

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influência da condutividade do solo na resposta do eletrodo de referência permanente com cupom

Telma Regina Villela¹, Vânia Mori², Hosam Abdel-Rehim³, Maurício Guerrante⁴, João Hipólito Oliver⁵

Abstract

This work defined a type of medium that has low resistivity and constant during the electrochemical measurements conducted with permanent reference electrodes Cu/CuSO₄ and Zn/ZnSO₄ with coupon attached for monitoring the cathode protection of buried pipes. Several soil resistivities of 1.34 kΩ.cm and 0.13 kΩ.cm were used to select the most appropriate. Soil with 0.13 kΩ.cm resistivity remained constant during the electrochemical measurements. This soil requires the presence of calcium sulfate as a buffer for conductivity with a solubility of 2g/l a 20°C. This conductivity allows the coupon to receive sufficient protection current to respond immediately.

Resumo

Neste trabalho foi definido um tipo de meio que apresenta resistividade baixa e constante durante as medidas eletroquímicas conduzidas com eletrodos de referência permanentes de Cu/CuSO₄ e Zn/ZnSO₄, tendo cupom acoplado para monitoramento da proteção catódica de dutos enterrados. Vários solos de resistividades entre 1,34 kΩ.cm e 0,13 kΩ.cm foram utilizados para selecionar o meio mais adequado. O solo com $\rho = 0,13$ kΩ.cm manteve a resistividade constante durante as medidas eletroquímicas. Este solo requer a presença de sulfato de cálcio como tampão de condutividade tendo solubilidade de 2g/l a 20°C. Esta condutividade permite que o cupom receba corrente de proteção suficiente para responder de imediato.

Palavras-chave: eletrodos de referência, cupom, resistividade do solo.

¹D.Sc.-Engenharia Química - Instituto Nacional de Tecnologia

²D.Sc.-Química - Instituto Nacional de Tecnologia

³PhD-Químico - Instituto Nacional de Tecnologia

⁴-Químico - CENPES/PETROBRAS

⁵-Engenheiro Elétrico - TRANSPETRO

Introdução

O objetivo deste trabalho foi o de definir um tipo de solo que apresentasse resistividade baixa e constante de forma a não interferir nas medidas eletroquímicas utilizando eletrodos de referência permanente de Cu/CuSO₄ e Zn/ZnSO₄ com cupom acoplado.

Para isso, foram preparados vários tipos de solos. Dentre eles, areia (padrão ABNT) com água destilada e resistividade variável, pela adição de caulim e saibro, entre 1,34 kΩ.cm a 6,0 kΩ.cm e areia com adição de caulim, saibro, gesso e água potável com resistividade de 0,13 kΩ.cm.

As medidas foram realizadas em dois valores de impedância 10 MΩ e > 10 G Ω, para calcular a queda ôhmica. As medidas de resistência mostraram que somente o solo com $\rho = 0,13 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ manteve a resistividade constante durante as medidas eletroquímicas. Os demais apresentaram resistividade variável com erro de queda ôhmica (IRdrop) de aproximadamente 100 mV e 120 mV para os eletrodos de referência de Cu/CuSO₄ e Zn/ZnSO₄ respectivamente.

Como o cupom precisa de corrente iônica para simular a estrutura foi verificado que nos solos de alta resistividade essa condição não é atingida tendo-se obtidos desvios de potenciais de até 200 mV. Nos solos com resistividade média o desvio da medida de potencial do cupom foi da ordem de 100 mV.

Já no solo misto de areia, saibro, caulim e gesso, que fornece íons Ca²⁺ e SO₄²⁻ em modo tampão (solubilidade de 2g/l a 20°C), o cupom respondeu de imediato, pois recebeu corrente de proteção e representou adequadamente a estrutura. Desta forma, conclui-se que esse tipo de solo é o mais adequado para a realização de medidas eletroquímicas, sendo que nessas condições o cupom representa a estrutura do duto de imediato.

Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

Revisão bibliográfica

Solos, de uma maneira genérica, são constituídos de uma mistura de materiais inertes, sais, água e matéria orgânica. As suas características em um determinado local estão relacionadas com (1):

- a) as características físicas e mineralógicas do material de origem;
- b) o clima sob o qual ocorreu a acumulação e o desenvolvimento;
- c) as condições de vida animal e vegetal;
- d) a topografia;
- e) o tempo de desenvolvimento do solo.

A classificação dos solos de acordo com as suas características é fundamentada preferencialmente nas propriedades físico-químicas, em vez da sua origem geológica ou localização geográfica, embora essas propriedades possam ser influenciadas tanto pela origem como pela localização. (1)

Nas paredes de uma escavação é possível observar a existência de camadas de solo bem definidas, denominadas horizontes, de espessura variável e com diferentes propriedades tais como: cor, textura e estrutura. A soma dos horizontes denomina-se perfil do solo. (1)

A textura de um horizonte está relacionada com as quantidades relativas de argila, silte e areia, sendo determinada pelas percentagens das partículas pertencentes a vários grupos de tamanho. (1)

A cor de um solo é capaz de fornecer indicações com relação ao grau de aeração e à presença de matéria orgânica proveniente da decomposição de vegetais. O ferro nos seus diversos graus de oxidação é responsável pela cor de muitos solos. Nos solos aerados, os compostos de ferro são oxidados ao estado férrico conferindo aos mesmos uma coloração vermelha, marrom ou amarelada. Os solos compactos com baixa aeração são, geralmente, cinzas indicando a presença de formas reduzidas de ferro. O acúmulo de matéria orgânica em regiões úmidas confere ao solo uma coloração escura. (1)

Nos solos existe grande quantidade de elementos químicos, sendo que a maioria se apresenta sob a forma de compostos dificilmente solúveis nas condições ambientais, não participando, portanto, do processo de corrosão. Dentre estes compostos inertes encontram-se as combinações do oxigênio com o silício, o alumínio e o ferro. (1)

A análise química dos solos está limitada, nos estudos de corrosão, à determinação dos constituintes que são solúveis em água nas condições normais. Os elementos normalmente determinados são os formadores de bases Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e os formadores de ácidos $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{HCO}_3)^-$, Cl^- , $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$. (1)

A natureza e a quantidade de sais, juntamente com o teor de água (umidade) no solo, determinam a sua capacidade de conduzir a corrente elétrica. Os solos de baixa resistividade elétrica correspondem, portanto àqueles com resíduos de vegetação e matéria orgânica, e situados em locais que permitam o acúmulo de sais, tais como vales e ao longo dos rios. Os solos de alta resistividade elétrica são, por sua vez, característicos das regiões áridas e isentas de vegetação, das regiões rochosas ou dos locais elevados. (1)

A medida de resistividade elétrica do solo indica a capacidade de permitir o transporte de corrente elétrica. Quanto maior for esta capacidade de transporte de corrente elétrica maior será a possibilidade do solo ser considerado agressivo. Trata-se, portanto, de um parâmetro importante na avaliação da agressividade do solo a partir das suas propriedades específicas. Em campo, o método mais utilizado para determinação do perfil de resistividade do solo é o denominado de quatro pontos ou método de Werner (1). Entretanto, este método não foi utilizado no presente trabalho por determinar a corrente alternada (AC) e o intuito do presente trabalho foi medir a corrente contínua (DC) nas medidas de resistividade.

A resistividade do eletrólito (solo) é o fator primordial para a indicação da sua corrosividade e, portanto, para a determinação da densidade de corrente a ser utilizada na proteção da estrutura. É necessário que se faça um levantamento geral da resistividade de solo na área onde se situa a estrutura, estabelecendo-se um perfil de resistividade (2).

Na proteção catódica por corrente impressa, o processo do fluxo de corrente origina-se da força eletromotriz (f.m.e.) de uma fonte geradora de corrente elétrica contínua, sendo largamente utilizados na prática retificadores que, alimentados com corrente alternada, fornecem a corrente elétrica contínua necessária à proteção da estrutura metálica (3).

Para a dispersão desta corrente elétrica no eletrólito são utilizados anodos especiais, inertes, com características e aplicações que dependem do eletrólito onde são utilizados (3).

A grande vantagem do método por corrente impressa consiste no fato da fonte geradora (retificadora de corrente) poder ter a potência e a tensão de saída de que se necessita, em função da resistividade elétrica do eletrólito no solo, o que leva a concluir que esse método se aplica à proteção da estrutura em contato com eletrólito de baixa (3.000 a 10.000 Ω cm), média (10.000 a 50.000 Ω cm), alta (50.000 a 100.0000 Ω cm) e altíssima (acima de 100.0000 Ω cm) resistividade elétrica (3).

Quando anodos inertes são enterrados no solo há necessidade, na maioria das vezes, de envolvê-los com um enchimento condutor de coque metalúrgico com resistividade máxima de $100 \Omega \text{ cm}$, com a finalidade de diminuir a resistência de aterramento, facilitando a passagem de corrente elétrica do anodo para o solo e de também diminuir o desgaste do anodo, uma vez que com o enchimento condutor bem compactado a maior parte da corrente é descarregada diretamente do coque metalúrgico para o solo (3).

Resultados e Discussão

Os resultados apresentados neste trabalho mostram o comportamento das medidas de queda ôhmica (IRdrop) em eletrodos de referência permanentes com cupom de Cu/CuSO_4 e $\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{SO}_4$. Para isso, foram testados vários tipos de solo, desde areia (padrão ABNT) com água destilada de resistividade altíssima até mistura de areia, caulim, saibro e gesso que apresentou uma baixa resistividade. As medidas foram realizadas com impedância de $10 \text{ M}\Omega$ e $> 10 \text{ G}\Omega$ em corrente elétrica contínua.

A tabela 1 mostra os resultados das resistividades dos solos. Essas medidas foram realizadas com dois eletrodos de Zn metálico, de raio 1,95cm a uma distância de 7 cm entre eles.

tabela 1

No intuito de avaliar a agressividade do solo preparado com Areia + Caulim + Saibro + Gesso + Água potável, foi determinada a resistividade pelo método de quatro pontos e corrente AC. A resistividade medida foi de $0,64 \text{ k}\Omega.\text{cm}$ o que de acordo com (1) classificaria o solo como agressivo, no entanto considerando o teor de sais dissolvidos de 0,2 meq este mesmo meio poderia ser considerado como não agressivo.

Para os ensaios de IRdrop foram utilizados dois eletrodos de referência permanentes com cupom, um de Cu/CuSO_4 e outro de $\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{SO}_4$. Em solo de altíssima resistividade, o cupom necessita de corrente iônica para simular a estrutura, nesses solos o cupom não apresenta uma boa resposta com desvio de 200 mV, enquanto o eletrodo de referência responde com instabilidade e erro na faixa de 100 mV. No presente estudo a estrutura foi representada por uma barra de zinco metálico.

No solo de Areia + Caulim + Saibro + Água potável o cupom apresentou valores de potenciais não confiáveis, isto é valores que não refletiam o potencial da barra. As medidas do eletrodo de referência em $10 \text{ M}\Omega$ e $> 10 \text{ G}\Omega$ forneceram uma diferença de aproximadamente 5 mV na leitura da queda ôhmica verdadeira, no cupom a diferença entre as medidas nestas impedâncias foi menor, de aproximadamente 1 mV.

Enquanto, no solo misto de areia + saibro+caulim+ gesso, tamponado devido à presença dos íons de baixa mobilidade Ca^{2+} e SO_4^{2-} , cerca de 2g/l a 20°C , o cupom respondeu imediatamente, uma vez que recebeu corrente de proteção podendo assim representar a estrutura.

A fim de verificar a resposta do eletrodo de referência, do cupom e calcular a IRdrop em função apenas da variação da resistividade do meio, excluindo as demais interferências, foram realizadas medidas de potencial dos eletrodos de referência permanentes de Cu/CuSO_4 e $\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{SO}_4$ e seus respectivos cupons, em solos com resistividades de $0,64$ à $0,14 \text{ k}\Omega.\text{cm}$. As diferentes resistências em um mesmo tipo de solo foram induzidas pela variação da distância entre o eletrodo de referência e a barra de zinco.

Esses resultados são apresentados nas tabelas 2 e 3, onde o valor de E_0^* corresponde ao valor de potencial do eletrodo de referência, para o solo com IRdrop nula, ou seja o com resistividade de $0,16 \text{ k}\Omega.\text{cm}$; E_0 potencial do eletrodo de referência com impedância de

entrada de 10 M e 10 G; E_{Cupom} potencial do cupom; R resistividade do solo preparado vezes distância.

tabela 2

tabela 3

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que em solo seco, onde a resistência é muito alta, a atuação do cupom é prejudicada. Sendo assim, não é recomendada a utilização de cupom para medidas automáticas em solo seco. Cabe ressaltar que a resistividade elétrica do solo, em um determinado local, varia com o tempo, por exemplo, época seca e época chuvosa, em vista da capacidade de retenção da água pelo solo. A atividade humana também é capaz de alterar a resistividade do solo em consequência da eventual presença de compostos lançados ao solo (esgoto, fertilizantes, rejeitos químicos, etc). Para efetuar as medidas eletroquímicas dos eletrodos permanentes e cupons instalados em campo, o ideal é fazer uma irrigação localizada, limitada a área da medida, sem carrear rejeitos da superfície.

Conclusões

Os resultados evidenciaram que para a instalação dos eletrodos no campo, a inclusão de gesso ao solo e a irrigação localizada, ajudam na retenção de água e tornam as medidas eletroquímicas estáveis e precisas. O cupom nestas condições representa a estrutura de imediato.

Referências bibliográficas

- 1- SERRA, E. T. **Corrosão e Proteção Anticorrosiva dos Metais no Solo**. Rio de Janeiro:CEPEL, 2006. p.85 – 90.
- 2- DUTRA, A.C.; NUNES, L.P. **Proteção Catódica** - Técnica de combate à corrosão. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1999. p.79.
- 3- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1987. p.392.

Medidas de Resistividades Eléctricas dos Solos			
Solos	Sigla	Resistência (k Ω)	Resistividade (k Ω .cm)
Areia + Água destilada	AAd	0,79	1,34
Areia + Caulim + Saibro + Água potável	ACSAp	0,40	0,16
Areia + Caulim + Saibro + Gesso + Água potável	ACSGAp	0,32	0,13

Tabela 1: Resultados da resistividade dos solos testados.

Cobre/Sulfato de Cobre							
Solos	$E_{Zn^0/10M\Omega}$ (mV)	$E_{Zn^0/10G\Omega}$ (mV)	E_{Cupom} (mV)	R (k Ω)	IRDrop (mV)	$E_0-E_{Zn^0/10M\Omega}$ (mV)	$E_0-E_{Cupom/10M\Omega}$ (mV)
ACSAp	1019,00	1029,00	900,00	65,00	10,00	97,15	226,15
ACSAp	1072,40	1074,71	1007,90	32,50	2,31	51,44	118,25
ACSAp	1104,77	1106,50	1049,70	16,00	1,73	19,65	76,45
ACSAp	1084,20	1085,35	1077,68	6,40	1,15	40,80	48,47
ACSAp	1094,44	1094,87	1092,58	3,20	0,43	31,28	33,57
ACSGAp	1126,15	1126,15	1122,17	1,60	0,00	0,00	3,98
ACSGAp	1124,72	1129,87	1128,12	1,40	5,15	-3,72	-1,97

Tabela 2: Resultados das respostas do eletrodo de referência permanente Cu/CuSO₄ e cupom em solos com diferentes resistências.

Zinco/Sulfato de Zinco							
Solos	$E_{Zn^0/10M\Omega}$ (mV)	$E_{Zn^0/10G\Omega}$ (mV)	E_{Cupom} (mV)	R (k Ω)	IRDrop (mV)	$E_0-E_{Zn^0/10M\Omega}$ (mV)	$E_0-E_{Cupom/10M\Omega}$ (mV)
ACSAp	-106,42	-99,80	-206,60	65,00	6,62	121,22	228,02
ACSAp	-33,30	-31,71	-104,40	32,50	1,59	53,13	125,82
ACSAp	1,23	2,39	-59,84	16,00	1,16	19,03	81,26
ACSAp	-13,05	-12,93	-31,80	6,40	0,12	34,35	53,22
ACSAp	-8,44	-8,75	-10,16	3,20	-0,31	30,17	31,58
ACSGAp	21,41	21,42	17,58	1,60	0,01	0,00	3,84
ACSGAp	22,65	26,33	26,71	1,40	3,68	-4,91	-5,29

Tabela 3: Resultados das respostas do eletrodo de referência permanente Zn/Zn₂SO₄ e cupom em solos com diferentes resistências.