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).

Metodologia de avaliação da corrosividade de solos em campo

José Maurílio da Silva[1], Victor Tadeu[2], Simone Louise D. C. Brasil[3]

Abstract

The need for obtaining evaluation of the soil aggressiveness in short periods of time has been taking several researchers to study methods of indirect measures that base on the correlation of the soil properties and the absolute corrosivity of the same. In previous work, an approach was presented based on resistivity measures, pH and hydrogen overpotential. This approach is based on hydrogen reduction, that is related to the pH, and it is applied to soils where such reaction is predominant. In soils with low resistivity values, the oxygen reduction can be facilitated and, in this case, that approach would not be assisted. Any that is the proposed approach, it should be made a swinging among the pH, the minimum resistivity and the water retention define very well. Seeking the application of this approach in field, it was made a study relating traditional measures of resistivity and the values obtained in soils saturated with water. With that, the obtaining of this parameter in field would be simplified, could be done without the need of traditional measures, guaranteeing the reading in critical situation of aggressiveness. The pH can be measured in this same solution prepared in field, completing the necessary parameters to the application of the approach for of hydrogen overpotential. In this work, rehearsals are accomplished in soils under saturation conditions and through traditional methods.

Resumo

A necessidade de obtenção da avaliação da agressividade do solo em períodos de tempo curtos tem levado vários pesquisadores a estudar métodos de medidas indiretas que se baseiam na correlação das propriedades do solo e a corrosividade absoluta do mesmo. Em trabalho prévio, foi apresentado um critério baseado em medidas de resistividade, pH e sobretensão de hidrogênio. Este critério é baseado na redução do hidrogênio, que está relacionada ao pH, e se aplica a solos onde tal reação é predominante. Em solos com baixos valores de resistividade a reação catódica de redução do oxigênio pode estar facilitada e, neste caso, esse critério não seria atendido. Qualquer que seja o critério proposto, deve ser feito um balanço entre o pH, a resistividade mínima e a resistividade na capacidade de retenção de água para definir sua representatividade. Visando a aplicação deste critério em campo, foi feito um estudo relacionando medidas tradicionais de resistividade e os valores obtidos em solos saturados com água. Com isso, a obtenção deste parâmetro em campo ficaria simplificada, podendo ser feita sem a necessidade de medidas tradicionais, garantindo a leitura em situação crítica de agressividade. O pH pode ser medido nesta mesma solução preparada em campo,

[1] D.Sc., Químico, LACTEC
[2] Escola de Química/UFRJ
[3] D.Sc., Engª Química, Escola de Química/UFRJ

completando os parâmetros necessários à aplicação do critério de sobretensão de hidrogênio. Neste trabalho, são realizados ensaios em solos sob condições de saturação e através de métodos tradicionais.

Palavras-chave: solos, corrosividade, resistividade

Introdução

O acompanhamento do processo de corrosão pelo solo através de medidas reais como, por exemplo, perda de massa, é a forma mais precisa e confiável de se avaliar a agressividade de um solo. No entanto, este acompanhamento deve ser conduzido durante períodos longos, muitas vezes incompatíveis com os projetos de engenharia. A necessidade de obtenção da avaliação da agressividade do solo em períodos de tempo curtos tem levado vários pesquisadores a estudar métodos de medidas indiretas que se baseiam na correlação das propriedades do solo e a corrosividade absoluta do mesmo. Com isso, diversos critérios são sugeridos na literatura para avaliação da corrosividade de solos. A resistividade do solo é um indicador comumente considerado nestes critérios, confirmando sua influência nos processos corrosivos de estruturas metálicas enterradas. A baixa resistividade do solo indica que há abundância de corrente fluindo entre as áreas anódicas e catódicas na superfície do metal, enquanto que solos de alta resistividade as suprimem. Além da resistividade, pode-se citar a relevância do pH do solo que pode indicar, por exemplo, um processo corrosivo severo ou o favorecimento de corrosão microbiologicamente induzida.

Outro parâmetro de grande importância a ser considerado é a umidade do solo, visto este fator alterar de forma significativa a resistividade do solo. A obtenção da resistividade em campo, através de métodos tradicionais, pode levar a valores muito variados dependendo das condições de umidade do solo. Medidas realizadas em períodos secos podem indicar valores totalmente diferentes dos obtidos após períodos de chuvas. Como se observa que o solo saturado com água se encontra em sua resistividade mínima, a medição deste parâmetro nesta condição indica a condição mais severa do solo em relação à sua corrosividade. Sendo assim, a medição da resistividade em uma amostra de solo saturada com água estaria indicando a condição mais severa que, no caso de projetos de engenharia, estaria favorecendo a segurança do sistema de proteção aplicado.

Neste trabalho, visando estabelecer uma metodologia para aplicação em campo, as amostras foram saturadas com água. Em função da fase aquosa presente, as medidas foram realizadas utilizando um condutivímetro e um pHmetro.

O solo saturado com água apresenta sua resistividade mínima e, a partir desse valor e do pH, pode-se estimar o tempo de perfuração de um duto a partir da consideração do ABACO[(1)] publicado pela ABS Americana, a partir de levantamento executado pelo Departamento de Transporte do Estado da Califórnia. Os dados apresentados referem-se a dutos de aço galvanizado de 6 a 10 mm de espessura, conforme pode ser observado na Figura 1.

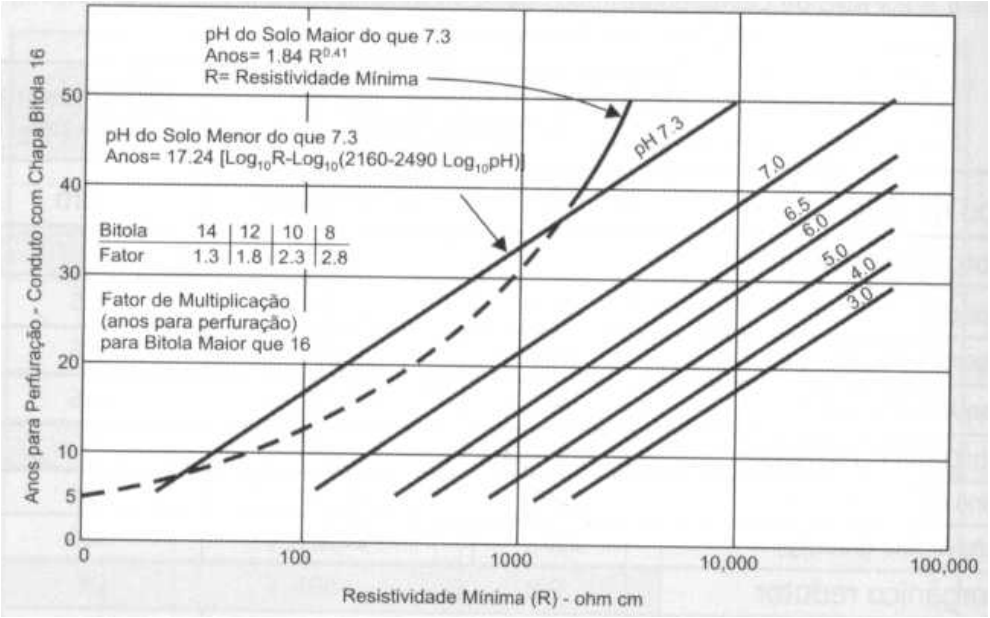

Figura 1: Tempo de perfuração de dutos de aço galvanizado em contato com o solo[07].

Em trabalho prévio foi apresentado um critério baseado em medições de pH e potencial de corrosão obtidos em extratos aquosos de solos e perdas de massa no solo em sua capacidade de retenção de água. Esta definição se baseou no fato de que a reação catódica de redução do hidrogênio está otimizada no extrato aquoso e a perda de massa no solo representa a condição mais agressiva quando este se encontra em sua capacidade máxima de retenção de umidade[2].

A obtenção de extratos aquosos e de amostras em capacidade de retenção de água são procedimentos executados em laboratório. Em função disso, apresenta-se resultados em amostras de solos saturados com água, que podem ser obtidas em campo.

Como apresentado anteriormente, tal critério poderia ser aplicado a solos com alta resistividade mínima e baixo pH.

Para as amostras de baixa resistividade mínima, a proposta seria aplicar o critério da resistividade. Pelos dados apresentados no trabalho anterior[2] pode-se verificar uma relação entre a resistividade na capacidade de retenção de água e a resistividade mínima, como pode ser visto na Figura 2.

A capacidade de retenção de água representa a umidade que o solo terá, na sua maior parte do tempo, pois ela está relacionada com a penetração de água no solo pelo efeito de capilaridade. Assim a resistividade nessa porcentagem é a resistividade mais representativa do solo.

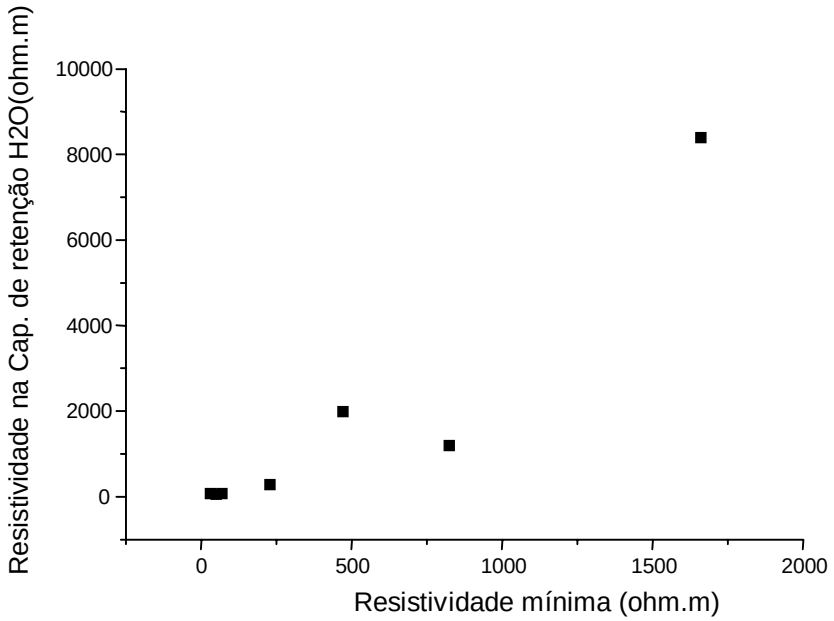

Figura 5: Relação entre resistividade na capacidade de retenção de água e resistividade mínima.

Metodologia

De forma a indicar uma metodologia a ser aplicada em campo para avaliação da corrosividade de uma amostra de um solo, foram realizadas medidas em laboratório em seis amostras de solos coletadas a 1,5m de profundidade e com diferentes características físicas.

As amostras de solo foram secas em estufa de laboratório a 50ºC durante 12 horas e peneiradas em uma peneira de 2,00mm de abertura (Mesh Tyler nº10).
Após saturação com água, as seguintes medidas foram realizadas:
Resistividade em caixa padrão (*soil box*), através de medidor de resistividade marca SMARTEC MI2124.
Condutividade, em condutivímetro digital marca Quimis Q-405M
pH, através de medidor da Quimis Q400H.
Potencial de corrosão, através de eletrodo de calomelano saturado, com valores convertidos para eletrodo de cobre/sulfato de cobre.
Perda de massa: corpos-de-prova de aço-carbono foram mantidos em recipientes fechados, expostos às amostras de solo saturadas com água. As perdas de massa foram obtidas em balança analítica com precisão de 0,1mg, após período de 2 meses. Os procedimentos de limpeza dos corpos-de-prova seguiram a Norma ASTM G1[(3)] sendo todos os ensaios realizados em triplicata. Em cada caso foi realizada uma curva de decapagem para avaliação do tempo necessário de imersão em solução de Clark para total remoção dos óxidos gerados sobre os corpos-de-prova. A seguir, os valores de perda de massa foram transformados em taxa de corrosão, segundo a expressão:
TC (mm/ano) = 87.600 x Δm (g) / A (cm^2) x ρ (g/cm^3) x t (h).

Resultados

A Figura 21 apresenta a evolução do pH ao longo dos quase 60 dias de ensaio. Observa-se que os solos estudados têm diferentes valores de pH, variando entre 3,13 e 8,0 ao início dos ensaios e entre 4,02 e 7,27 ao final. Em alguns desses solos há uma maior variação de pH ao longo do tempo.

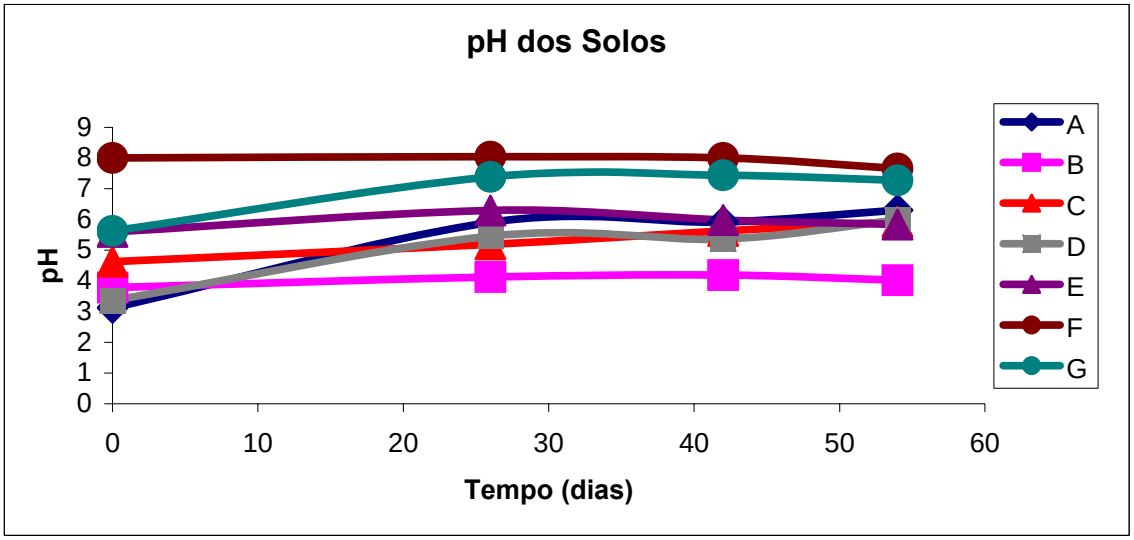

Figura 2 – Variação do pH com o tempo.

A Figura 3 apresenta a variação da resistividade dos solos durante os ensaios. Estas medidas foram realizadas através de condutivímetro, visto as soluções estarem saturadas com água. Pode-se observar que a maior resistividade encontrada foi no solo D, o qual apresentou grande variação nos valores encontrados durante todo o período em que o ensaio foi realizado.

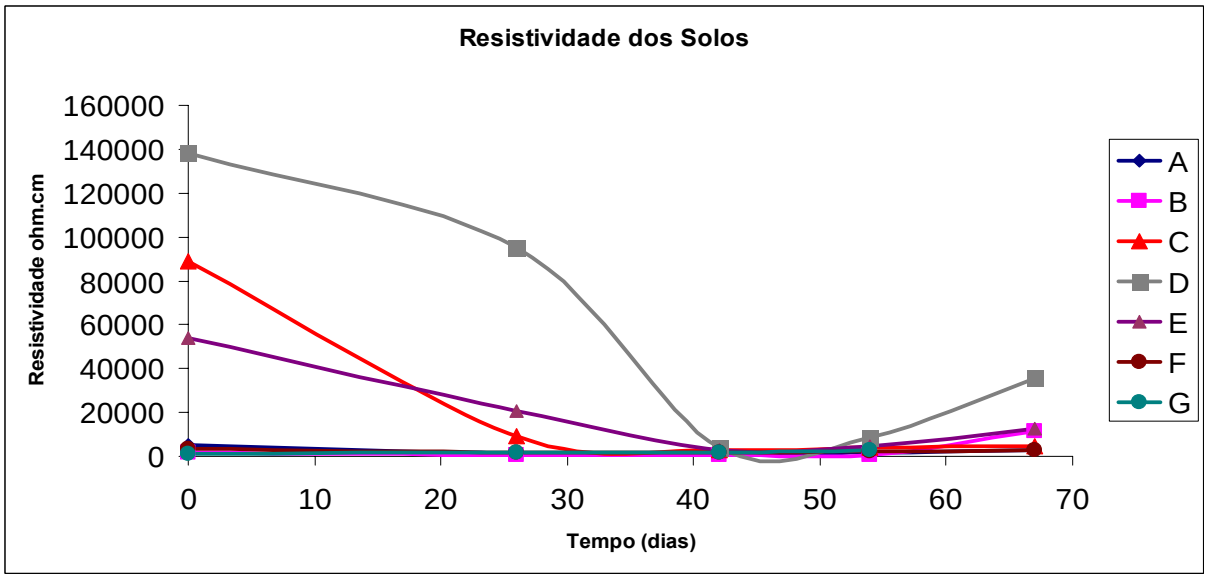

Figura 3 – Variação da resistividade com o tempo de ensaio.

De acordo com a Figura 4 é possível observar que a amostra do solo D apresenta um potencial de corrosão mais negativo que, de certa forma, difere da maioria dos solos estudados. Neste

caso o baixo potencial (potencial mais negativo) de corrosão no solo D é revertido em uma taxa de corrosão mais elevada em comparação com os outros perfis de solo igualmente analisados.

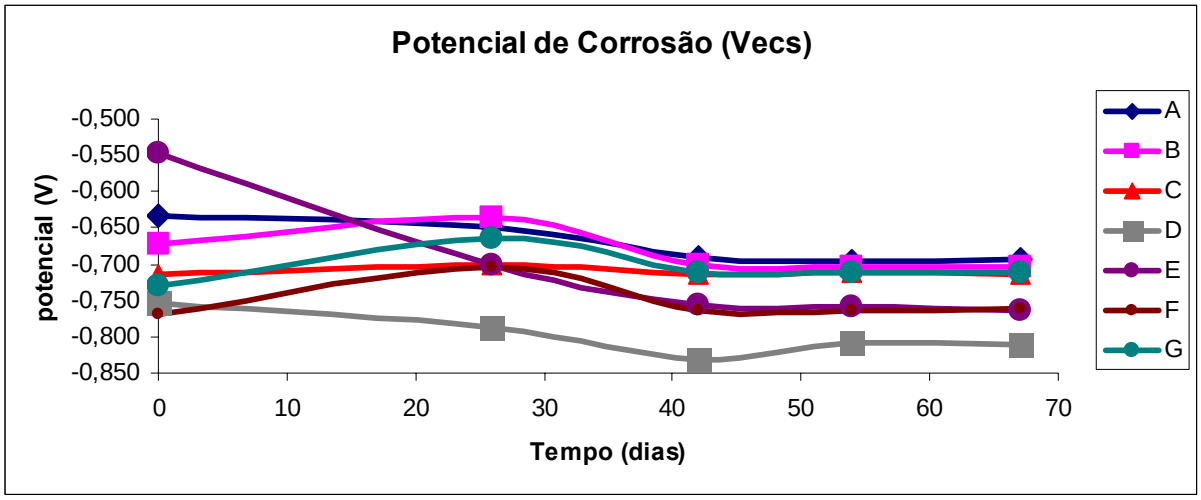

Figura 4 – Acompanhamento do Potencial de Corrosão

Ensaios realizados em extratos aquosos em condições aeradas[4-6] e desaeradas[6] mostram que há uma queda de potencial de 50 a 250mV no sentido catódico ou valores mais negativos, quando se trabalha com extrato aquoso desaerado. Isto mostra que em solução contendo menos oxigênio o potencial de corrosão é mais negativo. No caso da amostra D, a pequena quantidade de oxigênio chegando na interface metal/solo pode estar relacionada com a existência de um filme de óxido como um dos produtos da grande oxidação observada pela taxa de corrosão nessa amostra.

Os valores dos parâmetros medidos estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Medidas realizadas no solo desde o inicio até dois meses de ensaios

SOLO	inicial			1 mês			2 meses		
	resist. (Ω.m)	Ecorr ($V_{cu}/CuSO_4$)	pH	resist. (Ω.m)	Ecorr ($V_{cu}/CuSO_4$)	pH	resist. (Ω.m)	Ecorr ($V_{cu}/CuSO_4$)	pH
A	52,9	-0,709	3,13	11,9	-0,727	5,91	28,6	-0,768	6,30
B	15,9	-0,749	3,78	7,6	-0,712	4,12	12,7	-0,779	4,02
C	890,5	-0,791	4,63	91,4	-0,778	5,19	52,0	-0,790	5,93
D	1381,2	-0,753	3,36	949,7	-0,865	5,46	48,1	-0,908	5,98
E	537,6	-0,625	5,59	207,9	-0,778	6,29	19,7	-0,833	5,83
F	33,0	-0,846	8,00	18,4	-0,782	8,04	32,7	-0,840	7,66
G	49,0	-0,807	5,62	12,3	-0,741	7,39	27,5	-0,788	7,27

Tabela 2 – Medidas realizadas nas amostras de solos.

Solo saturado com água - estágio inicial					
Amostra	**pH**	**E corr ($mV_{Cu/CuSO4}$)**	**E corr (mV_{enh})**	**$E_{H2/H+}$ (mV_{enh})**	**Sobretensão de hidrogênio η_{H2}**
A	3,13	-709	-391	-185	-206
B	3,78	-749	-431	-223	-208
C	4,63	-791	-473	-273	-200
D	3,36	-753	-435	-198	-237
E	5,59	-625	-307	-330	23
F	8,00	-846	-528	-472	-56
G	5,62	-807	-489	-332	-157

Tabela 3 – Medidas realizadas nas amostras de solos após ensaios.

Amostra	Após 2 meses de ensaio			
	Resistiv. (Ω.m) condutuvimetro	Resistiv. (Ω.m) Soil box	pH	TC (μm/ano)
A	28,6	30,0	6,30	94
B	12,7	11,7	4,02	175
C	52,0	47,0	5,93	111
D	48,1	> 20,0	5,98	186
E	19,7	> 20,0	5,83	76
F	32,7	30,0	7,66	115
G	27,5	26,0	7,27	164

Na Tabela 1 pode ser observado uma diminuição da resistividade mínima com o tempo em solos saturados com água. É interessante assinalar que os valores de resistividade mínima estão abaixo de 50 Ω.m após dois meses de saturação. Este valor é considerado um valor muito baixo, de tal forma que, solos com esse valor podem ser classificados de solos agressivos[(7)]. Esta baixa resistividade pode estar associada com o poder de extração de íons (cloretos e sulfatos) que a água provoca quando em contato com o solo durante muito tempo.

Na Tabela 1 pode ser observado que, na maioria dos casos, há aumento do pH com o tempo em solos saturados com água. O fato do pH estar aumentando com o tempo pode estar relacionado com uma diminuição dos íons hidrogênio, em conseqüência da realização da reação catódica de redução do hidrogênio.

Sob o ponto de vista qualitativo o solo B (pH próximo de 4 e resistividade mínima baixa, próxima de 15 Ω.m) é o mais agressivo e o solo E (pH próximo a 6 e resistividade mínima com grande variação desde 500 até 20 Ω.m) é o menos agressivo.
Na Tabela 1 pode ser observado uma evolução do potencial de corrosão a valores mais negativos com o passar do tempo em solos saturados com água. A evolução do potencial de corrosão a valores mais negativos pode estar relacionado, ora com a diminuição de hidrogênio

reacional, ora com a diminuição de oxigênio reacional que estão chegando na interface metal/solo.

Das Tabelas 1 e 2, observa-se que, para os solos E, F e G, o pH é elevado (próximo de 6) e a variação desse pH ao longo do tempo foi pequena. Neste caso, pode-se desprezar o efeito da reação catódica de redução do hidrogênio e então focar a análise apenas na resistividade como sendo a responsável para o deslocamento do potencial de corrosão. Assim para grande variação da resistividade (amostras C, D e E), há uma grande variação do potencial de corrosão devido a existência de oxigênio reacional chegando na interface metal/solo, de modo que, com o passar do tempo a chegada do oxigênio nessa interface é cada vez menor. Por outro lado, quando a variação da resistividade é pequena (amostras F e G), há uma pequena variação do potencial de corrosão devido a pequena existência de oxigênio chegando na superfície, uma vez que, nesse caso existe a formação de um filme de óxido prévio como subproduto da grande oxidação do metal provocado pela grande agressividade do meio já que esses solos são de baixa resistividade desde o início. No caso da amostra A essa análise não pode ser feita de forma isolada, pois há uma grande variação do pH, o qual também está relacionado com o potencial de corrosão. Finalmente no caso da amostra B, a análise individual não pode ser feita, nem pela resistividade, nem pelo pH, pois tanto o pH quanto a resistividade exercem um efeito muito grande sobre o deslocamento potencial de corrosão.

A Tabela 3 mostra que os dados de resistividade mínima de solo obtidos pelo condutivímetro foram similares aos dados de resistividade mínima de solo obtidos pelo método de laboratório (*soil box*). Isto mostra que, no campo, é possível obter a resistividade mínima através de um condutivímetro, realizando a medida após saturação do solo com água.

O critério de sobretensão de hidrogênio pode ser aplicado utilizando os valores iniciais de potencial de corrosão e de pH, pois estes serão os que irão refletir uma situação mais real de campo, uma vez que, ao chegar no campo o funcionário irá saturar o solo com água introduzir o eletrodo de vidro e/ou a semi-célula de cobre sulfato de cobre saturado durante, no máximo, 5 minutos para estabilização das medidas.

Antes de aplicar o critério da sobretensão do hidrogênio, deve-se certificar que a resistividade mínima é alta (acima de 120 Ω.m) e então a reação catódica de redução do oxigênio pode ser desprezível. No caso em estudo, as amostras C, D e D se enquadram nesse critério. Ao analisar as amostras C, D e E, observa-se que a amostra E pode ser classificada como um solo não agressivo (η_{H2}>0), e as amostra D e C pode ser classificada como solos agressivos (-237mV e –200mV respectivamente), já que neste caso a η_{H2} é mais negativa que –150mV.

É importante observar que a sobretensão do oxigênio varia com o passar do tempo. No caso da amostra E (solo não agressivo), a sobretensão evolui para valores mais negativos e portanto o solo ficou mais agressivo, porém mesmo após um longo tempo de ensaio a sobretensão não evolui muito, permanecendo pouco negativo e podendo ser classificado como solo pouco agressivo. A amostra D (solo agressivo) apresentou uma pequena variação e continua sendo classificada como solo agressivo. Finalmente na amostra C (solo agressivo) a sobretensão de hidrogênio evoluiu a valores mais positivos e esta amostra saiu de um estado agressivo e entrou em uma região pouco agressiva, talvez devido a influência da resistividade sobre o pH, na medida em que se passava o tempo.

Quando a resistividade no ponto de retenção de água estiver acima de 120 Ω.m, deve-se obter o valor da sobretensão de hidrogênio e classificar o solo de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 – Critério proposto para avaliação da corrosividade de solos, com base na sobretensão de hidrogênio [2].

η_{H2} (mV)	Corrosividade do solo
> 0	Proteção quase permanente
0 a -150	Pouco/médio agressivo
< -150	Agressivo

Para as amostras de baixa resistividade mínima, a proposta seria aplicar o critério da resistividade.
Quando a resistividade no ponto de retenção de água estiver abaixo de 120 Ω.m, deve-se classificar o solo de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 – Critério proposto para avaliação da corrosividade de solos, com base na resistividade no ponto de retenção de água.

ρ (Ω.m)	Corrosividade do solo
> 1000	Proteção quase permanente
120 a 1000	Pouco agressivo
< 120	Agressivo

Com os valores de resistividade mínima e de pH, pode-se entrar no ABACO[01] (feito pela ABS Americana, a partir de levantamento executado pelo Departamento de Transporte do Estado da California, baseado em anos de convívio com dutos de aço galvanizado) e estimar o tempo de perfuração de dutos contendo de 6 a 10 mm de espessura (vide Figura 1).

Conclusões

A saturação do solo com água pode ser realizada em campo. Com o uso de um condutivímetro é possível obter a resistividade mínima do solo saturado com água, além de obter o pH e o potencial de corrosão através de uma semi-célula de cobre/sulfato de cobre saturado.

Os valores de resistividade mínima do solo saturado com água medidos com condutivímetro, em campo, correspondem às medidas de resistividade realizadas em caixa padrão (*soil box*).

Quando a resistividade é alta (acima de 120 Ω.m) a agressividade do solo pode ser estimada pelo **critério da sobretensão do hidrogênio**.

Quando a resistividade é baixa (abaixo de 120 Ω.m) a agressividade do solo pode ser estimada pelo critério da **resistividade no ponto de retenção de água.**

Referências bibliográficas

(1) SERRA E. Torres – Corrosão e Proteção Anticorrosiva dos Metais no Solo – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL – Rio de Janeiro, 2006, p134.

(2) Simone L.D.C.Brasil[1], Juliana V.D.Oliveira[2], José Maurílio da Silva[3] – Estudo de Características Físico-Químicas e Eletroquímicas de Solos, Conferência Inetrnacional de Equipamentos – 9ª COTEQ 2007), Salvador – BA, junho 2007.
(3) ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaningand Evaluation Corrosion Test Specimens, 2003, ASTM – American Society for Testing and Materials.
(4) Oliveira J.R. – Aplicação de Métodos Eletroquímicos para Determinação da Corrosividade do solo – Tese de mestrado submetida ao corpo docente da Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
(5) Loureiro A.M.Vasconcelos – Estudo da Corrosão de Dutos Enterrados em Solos Contaminados por Substâncias Químicas - Tese de mestrado submetida ao corpo docente da Coordenação dos Programas de Pós-Graduação da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
(6) Bueno A.H.S. – Avaliação Integrada de Mecanismos de Falhas por Corrosão em Dutos – Tese de doutorado submetida ao corpo docente da Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
(7) Trabanelli, G., Zucchi, F., Arpaia, M., “Methods of Determination of Soil Corrosiveness With Respect to Metallic Structures”, In: Chinica Pura ed Applicata, v. III, Sezione V, n. 4, pp. 43-59, 1972.