INTERCORR2008_063

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Caracterização da Corrosividade de Solos Através de Eletrólitos Produzidos a Partir de Amostras In Natura(B)

Carlos Alberto Martins Ferreira[1], José Antônio da C. Ponciano Gomes[2], Denise S. de Freitas[3]

Abstract

The knowledge of the environment composition is of great importance for the understanding of its characteristics, mainly with relation its corrosive action. The soil can be defined as electrolyte based on the elements presents in its composition. In accordance with this conception, the corrosivity can be defined as the capacity as environment to produce and to develop the corrosion phenomenon. The use of soil solutions (soil extract) obtained from the soluble elements presents in the soil can be used as a practical method and of good reproducibility. The methodology of collection of soil samples and its preservation has been efficient. The conservation of the physico-chemical characteristics is possible, as seen in previous studies. The electrolytes chloride (Cl^-), sulphate (SO_4^{2-}) and sulfeto (S^{2-}) are most common, and calcium (Ca), magnesium (Mg) and aluminum (Al) as the most common metals. These electrolytes influence parameters as pH, redox potential. The humidity has a direct relation with the action of these electrolytes. Thus, the aqueous solution has as characteristic makes favourable the environment conductivity. Based in these results, to create synthetic solutions using electrolytes most common, being these representatives of the soil together to the study of cathodic disbondment.

Resumo

O conhecimento da composição de um meio é de grande importância para a compreensão de suas características, principalmente com relação à sua ação corrosiva. O solo pode ser definido como um eletrólito de acordo com os elementos presentes em sua composição. De acordo com esta concepção, a corrosividade de um solo pode ser definida como a capacidade como ambiente de produzir e desenvolver o fenômeno da corrosão. A utilização de soluções aquosas (extrato aquoso) obtidas a partir dos elementos solúveis presentes no solo pode ser adotada como um método prático e de boa reprodutibilidade. A metodologia de coleta de amostras de solo e de sua preservação tem se mostrado eficiente em estudos de preparação de soluções aquosas. A conservação das características físico-químicas das amostras de solo é possível, como visto em estudos anteriores. Os eletrólitos mais comuns identificados são os ânions cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) e sulfeto (S^{2-}), além de metais como cálcio (Ca), magnésio (Mg) e Alumínio (Al). Estes eletrólitos influenciam parâmetros como pH, potencial redox. Um parâmetro que tem relação direta com a ação destes eletrólitos é a umidade. Assim, uma solução aquosa tem como característica o favorecimento da condutividade do meio. Baseado nestes resultados, criar soluções sintéticas compostas dos eletrólitos mais comuns e que são

[1] Doutorando, Químico Industrial – COPPE/UFRJ
[2] D.Sc., Engenheiro Metalúrgico – Professor Associado, COPPE/UFRJ
[3] Ph.D, Engenheira Química – Pesquisadora - INT

mais favoráveis à corrosão, sendo estas representativas do solo junto ao estudo de descolamento catódico.

Palavras-chave: corrosão, descolamento catódico, eletrólito, solo, solução aquosa.

Introdução

A corrosividade do solo é um importante fator a ser avaliado quando se quer analisar o grau de integridade de um metal enterrado ao ser exposto à ação de um determinado meio. Este fator atua na severidade da corrosão externa, corrosão microbiológica, corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio.
Baseado nesta importância, o preparo de soluções sintéticas tem sido aplicado de forma mais comum em estudos para simulação de um ambiente. Estas soluções têm por objetivo, além do citado anteriormente, fazer com que o estudo seja acelerado, diminuindo tempo e custo das pesquisas.

1 – Propriedades Gerais do Solo

Serra (Serra, 1982) relata que a classificação da corrosividade de solos é fundamentada preferencialmente nas suas propriedades físico químicas, em vez de sua origem geológica ou localização geográfica. O autor relata ainda que a agressividade do solo aos metais pode ser dividida em agressividade específica e relativa. A primeira depende das propriedades físico-químicas e biológicas, podendo, portanto, variar de uma forma mais ampla, devido a variedade de composições dos solos. Os principais fatores que afetam a agressividade específica são a umidade, a acidez ou a alcalinidade, a permeabilidade ao ar e à água (compactação e textura), a presença de sais solúveis e microorganismos. A maioria destes fatores afeta a resistividade elétrica do solo, a qual, apesar de ser uma boa medida da agressividade específica, não deve ser considerada isoladamente na classificação dos solos quanto à corrosividade. A agressividade relativa se relaciona com a formação de pilhas de longo alcance, com pilhas galvânicas e com correntes de fuga, sendo, portanto, função de condições externas capazes de modificar o processo de corrosão. Berger e Zarella (2003) consideram como análise de corrosividade de solo somente os parâmetros: tipo de solo, umidade, pH e resistividade.

O solo é tipicamente um meio poroso, onde na maioria das vezes, sendo composto de três fases segundo Polivanov (1988):

1 – Matriz sólida que consiste, predominantemente, de partículas minerais;
2 – Solo embebido em líquido aquoso com substâncias dissolvidas;
3 – Gases dissolvidos e quem em sua maioria são inertes.

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) (Bradford, 2002).

A corrosão externa se inicia a partir de falhas no revestimento, fazendo com que o solo (eletrólito) entre em contato com a superfície nua do metal. Entretanto a corrosão só terá inicio se o sistema de proteção catódica estiver ineficiente. O processo corrosivo será agravado pela corrosividade do solo e poderá se desenvolver na forma de pites ou corrosão generalizada. A norma ISO 15 589-1 (ISO 15 589-1, 2003) relata que um duto estará protegido contra corrosão se o potencial catódico imposto for mais negativo que – 850 mV ($Cu/CuSO_4$).

King e colaboradores (King et al. 2006) consideram que o grau de proteção catódica está relacionado com a umidade e níveis de O_2 presentes no solo. O ingresso de O_2 resulta em um potencial de corrosão mais positivo, sendo necessária uma corrente maior para reduzir eletroquimicamente o O_2 e manter o duto polarizado. Em algumas circunstâncias, o ingresso da água causa o mesmo efeito. O ingresso de oxigênio é favorecido em solos mais secos.

O método para se avaliar a corrosividade do solo proposto por Steinrath (Trabanelli *et. al.*, 1972) pode ser considerado o mais completo, e prático, onde são atribuídos índices parciais para cada parâmetro físico-químico que influencia o poder corrosivo. Este método é muito interessante porque engloba vários parâmetros físico-químicos importantes em um processo corrosivo, possibilitando definir correlação com a agressividade específica do solo.

Em seus estudos, Ferreira e colaboradores (2007) analisaram a composição do solo na região de Araxá em Minas Gerais e determinaram um grande número de metais presentes nesta região, além de um bom número de ânions presentes, sendo possível constatar a complexidade da composição de um solo. Neste estudo foi possível identificar os elementos que mais influenciavam na ação corrosiva deste meio.

A utilização de solução sintética para simular um solo tem sido comum. Isto pode ser observado em estudos de alguns autores como Kim e Kim (2001) que estudaram o efeito da temperatura junto a um sistema de proteção catódica de tubulações enterradas, com uma temperatura variando de 25-95ºC. Para estes estudos eles utilizaram uma solução sintética de solo baseado em índices médios de solos coletados em campo. A composição pode ser vista na Tabela 1. Outros autores que utilizaram uma solução sintética de solo em seus estudos foram Chen e Sutherby (2004) para o estudo de solos coletados próximos às tubulações enterradas no Canadá, com o objetivo de avaliar o efeito do ambiente na taxa de crescimento de trincas em pH próximo do neutro.

2 – Metodologia

A metodologia da pesquisa consiste na preparação de soluções sintéticas baseadas em diversas composições de solo estudadas anteriormente, tendo como objetivo simular o solo a partir de sua composição base, levando à estudos que empreguem métodos eletroquímicos em laboratório. A composição foi definida a partir de amostras de solo já determinadas em estudos anteriores por diversos laboratórios de pesquisas e obtidos também em artigos científicos. Estas composições podem ser vistas nas Tabelas 1 e 2.

Fez-se a escolha dos sais utilizando o critério de maior utilização dentre os pesquisadores, os sais que eram mais comuns nos artigos estudados. Alguns sais foram desprezados devido à sua

ocorrência em poucos estudos, sendo este menos comum nas composições preparadas, como por exemplo, o sulfato de cálcio dihidratado ($CaSO_4.2H_2O$) e o carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

A solução NS4 (composição que pode ser vista na Tabela 2) é uma das mais utilizadas para análise de corrosão sob tensão. Esta solução tem inicialmente um pH de 8,0 a 8,5. Com o borbulhamento de uma mistura de N_2 com 5% de CO_2, abaixa-se o pH para em torno de 6,5 a 7. Esta solução foi elaborada por Parkins e colaboradores (1994). Além desta, em seus estudos, prepararam soluções sintéticas variadas, classificando-as como NS1, NS2, NS3 e NS4 para analisar a influência do meio no estudo de corrosão sob tensão. Bueno (2003), em sua dissertação de mestrado, utilizou esta mesma solução (NS4) para analisar a suscetibilidade à corrosão sob tensão em contato com o solo dos aços da classe API X46, X60 E X80, comprovando a praticidade e a confiabilidade de estudar a corrosão do solo baseada em solução sintética.

Tabela 1: Valores de composição de algumas soluções sintéticas do solo obtidas de referências bibliográficas.

	Kim, J-G; Kim, Y-W			**Chen, W.; Sutherby, R.**					
Composição	Synthetic (g/L)			HC4 (g/L)			NOVATW (g/L)		
	Sal (g/L)	*Metal (g/L)*	*Anion (g/L)*	*Sal (g/L)*	*Metal (g/L)*	*Anion (g/L)*	*Sal (g/L)*	*Metal (g/L)*	*Ânion (g/L)*
$CaCl_2$	0.133	0.048	0.085	0.0255	0.009	0.016	-	-	-
$CaCl_2.2H_2O$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$MgSO_4$	-	-	-	0.0274	0,005	0.022	-	-	-
$MgSO_4.7H_2O$	0.059	0.011	0.023	-	-	-	-	-	-
$CaCO_3$	-	-	-	0.0606	0.024	0.036	0.230	0.092	0.138
$NaHCO_3$	0.208	0.057	0.148	0.0195	0.005	0.014	0.437	0.119	0.317
KCl	-	-	-	0.0035	0.002	0.001	0.015	0.008	0.007
$CaSO_4.2H_2O$	-	-	-	-	-	-	0.035	0,008	0.019
H_2SO_4 (97 wt. %)	0.048	-	-	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (70 wt. %)	0.022	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	6.76	-	-	6.29 (5% CO_2, N_2 balance)	-	-	7.11 (5% CO_2, N_2 balance)	-	-
Resistividade	1.736 Kohm/cm	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 2: Continuação da Tabela 1.

	Parkins, R.; Zhou, S.			**Parkins, R.; Belhimer, E., Blanchard, W. K.**											
Composição	(g/L)			NS1 (g/l)			NS2 (g/l)			NS3 (g/l)			NS4 (g/l)		
	Sal (g/L)	Metal (g/L)	Ânion (g/L)	Sal (g/L)	Metal (g/L)	Ânion (g/L)	Sal (g/L)	Metal (g/L)	Ânion (g/L)	Sal (g/L)	Metal (g/L)	Ânion (g/L)	Sal (g/L)	Metal (g/L)	Ânion (g/L)
$CaCl_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$CaCl_2.2H_2O$	0.181	0.065	0.116	0.159	0.043	0.077	0.073	0.020	0.035	0.008	0.002	0.004	0.181	0.049	0.087
$MgSO_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$MgSO_4.7H_2O$	0.131	0.013	0.051	0.106	0.010	0.041	0.254	0.025	0.099	0.089	0.009	0.035	0.131	0.013	0.051
$CaCO_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$NaHCO_3$	0.484	0.132	0.351	0.504	0.138	0.366	1.031	0.282	0.749	0.559	0.153	0.406	0.483	0.132	0.351
KCl	0.112	0.059	0.053	0.149	0.078	0.071	0.142	0.074	0.067	0.037	0.019	0.017	0.122	0.064	0.058
$CaSO_4.2H_2O$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H_2SO_4 (97 wt. %)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (70 wt. %)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	8.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Resistividade	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3 – Formulação da Solução Sintética

Foram preparadas três soluções sintéticas, em composições que podem ser vistas na Tabela 3. Os sais escolhidos para a preparação destas soluções foram os que se apresentaram dentre os mais comuns durante a pesquisa bibliográfica e que podem ser observados nas Tabelas 1 e 2.

Para a escolha da concentração foram usados os seguintes critérios:

1 – Solução 1: Valores mínimos de concentração de cada um dos sais.

2 – Solução 2: Valores médios de concentração de cada um dos sais.

2 – Solução 3: Valores máximos de concentração de cada um dos sais.

Tabela 3: Soluções sintéticas preparadas a partir dos valores obtidos das referências bibliográficas.

	Solução 1		**Solução 2**		**Solução 3**	
Substância	ppm	pH	ppm	pH	Ppm	pH
$CaCl_2$	20,00	6,1	88,00	6,4	150,00	6,7
$MgSO_4.7H_2O$	32,00		63,00		125,00	
$NaHCO_3$	10,00		40,00		100,00	
KCl	8,00		73,00		130,00	

A determinação dos valores de pH foi feita após a preparação de cada uma das soluções em um pHmetro. Estes valores, sendo próximos ao 6,5 (seis e meio), correspondem a valores comuns encontrados em soluções sintéticas que representam o solo.

Pakins e Zhou (1997) utilizaram em seus estudos solução sintética para analisar a ação corrosiva deste ambiente em aços de C-Mn, em soluções contendo variações na concentração de gás carbônico (CO_2), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Neste estudo foram apresentados os diferentes mecanismos de fratura deste aço, tendo como meio a solução preparada.

A solução sintética tem sua importância à medida que pode ser representativa do eletrólito gerado em solo em função de sua composição. Este tipo de solução pode ser aplicado em estudos da ação corrosiva do solo sobre um metal enterrado e também na avaliação do desempenho de um revestimento aplicado em um material enterrado, sendo este estudo o de descolamento catódico e objetivo principal da presente pesquisa. Em procedimentos normalizados para estudo do processo de descolamento catódico não se observa uma maior ênfase na composição do eletrólito empregado nos ensaios de avaliação. A análise aqui apresentada busca levar a uma maior adequação entre as características do solo e a resposta dos revestimentos sob efeito catódico. Outra aplicação indireta em laboratório das informações aqui levantadas, como já mencionado, seria na avaliação do comportamento de materiais em corrosão sob tensão em meios com pH próximo do neutro.

Concluiu-se nos estudos que a presença do bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) precisa ser muito bem controlada pois este composto age como um tampão na solução, ou seja, controla o pH retirando o íon hidrônio (H^+) do meio reativo, tendendo a elevar o pH. Uma quantidade de

bicarbonato adicionada além do necessário poderá fazer com que o pH fique muito básico, afastando-se das características dos solos mais comuns.

A utilização da solução sintética é uma proposta que tem se mostrado prática e eficiente no estudo da ação corrosiva do solo em laboratório. Permite a utilização de técnicas eletroquímicas importantes no estudo da corrosão ao atenuar o efeito de queda ôhmica predominante quando se busca realizar medidas em amostras de solo in natura ou em campo. Adicionalmente, guardam uma característica importante que é conter as espécies eletroquímicas que se relacionam diretamente com a ação corrosiva do solo, que são solubilizadas no eletrólito formado na interface metal-solo. Entretanto, é necessário um esforço de adequação quando se pretende utiliza-la com uma maior representatividade de uma classe específica de solo.

Conclusão

Foi possível se determinar composições médias de soluções sintéticas de amostras de solo de algumas regiões, baseadas em estudo anteriores, observando quais eram os sais que mais influenciavam no preparo.

Algumas mudanças foram feitas como a redução da quantidade de bicarbonato para que pudesse evitar que o pH fosse muito elevado, não excedendo valores próximos de 6,0, pH este que representa o do solo, em sua grande maioria.

Em estudos futuros, baseados nestes resultados, poderá ser analisado o processo de descolamento catódico de revestimento externo de tubulações enterradas, tendo por base uma solução de composição e concentração definidas.

Referência Bibliográfica

Bradford, S. A., Pratical Handbook of Corrosion Control in Soi*l*, 6º ed., Canadá, 2002.
Bueno, A. H. S, Dissertação de Mestrado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/ UFRJ, 2003.

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

Ferreira, C. A. M., Ponciano, J. A. C., Vaitsman, D. S., Pérez, D. V., Evaluation of the Corrosivity Through its Chemical Composition, Science of the Total Environment nº 388, pp. 250-255, July, 2007.

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

King, F. *et. al.*, 2006, Effect of Transitions in the Water Table and Soil Moisture Content on the Cathodic Protection of Buried Pipelines, in: IPC – International Pipeline Conference 2006, Paper nº: 10171, Calgary, Canada.

Norma ISO 15589-1, 2003, Petroleum and natural gas industries – Cathodic Protection of Pipelines Transportation System, *Part:* 1, On-land pipelines, published in Switzerland.

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.

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

Polivanov, H., Apostila de Podologia, Departamento de Geologia – IGEO – UFRJ, 1988.

Romanoff, M., Underground Corrosion, NBS Circular = 579, National Bureau of Standards. Abril, 1957

Serra, E. T., 1982 “Corrosão pelo solo: agentes, avaliação e soluções”, in: *Eletricidade Moderna*, (junho), pp. 28-36, Junho 1982.

Trabanelli, G., Zucchi, F., Arpaia, M., 1972, “Methods of Determination of Soil Corrosiveness With Respect to Metallic Structures”, In: *Chinica Pura ed Applicata*, v. III, Sezione V, n. 4, pp. 43-59.