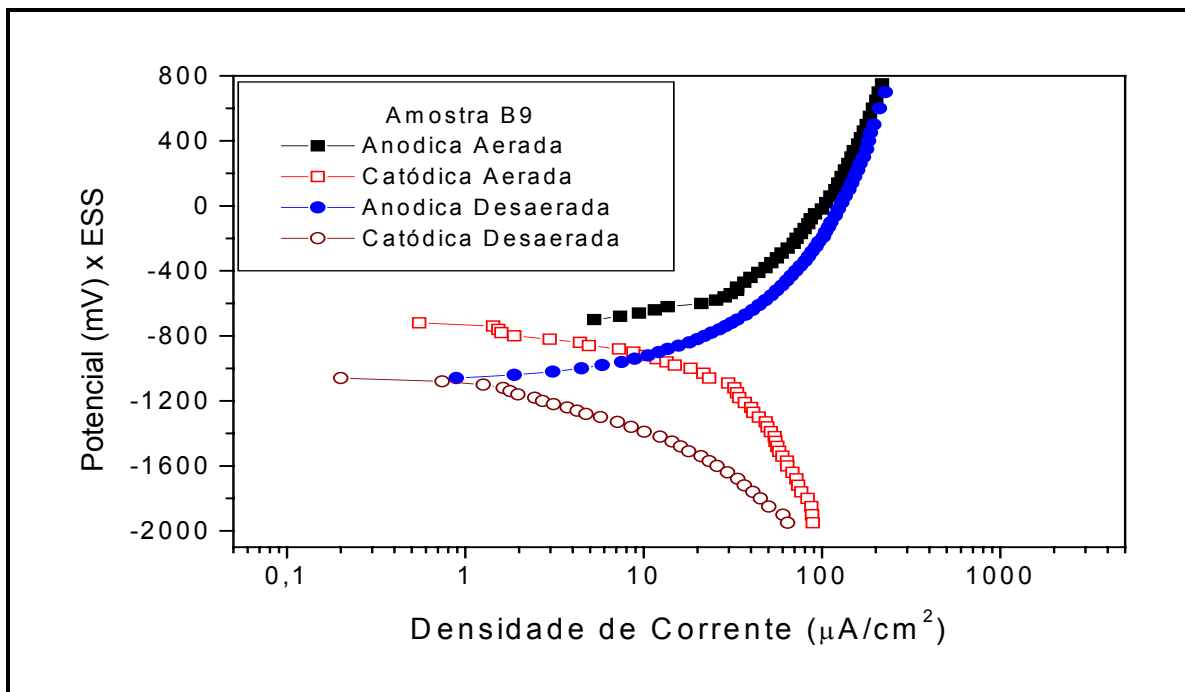


Figura 56: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B9 de Araxá, aerada e desaerada.

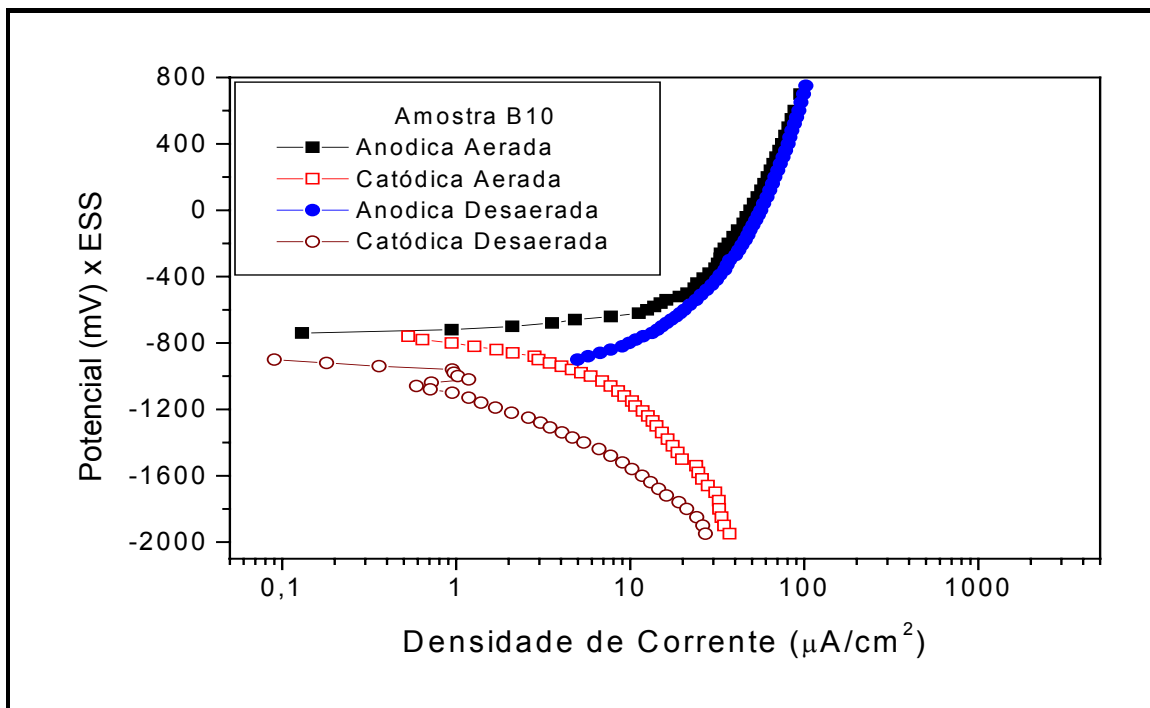


Figura 57: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B10 de Araxá, aerada e desaerada.

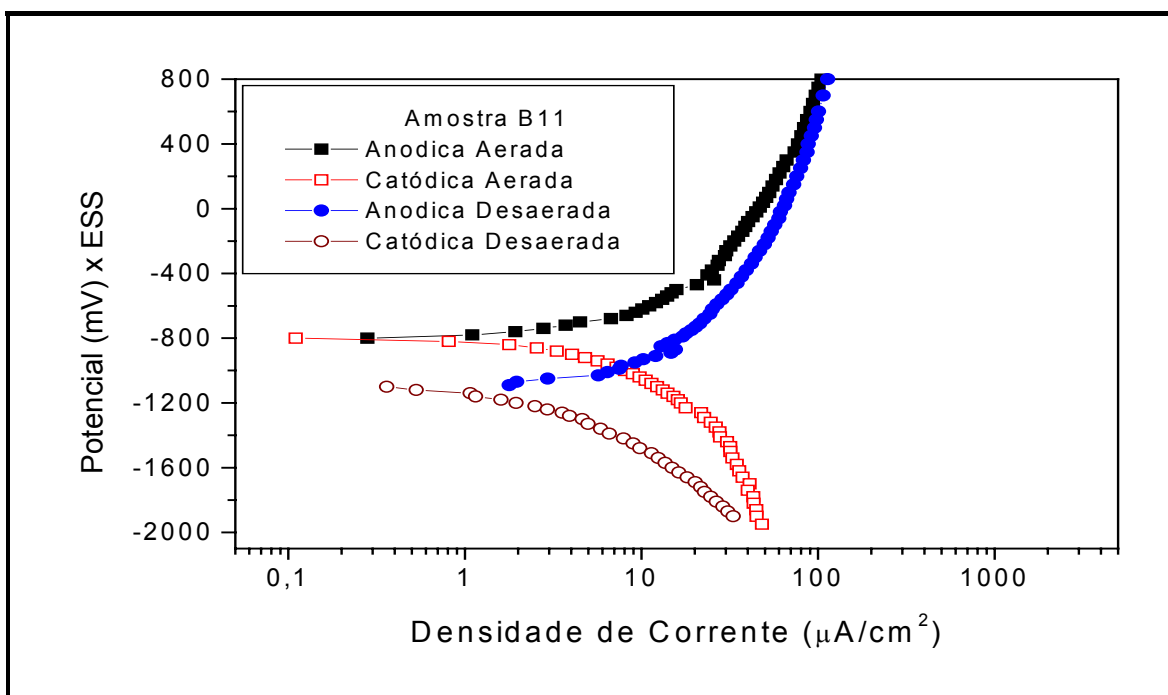


Figura 58: Curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B11 de Araxá, aerada e desaerada.

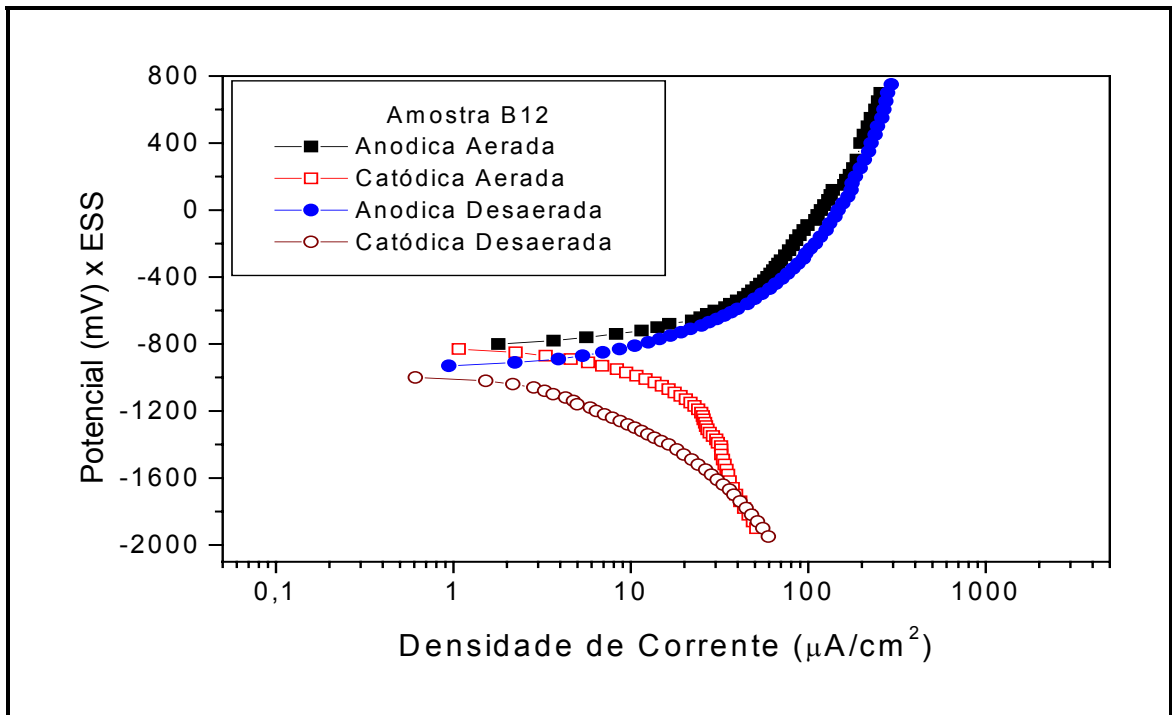


Figura 59: curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B12 de Araxá, aerada e desaerada.

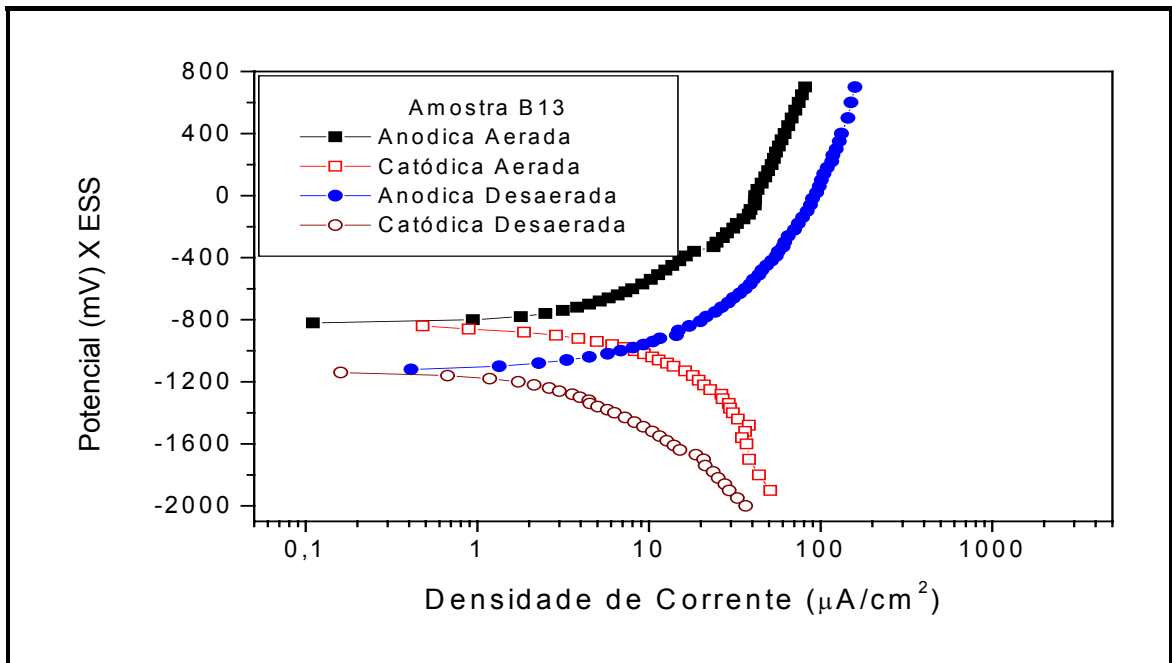


Figura 60: curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B13 de Araxá, aerada e desaerada.

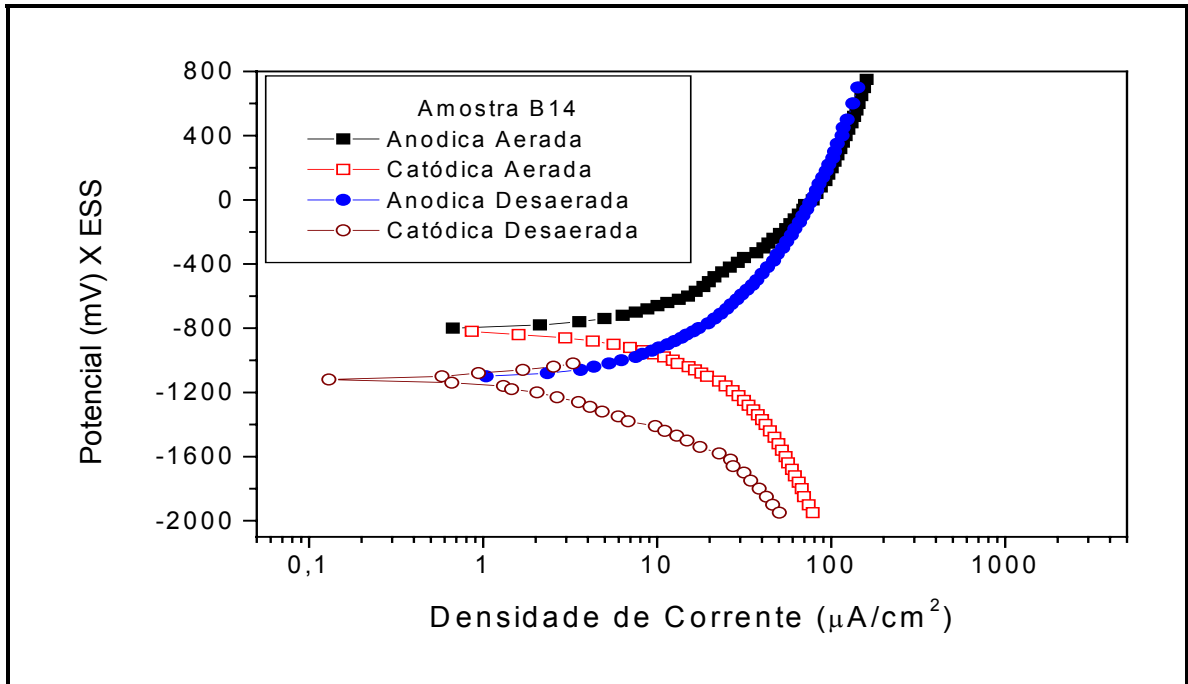


Figura 61: curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B14 de Araxá, aerada e desaerada.

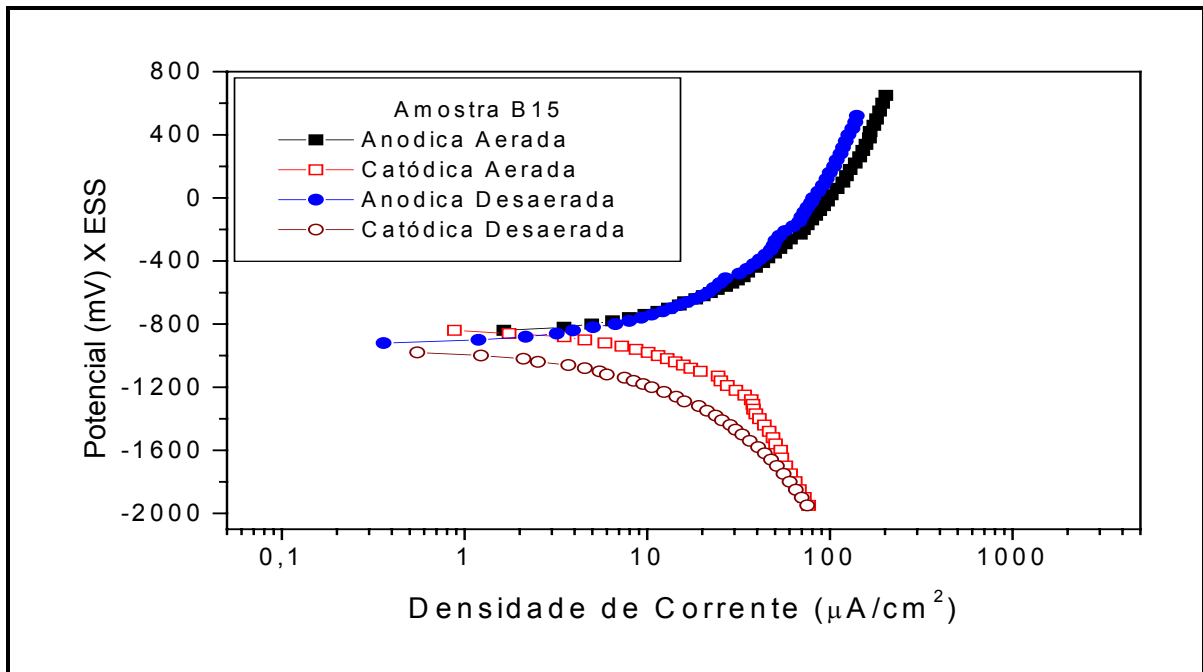


Figura 62: curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B15 de Araxá, aerada e desaerada.

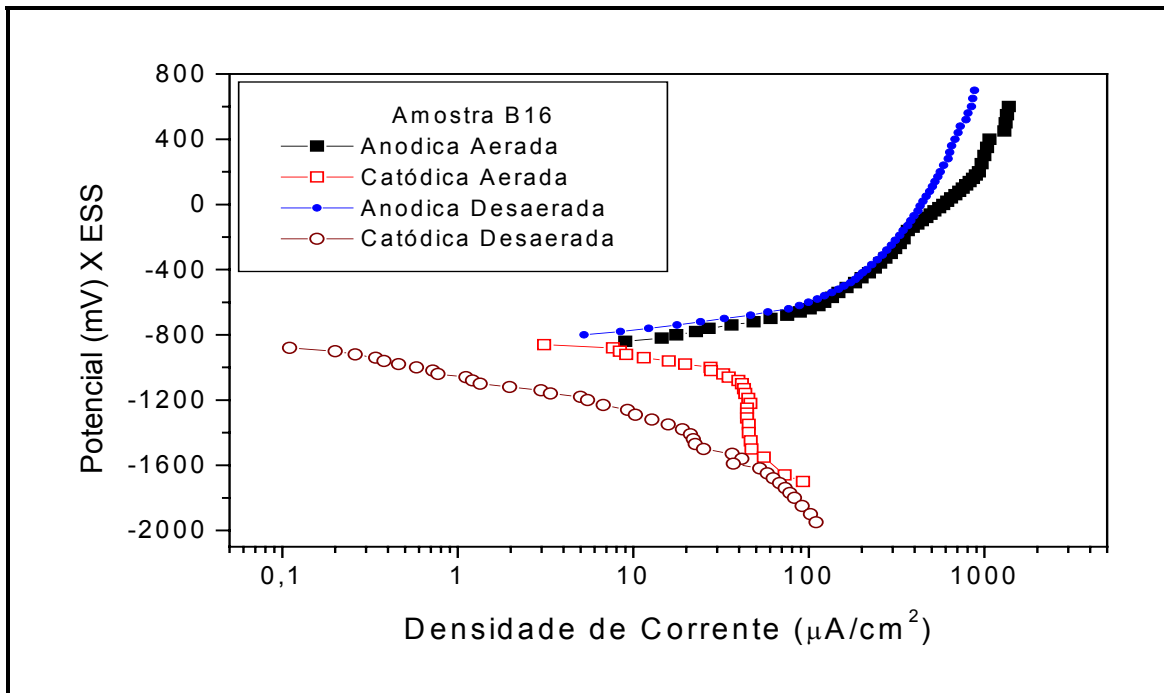


Figura 63: curvas de polarização anódica e catódica do aço X60 em extrato aquoso da amostra B16 de Araxá, aerada e desaerada.

Os aços utilizados nos ensaios dos diferentes solos não apresentaram domínio de passivação, tanto nas curvas do meio aerado quanto do meio desaerado.

A amostra B16 foi a que apresentou a maior densidade de corrente, visto na figura 63, evidenciando uma corrosão mais acentuada, o que pode ser consequência da maior concentração do íon cloreto do que nas outras amostras, da alta concentração do íon nitrato, como visto na tabela 19 e a baixa resistividade do meio, visto na tabela 20.

As curvas, no geral, apresentaram características semelhantes, em função, provavelmente, da pequena variação da concentração dos metais e dos ânions presentes no meio. Apenas a amostra B16 apresentou uma curva com densidade de corrente mais elevada do que as outras amostras. Possivelmente pela maior presença, em relação às outras amostras, do íon cloreto (Cl⁻) e baixa resistividade.

Em todas as curvas catódicas, tanto em meio aerado quanto desaerado, observou-se valores mais elevados de corrente. Possivelmente devido às reações de redução do oxigênio e do hidrogênio. Com a desaeração, o potencial de corrosão diminui e as correntes foram inferiores para valores correspondentes de polarização.

A tabela 27 traz os potenciais de corrosão das amostras de Araxá em meio aerado e desaerado.

Tabela 27: Potenciais de corrosão do aço A –131 grau A nos extratos aquosos dos solos da Araxá, aerado e desaerado.

Amostra	Potencial	Potencial (mV) x ESS	
		Meio	
		Aerado	Desaerado
B1	Anódica	-833	-1003
	Catódica	-850	-1008
B2	Anódica	-792	-1061
	Catódica	-791	-1051
B3	Anódica	-806	-1062
	Catódica	-798	-1094
B4	Anódica	-854	-1143
	Catódica	-821	-1109
B5	Anódica	-806	-989
	Catódica	-780	-977
B6	Anódica	-940	-1055
	Catódica	-907	-1047
B7	Anódica	-801	-1074
	Catódica	-808	-1070
B8	Anódica	-844	-947
	Catódica	-800	-926
B9	Anódica	-718	-1069
	Catódica	-716	-1052
B10	Anódica	-749	-918
	Catódica	-733	-897
B11	Anódica	-804	-1096
	Catódica	-780	-1083
B12	Anódica	-820	-939
	Catódica	-810	-993
B13	Anódica	-822	-1120
	Catódica	-833	-1131
B14	Anódica	-811	-1102
	Catódica	-817	-1017
B15	Anódica	-851	-996
	Catódica	-831	-971
B16	Anódica	-860	-993
	Catódica	-847	-990

Com a desaeração da solução pelo nitrogênio puro foi observada uma queda de aproximadamente 200mV no potencial de corrosão.

Os potenciais de corrosão das amostras apresentaram valores com uma variação de aproximadamente 200mV, com o menor valor (-940 mV) da amostra B6 (anódica) e o de maior valor (-716 mV) da amostra B9 (catódica). Das tabelas 18 e 19 observa-se a pequena variação dos metais e dos ânions presentes nas amostras, o que favorece com que as medidas de potencial de corrosão não sofram grandes variações.

Os potenciais de corrosão médio, em meio aerado e desaerado, das amostras de Araxá, são mostrados, respectivamente, juntamente com o potencial de equilíbrio H/H^+ e o potencial de equilíbrio do Fe/Fe^{2+} ($[Fe^{2+}] = 10^{-6}$) nas tabelas 28 e 29.

Tabela 28: Potencial médio de corrosão do aço, potencial de equilíbrio H/H⁺, potencial de equilíbrio Fe/Fe²⁺ para Fe²⁺ = 10⁻⁶ mg/l⁻¹ dos extratos aquosos as amostras de solo aeradas de Araxá.

Amostra	pH	E _{corr} (mV) (ESS)	E _{equil.} (H/H ⁺) (mV) (ESS)	ΔE _H E _{corr} - E _{H/H⁺}	E _{equil.} (Fe/Fe ²⁺) (mV) (ESS)	ΔE _{Fe} E _{corr} - E _{Fe/Fe²⁺}
B1	4,94	-842	-948	106	-1273	431
B2	5,47	-792	-979	187		481
B3	5,49	-802	-980	178		471
B4	6,31	-838	-1029	191		435
B5	6,94	-793	-1066	273		480
B6	5,84	-924	-1001	77		349
B7	5,25	-805	-966	161		468
B8	6,64	-822	-1048	226		451
B9	5,28	-717	-968	251		556
B10	5,3	-741	-969	228		532
B11	5,09	-792	-957	165		481
B12	5,46	-815	-979	164		458
B13	5,7	-828	-993	165		445
B14	7,13	-814	-1077	263		459
B15	5,58	-841	-986	145		432
B16	5,9	-854	-1005	151		419

Os resultados mostrados na tabela 28 também foram analisados através do diagrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H₂O a 25 °C [47]. Os extratos apresentaram pH com uma variação entre 5 e 7, o que mostra a diversidade de íons presentes em cada meio. Os potenciais das dezesseis amostras de extrato aquoso situaram-se no domínio de corrosão, com solubilidade do íon Fe²⁺ na concentração de 10⁰ a 10⁻⁶ g/l, estando na região do íon Fe⁺² e na região do Fe₃O₄ e uma diferença de potencial de equilíbrio H/H⁺, em sua maioria entre 100 e 300mV, apenas a amostra B6 apresentou valor menor do que 100 mV.

A diferença de potencial de corrosão com relação ao potencial de equilíbrio Fe/Fe²⁺, mostrado na tabela 28, apresentou, valores acima de 400 mV, com exceção da amostra B6 que apresentou como diferença o valor de 349 mV . Para estes casos, o

critério de proteção catódica não seria eficaz, sendo necessário impor ao material um potencial de cerca de 400 mV abaixo do potencial de corrosão, configurando assim uma condição de superproteção, pelo critério prático, mas correto do ponto de vista termodinâmico.

Tabela 29: Potencial médio de corrosão do aço, potencial de equilíbrio H/H^+ , potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} para $Fe^{2+} = 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$ na condição desaerada com N_2 dos extratos aquosos das amostras de solo de solo de Araxá.

Amostra	pH	E_{corr} (mV) (ESS)	$E_{\text{equil.}}$ (H/H^+) (mV) (ESS)	ΔE_H $E_{\text{corr}} - E_{H/H^+}$	$E_{\text{equil.}}$ (Fe/Fe^{2+}) (mV) (ESS)	ΔE_{Fe} $E_{\text{corr}} - E_{Fe/Fe^{2+}}$
B1	4,94	-1010	-948	-62	-1273	263
B2	5,47	-1056	-979	-77		217
B3	5,49	-1078	-980	-98		195
B4	6,31	-1126	-1029	-97		147
B5	6,94	-983	-1066	83		290
B6	5,84	-1051	-1001	-50		222
B7	5,25	-1072	-966	-106		201
B8	6,64	-937	-1048	111		336
B9	5,28	-1061	-968	-93		212
B10	5,3	-908	-969	61		365
B11	5,09	-1090	-957	-133		183
B12	5,46	-966	-979	13		307
B13	5,7	-1126	-993	-133		147
B14	7,13	-1060	-1077	17		213
B15	5,58	-984	-986	2		289
B16	5,9	-992	-1005	13		281

Foram analisados pelo diagrama de equilíbrio eletroquímico E vs. pH, para o sistema Fe/H_2O a 25 °C, como proposto por POURBAIX [47], os resultados da tabela 29.

Os potenciais médios de corrosão encontram na região de domínio de corrosão, tendo-se a solubilidade do íon Fe^{2+} nas concentrações de 10^0 a $10^{-6} \text{ g}^*l^{-1}$. As amostras B1, B2, B3, B4, B6, B7, B9, B11 E B13 apresentaram valores de potencial de corrosão abaixo do valor de equilíbrio H/H^+ , em torno de 100 mV, sendo favorável, para estas condições, a

reação de redução do hidrogênio. As demais amostras apresentaram potenciais de corrosão acima da linha do hidrogênio, sendo as reações de redução do oxigênio residual mais favoráveis.

A diferença de potencial médio de corrosão em relação ao potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} , apresentado na tabela 29, varia de 147 mV (menor valor) a 365 mV (maior valor) Utilizando o critério de proteção catódica, não seria suficiente aplicar um potencial de 100 mV, sendo necessário uma maior diferença de potencial no sentido catódico para alcançar o domínio de imunidade do ferro. Neste caso, passa a ser termodinamicamente possível, favorecendo a reação de redução do hidrogênio.

IV. 4 – MEDIDAS DE POTENCIAL COM ELETRODO DE ANTIMÔNIO

Com o objetivo de reproduzir o estudo feito por BRADFORD [10] de uma relação linear, com coeficiente angular de cerca de 50mV, entre as medidas de potencial com o eletrodo de antimônio e as medidas de pH. Com os estudos propostos verificar se é possível determinar os valores de pH através desta relação linear, tendo apenas os valores de potencial medidos no meio.

IV. 4. 1 – MEDIDAS DE POTENCIAL COM ELETRODO DE ANTIMÔNIO EM AMOSTRAS DE SOLO DA ANTÁRTICA

A tabela 30 traz a relação entre os valores do potencial de corrosão do antimônio (E_{Sb}) com as medidas de pH dos extratos aquosos, obtidos das amostras de solo da Antártida.

Tabela 30: Potencial do eletrodo de antimônio (E_{Sb}) e valores de pH medidos das amostras de solo da Antártica, em extratos aquosos.

E_{Sb} (mV) (Hg_2SO_4/K_2SO_4) meio aerado	E_{Sb} (mV) (Hg_2SO_4/K_2SO_4) meio desaerado	pH
-632	-775	6,91
-635	-779	7,3
-606	-766	6,39
-615	-762	6,83
-633	-777	7,11

O potencial do eletrodo de antimônio não apresentou grande variação com o pH das amostras de solo, variando de -635 a 606 mV (meio aerado) e de -779 a -762 mV (meio desaerado) na faixa de pH de 6,39 a 7,30.

Pode ser observado na figura 64 a relação do pH com o E_{Sb} , a mesma relação proposta por Bradford [10], em que haveria uma relação linear entre estes dois parâmetros. No estudo proposto por ele, a curva teve uma tendência de linearidade crescente, o que foi comprovado nestas análises.

Não obstante a estreita faixa de pH considerada, o resultado sugere uma correlação entre o potencial do antimônio (E_{Sb}) e o pH do meio.

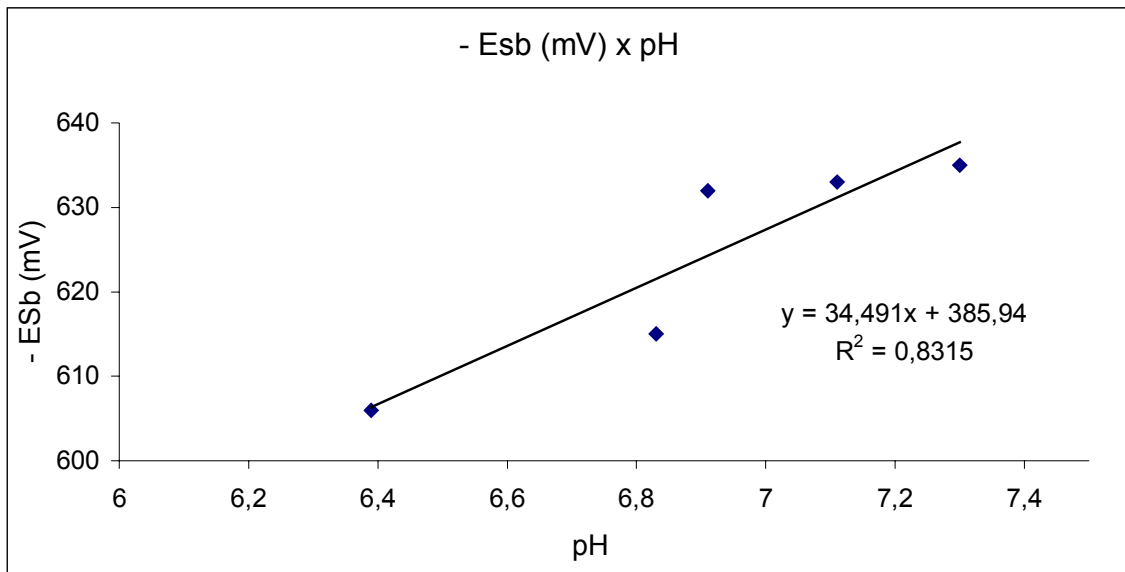


Figura 64: Relação do pH com E_{sb} das amostras de solo da Antártica.

A relação proposta por BRADFORD [10] tem como coeficiente angular um valor de aproximadamente 50 mV, visto na figura 4. Neste estudo, para as amostras da Antártica obteve-se um coeficiente angular de cerca de 35 mV, sendo este um valor próximo da referência, porém, a faixa de pH medida foi pequena, variando entre 6,39 e 7,3.

IV. 4. 2 – MEDIDAS DE POTENCIAL COM ELETRODO DE ANTIMÔNIO EM AMOSTRAS DE SOLO DE ARAXÁ

A tabela 31 traz a relação entre os valores do potencial de corrosão do antimônio (E_{Sb}) com as medidas de pH dos extratos aquosos, obtidos das amostras de solo da Araxá.

Tabela 31: Potencial do antimônio e pH medidos em campo e em laboratório das amostras de Araxá.

Amostra	E_{Sb} (mV) (Hg_2SO_4/K_2SO_4) campo	pH	E_{Sb} (mV) (Hg_2SO_4/K_2SO_4) meio aerado lab.	pH	E_{Sb} (mV) (Hg_2SO_4/K_2SO_4) meio desaerado lab.
B1	-318	4,92	-681	4,94	-743
B2	-361	3,46	-672	5,47	-790
B3	-278	4,2	-666	5,49	-779
B4	-320	4,34	-695	6,31	-789
B5	-328	4,88	-700	6,94	-832
B6	-359	4,34	-710	5,84	-760
B7	-328	3,38	-660	5,25	-756
B8	-273	3,97	-661	6,64	-620
B9	-307	2,75	-663	5,28	-730
B10	-237	4,44	-659	5,3	-773
B11	-334	4,55	-656	5,09	-704
B12	-340	7,14	-705	5,46	-770
B13	-488	5,76	-811	5,7	-700
B14	-409	6,96	-772	7,13	-730
B15	-478	5,27	-750	5,58	-653
B16	-381	4,92	-690	5,90	-720

O potencial do eletrodo de antimônio apresentou significativa variação com o pH das medidas em campo, o mesmo ocorrendo para os valores de potencial obtidos das amostras de solo em laboratório. Para as medidas em campo, a variação do potencial ocorreu de -237 a -488 mV na faixa de pH 2,75 a 7,14. Para as medidas em laboratório, o potencial variando de -811 a -656 mV (meio aerado) e de -832 a -620 mV (meio desaerado) na faixa de pH de 4,94 a 7,13. Os potenciais no meio aerado e desaerado tiveram uma variação alta porque o pH variou mais do que nas amostras da Antártica.

Para as medidas com o eletrodo de antimônio, a variação entre as medidas de campo e as de laboratório apresentaram uma diferença de potencial de aproximadamente 300mV.

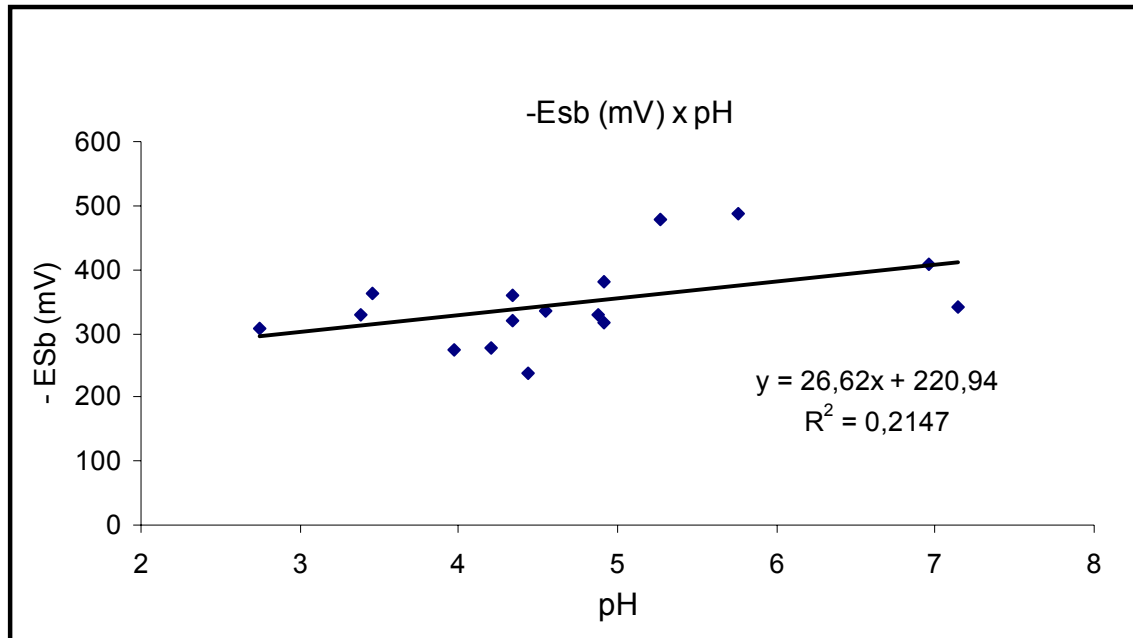


Figura 65: Relação do pH com E_{sb} das amostras de solo de Araxá medidos em campo.

Obtendo uma relação linear entre E_{sb} e pH como proposto por BRADFORD [10] em seu livro é apresentado na figura 65 uma relação linear com coeficiente angular de 26,6 mV, valor abaixo do obtido por BRADFORD [10] que foi de aproximadamente 50 mV, não sendo uma boa reprodutibilidade de seus estudos. As medidas de potencial com eletrodo de antimônio foram feitas em campo e o valor do pH obtido através do gráfico da figura 4.

Alguns valores de pH obtido não representam valores de pH de solo. Valores como 2,75 e 3,38 são difíceis de serem obtidos em solos, estes pHs são baixos e considerados muito ácidos para qualquer solo.

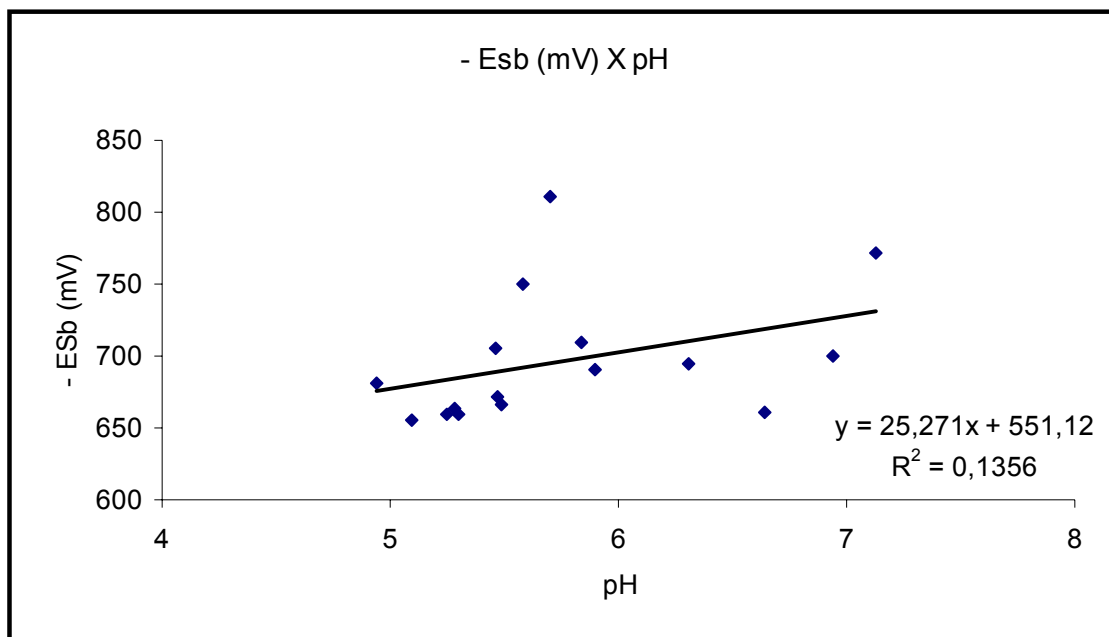


Figura 66: Relação do pH com E_{sb} (mV) das amostra medidas em laboratório das amostras de Araxá através do extrato aquoso.

Através do extrato aquoso das amostras da região de Araxá foram feitas as medidas de E_{sb} com eletrodo de antimônio e pH através do peagâmetro e com estas, plotado em um gráfico, visto pela figura 66, obtendo uma relação linear com o coeficiente angular de cerca de 25,2 mV, quase a metade do obtido por BRADFORD [10] que foi de aproximadamente 50 mV. Não sendo uma boa reprodutibilidade.

A relação entre o pH e o potencial medido pelo eletrodo de antimônio não trouxe uma linearidade como proposto por BRADFORD [10] em seu livro. Os valores de pH obtidos em laboratório não tiveram muita variação, assim como os valores de potencial.

Os valores obtidos em campo e os valores medidos em laboratório apresentaram, como visto nas figuras 65 e 66, um coeficiente angular parecido, próximo de 25mV, mostrando uma boa relação entre estas medidas.






IV. 5 – RESUMO DOS CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DE CORROSIVIDADE

Os critérios de avaliação de corrosividade como: índice Steinrath, resistividade, pH, presença de íons cloreto e potencial redox são apresentados a seguir. Como estes critérios são os mais utilizados para o estudo da corrosividade do solo, será possível observar que, em alguns casos, os valores não estão em acordo quanto ao grau de corrosividade.

Como o índice Steinrath abrange um maior número de parâmetros em sua composição, tem-se neste índice um método mais confiável para avaliar o grau de corrosividade. Considerar os critérios como resistividade, pH e os outros isoladamente, pode-se acarretar em um erro.

A tabela 32 traz uma relação de cores com o grau de corrosividade do solo para facilitar a visualização deste grau de corrosividade que será visto nas tabelas 33 a 35.

Tabela 32: Relação de cores com o grau de corrosividade do solo

Cores	Corrosividade do solo
	Sem corrosividade
	Baixa corrosividade
	Media corrosividade
	Moderada corrosividade
	Alta corrosividade

Os critérios de avaliação de corrosividade do solo das amostras da Antártida são apresentados na tabela 33, enquanto os das amostras de Araxá, são apresentados nas tabelas 34 e 35, com as medidas feitas em campo e as medidas feitas através do extrato aquoso, respectivamente.

Tabela 33: Critérios mais utilizados para se determinar a corrosividade do solo com as amostras da Antártida.

Amostra	Índice Steinrath	Resistividade (ohms*cm)	pH	Cl ⁻ (mg/kg)	E _{redox} (mV/NHE)	Observação
A1	0	13.550	6,91	50,80	286	Meio de sem corrosividade visto pelo índice, baixa resistividade e maior teor de cloreto das amostras.
A2	0	46.948	7,30	4,90	266	Sem corrosividade pelo índice, pH básico, resistividade mais elevada e menor teor de cloreto das amostras.
A3	0	13.532	6,39	13,95	284	Sem corrosividade pelo índice, baixo teor de cloreto, meio um pouco mais ácido.
A4	-2	8.977	6,83	37,10	266	Baixa corrosividade pelo índice, baixa resistividade, pH pouco ácido, teor de cloreto mais alto.
A5	0	6.993	7,11	47,10	461	Meio sem corrosividade pelo índice, baixa resistividade, pH básico. Potencial redox alto, teor de cloreto alto.

Dos critérios de corrosividade das amostras da Antártida observa-se que a corrosividade varia de media a ausente, o que mostra a importância de se analisar vários critérios para a determinação da agressividade do solo. Os valores de cloreto também apresentaram uma significativa variação, sendo este íon, possivelmente, responsável por aumentar a corrosividade do solo.

Tabela 34: Critérios mais utilizados para se determinar a corrosividade do solo com as amostras de Araxá (in situ).

Amostra	Índice Steinrath	Resistividade (ohms*cm)	pH	Cl ⁻ (mg/kg)	E _{redox} (mV/NHE)	Observação
B1	-3	930.000	4,92	24,15	291	Meio de baixa corrosividade pelo índice, com resistividade e outros critérios dentro da media.
B2	-3	730.000	3,46	15,20	338	Baixa corrosividade pelo índice, com potencial redox alto, alta resistividade e pH ácido.
B3	-3	870.000	4,2	10,95	241	Baixa corrosividade pelo índice, com potencial redox baixo, alta resistividade e pH ácido.
B4	-5	250.000	4,34	11,95	122	Baixa corrosividade pelo índice, com resistividade e potencial redox baixo.
B5	-5	1.300.000	4,88	14,15	122	Baixa corrosividade pelo índice, com potencial redox baixo, alta resistividade, pH ácido e potencial redox baixo.
B6	-3	440.000	4,34	12,60	308	Baixa corrosividade pelo índice, resistividade media, potencial redox médio.
B7	-3	2.000.000	3,38	15,90	352	Baixa corrosividade pelo índice, resistividade alta, potencial redox médio.
B8	-3	560.000	3,97	16,65	342	Baixa corrosividade pelo índice, com potencial redox alto, alta resistividade e pH ácido.
B9	-3	420.000	2,75	13,05	304	Baixa corrosividade pelo índice, com potencial redox baixo, alta resistividade e pH mais ácido.
B10	-3	640.000	4,44	10,10	223	Baixa corrosividade pelo índice, com potencial redox baixo, alta resistividade e pH ácido.
B11	-3	670.000	4,55	9,15	295	Baixa corrosividade pelo índice, com potencial redox baixo, alta resistividade e pH ácido.
B12	-2	120.000	7,14	14,15	357	Baixa corrosividade pelo índice, com potencial redox baixo, alta resistividade e pH ácido.
B13	0	370.000	5,76	10,80	467	Sem corrosividade com maior índice, o pH e potencial redox mais elevado da amostras.
B14	-2	40.000	6,96	8,95	302	Baixa corrosividade pelo índice, resistividade pequena, pH quase neutro.
B15	-3	17.000	5,27	13,50	393	Baixa corrosividade pelo índice, resistividade pequena, pH quase neutro.
B16	-5	7.000	4,92	28,50	362	Baixa corrosividade pelo índice, com baixa resistividade, maior teor de cloreto e pH ácido.

Tabela 35: Critérios mais utilizados para se determinar a corrosividade do solo com as amostras de Araxá (extrato aquoso).

Amostra	Índice Steinrath	Resistividade (ohms*cm)	pH	Cl ⁻ (mg/kg)	E _{redox} (mV/NHE)	Observação
B1	-3	55.500	4,94	24,15	266	Baixa corrosividade pelo índice, sem corrosividade pela resistividade, pH ácido, teor de cloreto elevado.
B2	-2	66.666	5,47	15,20	313	Baixa corrosividade pelo índice, sem corrosividade pela resistividade , pH ácido, potencial redox médio.
B3	-4	43.000	5,49	10,95	196	Baixa corrosividade pelo índice, sem corrosividade pela resistividade , pH ácido, potencial redox baixo.
B4	-4	50.000	6,31	11,95	86	Baixa corrosividade pelo índice, sem corrosividade pela resistividade, pH ácido, potencial redox baixo.
B5	-4	71.428	6,94	14,15	81	Baixa corrosividade pelo índice, sem corrosividade pela resistividade , pH quase neutro, potencial redox baixo
B6	-2	58.823	5,84	12,60	274	Baixa corrosividade pelo índice, sem corrosividade pela resistividade , pH ácido, potencial redox médio.
B7	-2	14.285	5,25	15,90	312	Baixa corrosividade pelo índice, pouco corrosiva pela resistividade, pH ácido, potencial redox médio.
B8	-2	21.276	6,64	16,65	305	Baixa corrosividade pelo índice, pouco corrosiva pela resistividade, pH próximo ao neutro, potencial redox médio.
B9	-2	19.230	5,28	13,05	258	Baixa corrosividade pelo índice, pouco corrosivo pela resistividade, pH ácido, potencial redox médio.
B10	-4	12.500	5,3	10,10	191	Baixa corrosividade pelo índice, pouco corrosiva pela resistividade, pH ácido, potencial redox baixo.
B11	-2	43.478	5,09	9,15	254	Baixa corrosividade pelo índice, sem corrosividade pela resistividade, pH ácido, potencial redox médio.
B12	-2	33.333	5,46	14,15	291	Baixa corrosividade pelo índice, sem corrosividade pela resistividade , pH quase neutro, potencial redox médio.
B13	0	20.000	5,7	10,80	421	Sem corrosividade pelo índice, baixa resistividade e alto potencial redox.
B14	-2	45.454	7,13	8,95	260	Baixa corrosividade, pH básico, baixo teor de cloreto.
B15	-3	33.333	5,58	13,50	351	Corrosividade baixa pelo índice, alto potencial redox, pH ácido.
B16	-4	6.846	5,9	28,50	332	Corrosividade baixa pelo índice, baixa resistividade, médio potencial redox.

As amostras de solo de Araxá, da mesma forma como as amostras da Antártida, tiveram, entre os critérios analisados nas tabelas 34 e 35, uma diferença na classificação da corrosividade do solo. Logo, para se chegar a conclusão sobre a agressividade de um solo faz-se necessário uma avaliação de vários critérios e, após os valores, fazer uma media para se poder ter uma classificação quanto a esta corrosividade de forma mais confiável.

Por este motivo, o índice Steinrath apresenta uma maior confiabilidade quanto a classificação da corrosividade do solo, pelo fato de, em seu cálculo, estar presente a análise de sete parâmetros como a resistividade, umidade, teor de cloreto.

Os valores de pH e a concentração de íons cloreto não apresentam, em trabalhos anteriores, uma tabela de classificação quanto a influencia na corrosividade do solo, podendo apenas ser caracterizado como o aumento da acidez, para o caso do pH, influenciar a corrosividade, assim como o aumento da concentração de íons cloreto favorece o aumento da corrosividade.

Em nenhuma das amostras, tanto para as da Antártida, quanto para as de Araxá, foram apresentados como sendo de alta corrosividade, de acordo com os critérios selecionados. Fator que pode ser explicado pelas características da região, da composição do solo. Estas regiões apresentaram-se como pouco poluída, fazendo com que a corrosividade possa ser classificada como baixa ou ausente.

Outros fatores poderiam ser adicionados nas tabelas anteriores, entretanto, os escolhidos foram os mais utilizados, sendo estes de fácil determinação.

V – CONCLUSÃO

Algumas das principais conclusões desta pesquisa são apresentadas a seguir:

- A metodologia de coleta de amostras de solo e de sua preservação se mostrou adequada para a realização do trabalho pretendido. A conservação das características físico-químicas das amostras de solo foi possível. A técnica de preparação do extrato aquoso revelou-se um método prático e de boa reprodutibilidade.
- A medida de resistividade do extrato aquoso não se relaciona com as medidas de resistividade feitas “in situ”. Isso se deve provavelmente a supressão da componente ôhmica quando se solubiliza os componentes do solo em meio aquoso.
- As curvas de polarização anódicas e catódicas não permitem, por si só, determinar a corrosividade de um solo, devendo ser a análise complementada com dados físico-químicos.
- A determinação dos metais por emissão de plasma, assim como a determinação dos ânions por cromatografia permitiu uma compreensão melhor das características dos solos estudados em termos de composição. Sendo as análises quantitativas foi possível determinar a concentração dos principais elementos destes solos.
- As análises de potencial feitas com eletrodo de antimônio para determinação do pH do solo apresentaram-se satisfatórias apenas para as amostras de solo da Antártica. Já para as amostras de Araxá não se verificou o mesmo.
- Em nenhuma das amostras foi possível a determinação da presença de bactérias redutoras de sulfato pelo fato de não se conseguir fazer estas análises no tempo determinado, máximo, proposto, de 24 horas, que se faz da coleta da amostra à sua análise.

- Os ambientes das regiões de coleta da Antártica e de Araxá apresentaram-se com de baixa poluição uma vez que apenas pequenas concentrações de metais pesados foram observadas.
- Em sua maioria, os solos apresentaram-se de pouca agressividade na análise feita pelo índice Steinrath. Algumas amostras apresentaram-se sem agressividade. Não sendo observada, em nenhuma das análises, uma agressividade mais elevada do meio.
- Os critérios utilizados apresentaram diferença na classificação da corrosividade do solo. Logo, não é possível determinar esta corrosividade apenas por um critério, como resistividade, ou potencial redox. Sendo o melhor critério o índice Steinrath, por englobar um determinado número de parâmetros em sua composição.

VI – ESTUDOS FUTUROS

As sugestões para estudos futuros são apresentadas a seguir:

- Complementar os estudos físico-químicos e estudo da influência de bactérias redutoras de sulfato - BRS - para uma determinação mais completa dos parâmetros que afetam a corrosividade de um solo.
- Analisar a possibilidade de formulação de diferentes solos sintéticos, a exemplo da solução NS4, baseadas nos resultados das análises químicas realizadas com as amostras de solo aqui estudadas.
- Avaliar em maior profundidade a possibilidade de utilização do eletrodo de antimônio para determinação do pH do solo.
- Ampliar o estudo a materiais revestidos com revestimentos usualmente empregados para se proteger as estruturas enterradas, com ênfase na possibilidade de ocorrência de descolamento catódico.

VII – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] GENTIL, V., *Corrosão*, 3 ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científico Editora, 1996.
- [2] TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., ARPAIA, M., 1972, “Methods of Determination of Soil Corrosiveness With Respect to Metallic Structures”, *Chinica Pura ed Applicata*, v. III, n. 4, pp. 43-59.
- [3] PONCIANO, J. A. C., “Adequação de espessura de parede projetada em função de processos de corrosão externa e interna em gasodutos”, In: Rio Oil Gas Expo and Conference 2004, Rio de Janeiro.
- [4] SOUTO, E. N., 1999, *O Brasil e a Antártida, aspectos ambientais, científico-tecnológico e de cooperação internacional*, Monografia, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Contagem, MG, Brasil.
- [5] SETZER, A., *Antártica – Principais Aspectos do Continente Gelado*, CEPTEC-INPE, Centro de Previsões de Tempo e Estudos Climáticos, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2003.
- [6] *Conhecendo a Antártica*, Núcleo Antártico da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Rio Grande do Sul, RS.
- [7] SECIRM – Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar, Marinha do Brasil.
- [8] SERRA, E. T., *Corrosão pelo solo: agentes avaliação e soluções*, In: Eletricidade Moderna, 1982.
- [9] LEPSCH, I. F., *Formação e Conservação dos Solos*, São Paulo, Oficina dos Textos, 2002.
- [10] BRADFORD, S. A., *Practical handbook of Corrosion Control in Soil*; 6 ed., Canadá; 2002.

[11] RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G.F., *Pedologia: base para distinção de ambientes*, 3 ed, Viçosa, 2002.

[12] SNAKIN, V.V., KRECHETOV, P. P., KUZOVNIKOVA, T. A., ALYABINA, I. O., GUROV, A. F., STEPICHEV, A. V., *The system of assessment of soil degradation*, In: soil technology, Institute of Natural Conservation and Institute of Soil Science and Photosynthesis, Moscow, Russia, 1996.

[13] ROBINSON, W. C., *Testing Soil for Corrosiveness*, In: Materials Performance, Tacoma, 1993.

[14] FITZGERALD III, J. H.; *Evolving Soil Corrosivity – Then and Now*, In: Materials Performance, Detroit, 1993.

[15] *Fundamentos de Química do Solo*; 1 ed; Porto Alegre; Editor Egon José Meurer, 2000. 174p.

[16] ROMANOFF, M., “Underground Corrosion”. *NBS Circular = 579*. National Bureau of Standards. April 1957.

[17] Norma ASTM G51, “Standard Test Method for Measuring pH of Soil for Use in Corrosion Testing”, 1995.

[18] 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.

[19] BELMOKRE, M., MERIMAM, M. S., *Corrosion study of the Carbon Steel in Function of the Soil Moisture : Classical Electrochemical Method.*, In: Eurocorr, 1999.

[20] RODRIGUES, L. M.; DICK, L. F. P.; “Estudo da corrosividade de solos ao longo do oleoduto de OSCAN”. In: 7º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Santa Catarina, Set. 2003.

[21] POSTGATE, J. B.; "The sulphate reducing bacteria"; Cambridg, London, 1984.

[22] CEPA (1996) – Submission to the National Energy Board, Proceeding MH-2-95, Vol.1, Vol.1, Issue 1, p 13 and Tab 1.1 (revised response to Undertakings given by Mr. Delanty to Mr. McCarthy and by Mr. Argument to Mr. McCarthy at MH-2-95 Hearing Transcript, 15 April 1996, p. 49-50).

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

[24] DE BERRY, D. W., ELLIS, P. F., JACKSON, D. R., SCHRAB, G.E; "Microbiologically influenced corrosion in the natural gas industry"; Radian Corporation, EUA; 1991.

[25] WERNER, F., *A Method of Measuring with Resistivity*, In: Bureau of Standards Scientific Papers, vol. 12; S258, Washington, DC.: National Bureau of Standards, 1916.

[26] SHERAP, E. R.; " Bureau of Standards Journal of Research 6; R. P. 298 ; 1931.

[27] NEVEUX, M., "La Corrosion des Conduites d'Eau et de Gás – Causes et Remèdes, Ed. Eyrolles", Paris, pp. 169-170, 1968.

[28] GIRARD, R., "Corrosion Trait. Protect Fin", 18, n. 2, 75, 1970.

[29] POURBAIX, M. , Private Communication.

[30] BAPTISTA, W., MAGALHÃES, F. C., "Critérios para Avaliação da Corrosividade de Solos por Bactérias Redutoras Sulfato", XXII Conbracorr, agosto.

[31] RIBEIRO, A. C.; CAPASCIUTTI, A., "Resultados da avaliação da eficácia do sistema de proteção contra corrosão de dutos, enterrados, através da utilização da técnica DC – Voltage Gradient" . In: 7º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Santa Catarina, Set. 2003.

[32] GOMES, L. P., *Sistemas de Proteção Catódica*, 3 ed., Rio de Janeiro , IEC – Instalações de Engenharia de Corrosão LTDA.

[33] DELANTY, Ibid, v. 1, Issue 1. In: Stress Corrosion Cracking on Canadian Oil Gas Pipelines, pp. 13 and table 1.1, Canadá, April 1996.

[34] NEB. Notes from 12 January 1996 meeting between NEB SCC Inquiry Panel and Shaw Pipe Protection, Exhibit No.A-59, (1996).

[35] POURBAIX, M., *Lições de corrosão eletroquímica*, 3 ed., Bruxelas; CEBELCOR, 1987.

[36] CABRAL, E. V., CARVALHAL, V.; “ Proteção catódica de estruturas enterradas em centrais térmicas – aspectos básicos de projeto” ; PROMAN – Centro de Estudos e Projetos S.^a Lisboa; *Corrosão e proteção de materiais*; vol. 9; nº1; 1990.

[37] FONTANA, M. D., *Corrosion Engineering*, 3 ed., Mc Graw-Hill Book Company 1987.

[38] STAROIN, F. O. R., MOSSI, A. C., PARIONA, M. M., “Simulação numérica através de elementos finitos da proteção catódica por corrente impressa do gasoduto enterrado”. In: 7º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Santa Catarina, Set. 2003.

[39] PETROBRÁS, procedimento interno.

[40] CEPEL, procedimento interno.

[41] Norma ASTM G57, Medidas de resistividade do solo em campo.

[42] Norma British Standard Methods of Test for “Soils for Civil Engineering Purposes”, part 9. In-situ tests, BS 1377, 1990.

[43] CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D. (2000), *Análise Instrumental*, 1 ed., Rio de Janeiro, Interciência.

[44] SCULLY, H. S., BRUMBACK, L. C., KELLY, R. G. (1993), "Chromatographic Studies of Corrosion Sites in Metallic Materials", *Journal of Chromatographic*, n. 640, pp. 354-350.

[45] CIOLA, R., *Fundamentos da Cromatografia a Liquido de Alto Desempenho HPLC*, 1 ed., São Paulo, Edgard Blucher, 1998.

[46] JÚNIOR, O. S. G., BRASIL, S. L. D. C., *Influência da resistividade elétrica na corrosividade dos solos*. Tese de Iniciação Científica, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, Março de 1998.

[47] POUBAIX, M., *Atlas D'Équilibres Électrochimiques à 25 °C*, Paris, Publication du Centre Belge D'Étude de la Corrosion (CEBELCOR), 1963.

ANEXO 1

1 - PROCEDIMENTO GERAL DE COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLO

1.1 – ESCOPO

Definir o procedimento para coleta de amostras de solo destinadas a análise de laboratório para quantificar seu nível de corrosividade [38].

1.2 – RECOMENDAÇÕES BÁSICAS DE SEGURANÇA

Todas as pessoas envolvidas diretamente no trabalho de medidas “in situ” devem ser subordinadas a treinamento específico de normas de segurança oferecido pelo DSTE (Petrobrás).

É obrigatório o uso do EPI (capacete, macacão e luvas) para todas as pessoas presentes no local de trabalho.

1.3 – MATERIAL DE CONSUMO

Os materiais de consumo de maior importância empregados neste procedimento são:

- 1 trado;
- Sacos plásticos estanques.

1.4 – SEQÜÊNCIA DE COLETA

As amostras de solo devem ser coletadas o mais próximo da superfície do duto, tendo como objetivo garantir em laboratório as características físico-químicas do solo na interface com o metal.

Para coleta das amostras é necessário escavar o solo até próximo à superfície do duto. Quando a superfície superior do duto estiver visível, fazer a coleta das amostras ao lado.

Fazer a coleta com um trado e colocar o solo em sacos plásticos estanques, retirar o máximo de ar possível, afim de conservar a umidade do solo e fechar o saco. Identificar as amostras com:

- Nome do solicitante;
- Data e período da amostragem;
- Local da amostragem (Estado, Município, nome da propriedade e, se possível, as coordenadas locais);
- Número da amostra;
- Profundidade do solo coletado;
- Tipo de relevo (encosta de morro, terra plana, alto do morro, várzea ou baixada);
- Tipo de vegetação;
- Temperatura ambiente e temperatura do solo.

As amostras destinadas à análise química devem ser guardadas em bolsas térmicas com gelo e serem entregues para o laboratório no prazo máximo de 24 horas.

As amostras destinadas à preparação do extrato aquoso devem ser guardadas em sacos plásticos estanques bem vedados e em ambiente de laboratório.

1.5 – OBSERVAÇÕES

- As amostras devem ser coletadas sempre na mesma época do ano, ou seja, nas mesmas condições climáticas. Objetivando amostras com o teor de umidade parecida;
- Devido a heterogeneidade do solo, para o caso de oleodutos enterrados, as amostras devem ser retiradas ao longo do duto;
- Não fumar durante a coleta das amostras, pois cinzas de cigarro de qualquer natureza podem arruinar o resultado de uma análise de solo, principalmente em relação aos teores de potássio.

ANEXO 2

PROCEDIMENTO PARA MEDIDAS “IN SITU” NO SOLO

2.1 - ESCOPO

Definir o procedimento para medidas “in situ” de resistividade, potencial redox e potencial eletroquímico na faixa de dutos empregados neste trabalho.

2.2 - RECOMENDAÇÕES BÁSICAS DE SEGURANÇA

Todas as pessoas envolvidas diretamente no trabalho de medidas “in situ” devem ser subordinadas a treinamento específico de normas de segurança oferecido pelo DTSE (Petrobrás).

É obrigatório o uso de Equipamento de Proteção Individual - EPI (capacete, macacão e luvas) para todas as pessoas presentes no local de trabalho.

2.3 - MATERIAIS DE CONSUMO

Os materiais de consumo de maior importância empregados neste procedimento são:

- 2 eletrodos de platina;
- 1 eletrodo de calomelano saturado;
- 1 multímetro digital calibrado;
- 1 medidor de resistividade do solo;
- 4 eletrodos para o medidor de resistividade do solo;
- 1 eletrodo de Cu/CuSO₄ saturado;
- 1 Trado;
- Termômetro;
- Água destilada;
- Chapa de aço.

2. 4 - SEQÜÊNCIA DE MEDIDAS

2. 4. 1 - MEDIDAS DE RESISTIVIDADE

Utilizar a norma ASTM G57 [39] referente ao método de 4 pinos (Werner) para medidas “in situ” da resistividade do solo.

Utilizar o medidor de resistividade do solo de 4 pinos.

Após definido o local da medida, fazer esta no sentido longitudinal do duto e no solo que esteja sobre ele.

Para se ter a medida da resistividade mais próxima da superfície do duto é necessário saber a profundidade que ele está enterrado, pois a distância entre pinos expressa a profundidade da resistividade medida. Exemplo: se os pinos estiverem espaçados um do outro de 1,6 cm, a resistividade medida será de 1,6m de profundidade. A tabela 1 abaixo apresenta as distâncias entre pinos em cm e in e o seu fato multiplicador.

Tabela 1: Distância entre pinos em cm e in e fator multiplicativo para medidas de resistividade segundo o método de Werner.

Espaçamento		Fator multiplicativo
cm	ft-in	Valores de $2\pi a$ e de $191,5a$
160	5ft – 2in	1000
320	10ft – 5in	2000
480	15ft – 8in	3000
640	20ft – 9in	4000

Após definido a profundidade da resistividade a ser medida, enterrar os 4 pinos igualmente espaçados em linha reta com a distância escolhida na tabela acima. É importante que os pinos estejam enterrados a uma profundidade mínima de 5% da distância escolhida.

Conectar os dois pinos externos através de cabos nos terminais C1 e C2 do medidor de resistividade.

Conectar os dois pinos internos através de cabos nos terminais P1 e P2 do medidor de resistividade.

Fazer o ajuste normal e ajuste fino até que o ponteiro do medido fique sempre no centro.

Anotar o valor da escala maior e menor e multiplicar pelo fato multiplicador.

2. 4. 2 - MEDIDAS DE POTENCIAL REDOX

Para as medidas de Potencial Redox utilizar como referência a norma BS 1377: part 9: 1990 [40], referente a testes “in situ”.

Etapas para realização das medidas:

1. Escavar o solo com um trado até próximo à superfície do duto.
2. Montar o sistema de medida com o eletrodo de platina distante 10mm do eletrodo de calomelano saturado. É importante que o eletrodo de platina esteja o mais próximo da superfície do duto.
3. Após fixar o eletrodo de platina e o eletrodo de calomelano saturado no solo, conectar o terminal positivo do multímetro no eletrodo de platina e o terminal negativo no eletrodo de calomelano saturado. De acordo com a norma, este circuito deve ser considerado para fornecer leituras positivas.
4. Afim de garantir as condições originais de oxigenação do solo, fazer o registro do primeiro valor mostrado no visor do equipamento.

5. Fazer duas medidas, cada uma com uma platina diferente. Para efeito de comparação entre as duas medidas é importante que as platinas tenham a mesma área.

2. 4. 3 – MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROQUÍMICO

Esta medida é realizada para saber o potencial eletroquímico do solo/duto, se a medição for feita com o próprio duto é necessário verificar se este está protegido catodicamente e sem revestimento. Portanto para se ter uma medida sem risco de erros utilizar uma chapa de aço em vez do duto.

Fixar a chapa de aço e o eletrodo de Cu/CuSO_4 no solo e conecta-los ao multímetro.

Esperar 10 minutos até o potencial estabilizar e anotar a medida.

Fazer duas medidas para efeito de comparação e redução da margem de erro.

ANEXO 3

3 – PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DO SOLO SUGERIDO PELO CEPEL

3.1 – ESCOPO

Procedimento de preparação do extrato aquoso do solo sugerido pelo CEPEL [41].

3.2 – MATERIAIS DE CONSUMO

Os materiais de consumo de maior importância empregados neste procedimento são:

- Bandeja;
- Peneira com abertura de 2,5mm;
- Becher de 2000ml;
- Bastão de vidro;
- Filme de PVC;
- Placa de Petri;
- Estufa.

3.3 – SEQÜÊNCIA DE PREPARAÇÃO

1. Separar aproximadamente 500g de solo úmido, na condição conforme recebido espalhá-lo em uma bandeja e deixar secar ao ambiente do laboratório durante 48 horas.
2. Após este período, determinar a umidade residual de acordo com o procedimento a seguir:
 - a. Pesar 10g de uma amostra de solo ao centésimo de grama (Pu);
 - b. Utilizando uma placa de Petri, secar em estufa a 105° C durante duas horas;

- c. Deixar esfriar em dessecador, pesar e repetir a operação de secagem em estufa a 105°C, durante uma hora;
- d. Repetir as etapas anteriores até a obtenção de peso constante (Ps).

O teor de umidade na amostra é dado pela fórmula:

$$Wg = (Pu - Ps / Pu) \times 100$$

Onde:

Wg = teor de água na amostra úmida, em percentagem em peso;

Pu = peso da amostra de solo úmido.

Ps = peso da amostra seca.

3. Dispersar os grãos de dureza mais elevada com moedor de aço, peneirar utilizando peneira com abertura de 2,5 mm e retirar, utilizando uma pinça, eventuais pedaços de folhas, raízes e gravetos.
4. Colocar em um Becher de 2000ml, uma quantidade de solo equivalente a 200g de solo seco acrescido da umidade relativa.
5. Acrescentar a quantidade de água necessária para que o Becher contenha 200g de solo e 1000ml de água.
6. Durante um período de 6 a 8 horas homogeneizar manualmente a mistura a cada 30 minutos, utilizando um bastão de vidro.
7. Deixar a mistura repousar por 48 horas, mantendo o Becher coberto por filme de PVC para evitar evaporação.
8. Após o período de repouso o solo terá decantado e as espécies terão passado para a fase líquida. Em solos com alta concentração de argila a decantação dos sólidos

não é total, o que poderia dificultar a determinação da concentração de algumas espécies solúveis. Nestes casos, admite-se uma centrifugação para a separação das fases sólida e líquida.