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).

Mitigação da corrosão de estruturas enterradas por modificação do solo

Catalina Córdoba[1], Mario A. Mejía[2], Jorge A. Calderón[3], Félix Echeverría[4], Marcela Morales[5]

Abstract

In this work, the laboratory evaluation of three anticorrosive procedures for buried structures by soil modification with cementing materials, taking as reference soil without modification. Among the wide variety of soil was chosen, for this work, high plasticity slime which corresponds to a typical corrosive soil. The slime soil was modified with lime, ash and Portland cement in percentages of 5 and 10 % (w/w) of soil. Carbon steel samples were buried and the corrosion of the samples was assessed during 60 days by the electrochemical impedance spectroscopy technique (EIS). In addition, the pH of the soil was monitored in order to establish chemical variation of the soil produced by the cement agent. At the end of the evaluation, the samples were removed and a visual test was done to them to see their deterioration. According to the results obtained can be concluded that the amendment of soil with 5% cement or ash reduces the corrosion of the soil, however the lime does not present significant improvements in the mitigation of corrosion. Likewise, the addition of a percentage greater than 5% of cement or ash presents no additional contributions to reduction of soil corrosivity.

Resumo

Neste trabalho se apresenta a avaliação de três procedimentos de mitigação da corrosão de estruturas enterradas, através da alteração do solo com materiais calcários, com referência ao solo sem modificação. Entre uma grande variedade de solos foi escolhida para este trabalho solo de alta plasticidade, que geralmente corresponde a um solo corrosivo. O solo foi alterado com cal, cimento e cinzas com quantidades de 5% e 10% (w / w) do solo. Nos solos modificados e sem modificar foram enterradas amostras de aço carbono e a corrosão destas amostras foi avaliada durante 60 dias usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Também foi monitorado o pH do solo ao longo do tempo a fim de

[1] Engenheira de Materiais – Universidade de Antioquia
[2] Estudante de Engenharia de Materiais – Universidade de Antioquia
[3] D. Sc, Engenheira Metalúrgica e de Materiais – Universidade de Antioquia
[4] Ph. D, Corrosão – Universidade de Antioquia
[5] Mestre, Engenharia Civil – Universidade de Medellín

determinar variações químicas dos solos devido a interações com o agente calcário. No final da avaliação, as amostras de aço foram retiradas e conduzidas a uma inspeção visual. De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que a alteração do solo com 5 % de cimento ou de cinza diminui a corrosão do solo, entretanto a cal não apresenta melhoras significativas em quanto à mitigação da corrosão. Assim mesmo, a adição de uma porcentagem maior ao 5% de cimento ou cinza não apresenta contribuições adicionais a diminuição da corrosividade do solo.

Palavras-chave: Corrosividade do solo, Impedância eletroquímica, Modificação do solo, Técnicas eletroquímicas, Cimento – Cinza – Cal.

Introdução

O estudo do solo como meio corrosivo é importante, considerando o elevado número de estruturas enterradas e que sua deterioração pode representar problemas econômicos e ambientais ao longo dos anos. Segundo Trabanelli [1], o solo pode ser considerado como um sistema heterogêneo poroso com propriedades coloidais. O espaço entre as partículas do solo pode ser preenchido com água ou gás. Ferreira [2] menciona que, ao comparar o solo com outro meio como o ar ou a água do mar é difícil classificar a agressividade de devido à sua complexidade.

Uma área que tem se concentrado mais no estudo dos solos é a construção de estradas, devido à diversidade das condições geográficas e climáticas que podem influenciar as propriedades do solo e alterações na sua composição, fazendo com que os métodos de construção mudem dependendo da qualidade do solo. Isto para garantir um bom funcionamento e durabilidade da infra-estrutura suportada pelo solo [3].

Como uma solução para diminuir a heterogeneidade do solo que ocorre através do desenvolvimento de um trecho de estrada, a estabilização dele é uma alternativa muito satisfatória para atingir propriedades constantes ao longo do tempo [4]. Os materiais utilizados para a estabilização do solo e modificação são chamados materiais calcários, que podem ser: cimento, cal, cinzas ou uma mistura de algumas deles [5]. Estes materiais darão ao solo propriedades características como aumento da capacidade de carga [6], de resistência mecânica, permeabilidade, entre outros. Tudo isso devido a uma série de reações que podem ocorrer entre os materiais e o solo, que são determinadas por variáveis como temperatura, composição, umidade relativa e pH [7]. Embora estes procedimentos tenham sido muito eficazes para a estabilização do solo, seu uso tem sido limitado devido à falta de eficácia em longo prazo [5]. Em alguns casos, a adição de elementos de cimento contribui para promover a interação mais eficiente com o solo, conseguindo uma melhor homogeneização [8].

A maioria das pesquisas sobre o tema da correção do solo é voltada para a melhoria das propriedades mecânicas, mas não na avaliação desses sistemas como um método de prevenir a corrosão de estruturas metálicas enterradas expostas. Exemplos de ativos de infra-estrutura podem ser mencionados dutos de água, gás, petróleo e produtos petrolíferos, eletricidade ou os cabos de telefone que são distribuídos através de um tubo de metal, ancorando pontes e postes da linha de alimentação [9].

Geralmente, quando se trata de proteger estruturas enterradas no solo são utilizados materiais de alta resistência à corrosão, ou a aplicação de revestimentos de metal ou de estrutura orgânica, a fim de isolar a estrutura do solo [10]. Por tudo isto, se apresenta a necessidade de fazer este trabalho em escala de laboratório. Aqui, nós apresentamos os resultados obtidos em uma pesquisa, na qual foram avaliadas as propriedades anticorrosivas de solos modificados com cal, cinzas e cimento Portland em diferentes percentagens. A avaliação for feita mediante impedância eletroquímica, medições de pH e inspeção visual, a fim de estabelecer o sistema que oferece maior proteção contra problemas de corrosão.

Procedimento experimental

Neste trabalho foram utilizadas amostras de aço carbono A-36 de 10x20x0,3 cm de área com tratamento de superfície por jateamento grau metal branco (SP-3). Foi feito um contato elétrico de cobre nas amostras, isolando por aplicação de resina epóxi, para as medidas eletroquímicas. O solo utilizado foi solo de alta plasticidade, o que corresponde a solos agressivos para as estruturas metálicas enterradas [11]. Para obter resultados em um curto espaço de tempo o pH original do solo foi modificado a partir de um valor de 6,5 para um valor aproximado de 3,5 mediante adição de uma solução diluída de ácido clorídrico. Os íons cloreto são mais prejudiciais para as estruturas de aço, que têm a capacidade de destruir a camada protetora depositados na superfície do metal [12]. A quantidade de ácido adicionado foi feita tendo em conta os valores de concentração de cloreto no solo (% em peso) relatados na literatura para um solo altamente corrosivo [13].

A modificação do solo foi realizada utilizando uma mistura homogênea de pré-tratamento do solo (pH, conteúdo de íon Cl) com cada um dos materiais calcários, tais como cal, cimento e cinza a uma taxa de 5 e 10 % em peso de solo. Para esta modificação, foi usado um sistema de homogeneização mecânica, garantindo idêntico tamanho de partícula entre o solo e os materiais, pois caso contrário, seria introduzir diferenças na concentração de oxigênio, que aceleram os processos corrosivos. A suscetibilidade à corrosão das amostras enterradas no solo, com e sem a adição de material calcário, foi avaliada ao longo do tempo por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Medidas de EIS foram realizadas utilizando células de três eletrodos. Os eletrodos de trabalho foram as amostras de aço enterradas verticalmente no chão a uma profundidade de 5 cm, a fim de ter qualquer aeração diferencial. Como eletrodo de referência foi usado um eletrodo de cobre / sulfato de cobre. Foi usado como eletrodo auxiliar, malha de aço inoxidável 304L, que envolve ambos os lados da amostra e ligados uns aos outros para dar forma ao fluxo de corrente elétrica.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra que o pH do solo sem agente calcário permaneceu constante ao longo do tempo com um valor de 3,5. A adição de cinza a 5% e 10%, aumentaram o pH do solo a um valor cerca de 6, que o passar do tempo tem uma tendência a aumentar, atingindo um valor final de 7,5. Variações na porcentagem de cinzas não apresentaram alterações significativas no pH. Isto devido ao fato de que as cinzas contêm baixo teor de cal, pois não têm uma alta alcalinidade. A textura do solo não sofre alterações significativas, apenas muda de cor. A adição de cimento para 5% e 10%, aumentaram o pH do solo a um valor de 11 e 11,6 respectivamente. Como mostra o resultado, o pH do solo é praticamente o mesmo valor para duas percentagens. A textura do solo sofre alterações significativas com a adição de cimento,

que faz com que o solo aumente a sua resistência mecânica. A adição de cal em 5% e 10, aumentaram o pH do solo a um valor de 11,8 e 12,5, respectivamente. Com o passar do tempo diminui, coincidindo com os valores dos acréscimos de cimento. Similar ao cimento, a textura do solo sofre grandes mudanças na resistência mecânica.

O aumento do pH devido à adição de agentes de calcários poderia alterar a ferrugem formada, de acordo com o diagrama de Pourbaix [14]. Óxidos e oxihidróxidos de ferro podem se formar nesses valores de pH. Alguns destes compostos são de caráter protetor contra a corrosão, como é o FeO e outros óxidos formados no reforço de aço embutido no concreto.

Na Figura 2 se apresentam os diagramas de impedância das amostras de aço-carbono, após 1 e 60 dias de serem enterradas em solos com e sem adição de material calcário em uma taxa de 5% em peso relativo ao solo. Os diagramas apresentam a coexistência de várias constantes de tempo refletido no achatamento da impedância arcos devido à característica heterogeneidade do solo e da rápida formação de ferrugem. Nestes diagramas são observados desde o início da exposição ao menos três arcos, característicos de três processos eletrodo diferente. O primeiro arco capacitivo a alta freqüência é característico do processo de transferência de carga no metal em paralelo com o da dupla camada elétrica. O segundo arco capacitivo em freqüências intermediárias seria associado à formação de ferrugem, que em alguns casos consolidada-se com o aumento do tempo de exposição e o terceiro arco em baixas freqüências é associado com o processo de difusão das espécies através da ferrugem. Em geral, há poucas variações nos diagramas de impedância durante o período de teste, indicando que o processo de corrosão, não sofre alterações significativas durante a exposição no mesmo solo; o que varia de uma a outra medida é a impedância em baixa freqüência, que em alguns casos apresenta uma diminuição respeito ao valor inicial. O achatamento dos diagramas acima mencionados faz com que seja difícil simular os diagramas de impedância utilizando circuitos equivalentes e deste modo obter parâmetros característicos de processos de corrosão, como as capacitância das ferrugens e capacitâncias de dupla camada elétrica, a resistência da ferrugem, a resistência de transferência carga, etc. No entanto, é possível extrapolar os diagramas de impedância nos limites em altas e baixas freqüências, para obter os valores da resistência do solo e da resistência de polarização do aço, respectivamente [15]. Os valores da resistência do solo e da resistência de polarização foram usados para comparar o desempenho contra a corrosão do aço enterrado em diferentes solos alterados com material de calcário. Diagramas de impedância em solos com a adição de 10% de material calcário apresentam comportamento semelhante aqueles com adição de 5%. Os valores de resistência de polarização de aço em solos modificados com adição de cimento e cinzas são semelhantes e ligeiramente superiores aos valores de resistência de polarização do solo com a adição de cal e muito superiores a solo sem adição de material calcário (referência).

Por um lado, como mencionado anteriormente, este trabalho foi desenvolvido sob a suposição de que o aumentou do pH do solo, pela adição de materiais calcários, pode levar a condições onde a ferrugem protetora é gerada. Tendo em conta isto, os materiais que até agora validam esta hipótese são o cimento e a cal, os quais transferem ao solo uma elevada alcalinidade. Por outro lado, a cinza só aumenta o pH para valores próximos de 7 e, de acordo com o diagrama de Pourbaix [15] para este valor de pH, o ferro estaria em estado de corrosão; porém os valores de resistência à polarização das amostras expostas no solo modificado com cinza são semelhantes àqueles obtidos com o cimento e cal. Esta situação pode-se explicar tendo em conta que as partículas de cinzas são muito pequenas e de forma esférica, podem se localizar

em espaços vazios, reduzir a porosidade do solo e atuar como uma barreira, impedindo assim a entrada de água e agentes agressivos.

A Figura 3A apresenta a variação da resistência à polarização (tomado no limite de baixas freqüências dos diagramas de EIS para o aço carbono) e da resistência elétrica do solo (tomado no limite de alta freqüência dos diagramas de EIS aço carbono) sem adição de material de cimento. A resistência à polarização mostra uma tendência de declínio desde os primeiros dias de testes, pelo que se pode inferir que a deterioração devido à corrosão de amostras de aço pode ser significativa. A resistência do solo permanece constante no tempo em valores baixos, é sabido que um solo com baixa resistividade normalmente é corrosivo. A Figura 3B mostra o efeito na resistência do solo e na resistência à polarização de diferentes adições de cal no solo, observa-se uma diferença entre a adição de cal a 5% e 10%, sendo as resistências do solo com adição de cal de 10% maiores, resultando em uma maior resistência à polarização. Deste modo poderia se esperar um melhor desempenho anticorrosivo do solo com adição de 10% de cal. Foi observado que a adição de materiais calcários leva ao aumento da resistência elétrica do solo assim como da resistência à polarização de aço. O primeiro pode ser devido à formação de compostos de cálcio e agregados resistivos no solo, o segundo devido à formação de ferrugem protetora sobre a superfície do aço. A Figura 3C apresenta o efeito de adições de cimento no chão, onde parece que a resistência do solo é ligeiramente mais elevada com a adição de cimento de 10%, a resistência do solo manteve-se estável ao longo do tempo. A resistência de polarização com adição de cimento de 10% é superior à resistência de polarização com a adição de 5% de cimento somente para os primeiros 15 dias de ensaio. A diminuição da resistência pode ser atribuída à formação rápida de ferrugem menos resistiva. Devido a isto, conclui-se que os acréscimos de cimento superiores que 5% não têm nenhum efeito adicional em termos de proteção contra a corrosão do aço. Figura 3D mostra o efeito de diferentes adições de cinza no chão. Pode-se constatar que a resistência do solo com adições de 5% y 10% de cinza têm valores muito próximos e constantes durante o período de teste. Conclui-se que não há uma diferencia significativa em termos de resistividade do solo. Semelhante ao que ocorreu com a adição de cimento, a resistência de polarização de cinzas contendo 5% é maior do que com a adição de 10%, o que mostra que a maior adição de 5% de cinzas não tem nenhum efeito adicional em termos de proteção anticorrosiva.

Depois de concluir o período de teste, as amostras de aço foram removidas do solo e limpas, a fim de observar qualitativamente os danos na superfície. Na Figura 4 se apresenta o aspecto visual das amostras após serem removidas do solo. Os espécimes que apresentaram menor deterioração são aqueles que foram enterrados em solo com cinza, sem diferenças significativas no deterioro das amostras enterradas nos solos com percentuais de 5% e 10%. Os espécimes que foram enterrados no solo com adição de cal em ambas as percentagens são aqueles com maior deterioração, observando-se um ataque uniforme. Os espécimes que foram enterrados no solo com adição de cimento mostraram uma deterioração similar aos solos com cinza, sendo menor o dano no solo com adição de 5% de cimento. A corrosão dos espécimes que foram enterrados em solo sem adição de material calcário (solo referência) excede em todos os casos à corrosão presente nas amostras de aço enterradas em solos modificados com material calcário.

Conclusões

A modificação do solo pela adição de materiais calcários é uma metodologia promissora para minimizar o efeito corrosivo do solo. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho pensa-se que os sistemas anticorrosivos mais promissores são solo-cinza 5% e solo-cimento 5%. O primeiro sistema, devido às propriedades de barreira refletido nos valores de resistência de polarização. O segundo sistema, pela sua elevada alcalinidade, dando valores de resistência à polarização muito perto da cinza e, além disso, devido à sua facilidade de aquisição.

Adições superiores a 5% de material de calcário não fornecem um efeito adicional em termos diminuição da corrosão, envolvem apenas mudanças físicas do ponto de vista de resistência mecânica.

.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade de Antioquia, Universidade de Medellín, a ISA e COLCIENCIAS projeto (1115-06-17879) pelo apoio financeiro prestado.

Referências

1. G. Trabanelli, F. Zucchi, M. Arpaia. "Methods of determination of soil corrosiveness with respect to metallic structures". *Chim pura Applicata.* 1972. pp. 43-59
2. C. Ferreira, J. Ponciano, S. Delmo, D. Vidal. "Evaluation of the corrosivity of the soil through its chemical composition ". *Science of the Total Environment.* 2007. pp. 250-155
3. WRAP, "Lime modified, cement stabilized weald clay for sub-base" En: *Web site of AggRegain*, 2002. pp. 3-6
4. Office of Geotechnical Engineering. "Design Procedures for Soil Modification or Stabilization" En: *Web site of State of Indiana*. 2008. pp. 7-10
5. National Lime Association. "Lime treated soil construction manual–Lime stabilization & Lime modification" En: *Bulletin* 326, 2004. pp. 7-9
6. Oklahoma Department of Transportation. "OHD L-51 – Soil modification mix design procedure" En: *Oklahoma D.O.T*. 2006. pp. 1-3
7. S. Shnorhokian. "Immobilization of Heavy Metals in Lime-Fly Ash Cementitious Binders" En: *Bibliothèque Nationale du Canada*. 1996. pp. 38-41
8. J. Beeghly. "Recent experiences with Lime - Fly Ash – Stabilization of pavement subgrade soils, base and recycled asphalt" En: *International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky*. 2003. pp. 1-3
9. N. Outsuki, W. Yodsudjai, B. Lotz, T. Nishida. "Feasibility study on soil improvement using electrochemical technique". *Construction and Building Materials*. 2007. pp. 1041-1051
10. M. Stratmann. "Corrosion Stability of Polymer-Coated metals New Concepts Based of Fundamental Understanding". *Corrosion NACE, National Association of Corrosion Engineers*. 2005. pp. 1117-1128
11. E. Oguzie, I. Agochukwu, A. Onuchukwu . "Monitoring the corrosion susceptibility of mild steel in varied soil". *Materials Chemistry and Physics*. 2004. pp. 1–6
12. M. Maslehuddin, M. Al-Zahrani, M. Ibrahim, M.H. Al-Mehthel, S.H. Al-Idi. "Effect of chloride concentration in soil on reinforcement corrosion". *Construction and Building Materials*. 2007 pp 1825–1832
13. F. González. "Manual de supervisión de obras de concreto". *Ed Limusa. 2^{a}.ed.* 2006. pp. 50-53.

14. M. Pourbaix. “Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions”. 2ª ed. NACE, 1974.
15. D.A. Koleva, J.H.W. de Wit, K. van Breugel, L.P. Veleva, E. van Westing, O. Copuroglu, A.L.A. Fraaij “Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures”. *Materials Characterization.* 59, (2008), pp. 801-815.

Figuras

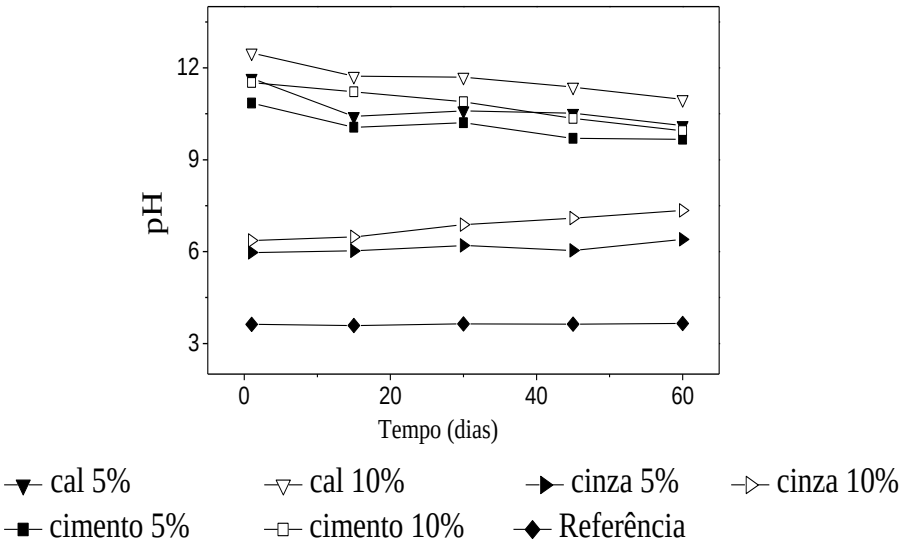

Figura 1**.** Evolução do pH do solo com diferentes tipos e conteúdos de material calcário no tempo.

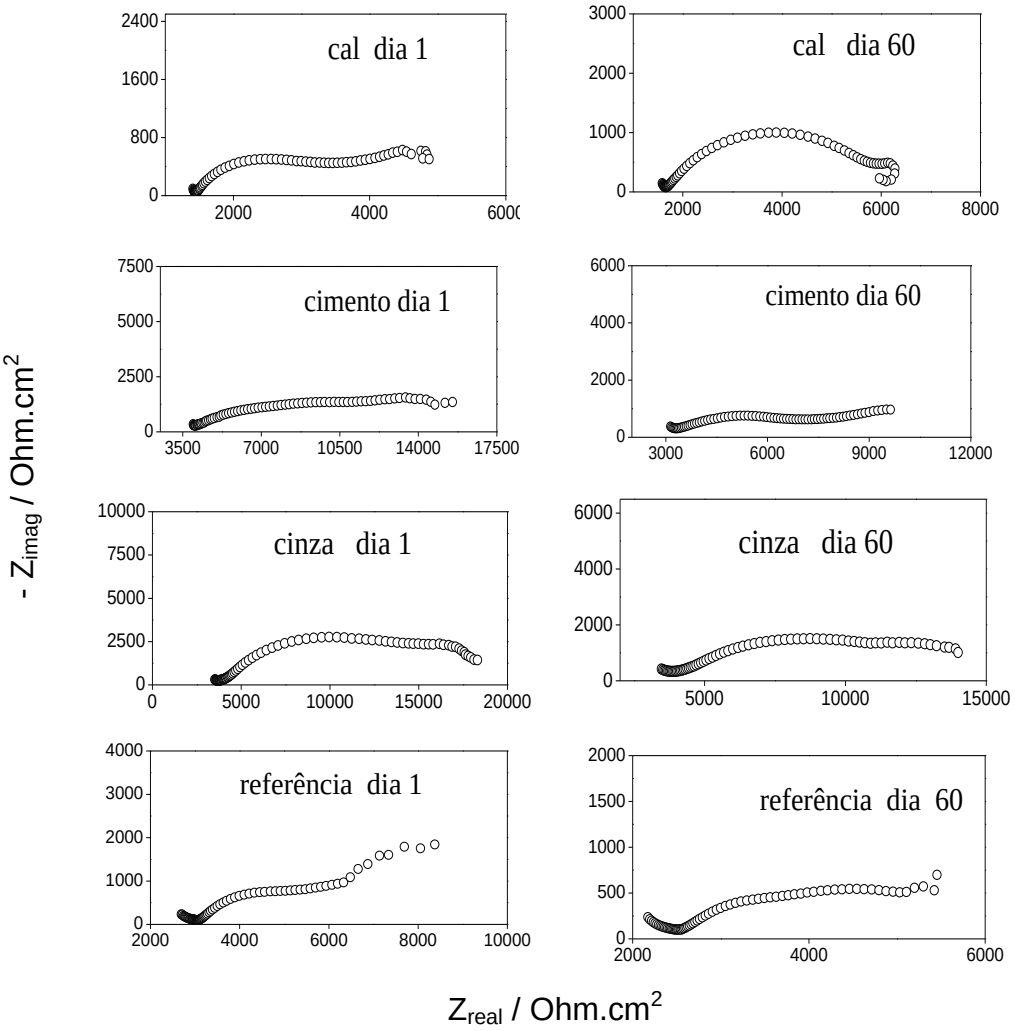

Figura 2. Diagramas de impedância de aço carbono após 1 e 60 dias de ser enterrado no solo modificado com 5% de agente calcário (cal, cinzas e cimento) e sem adição de agente calcário (solo referência)

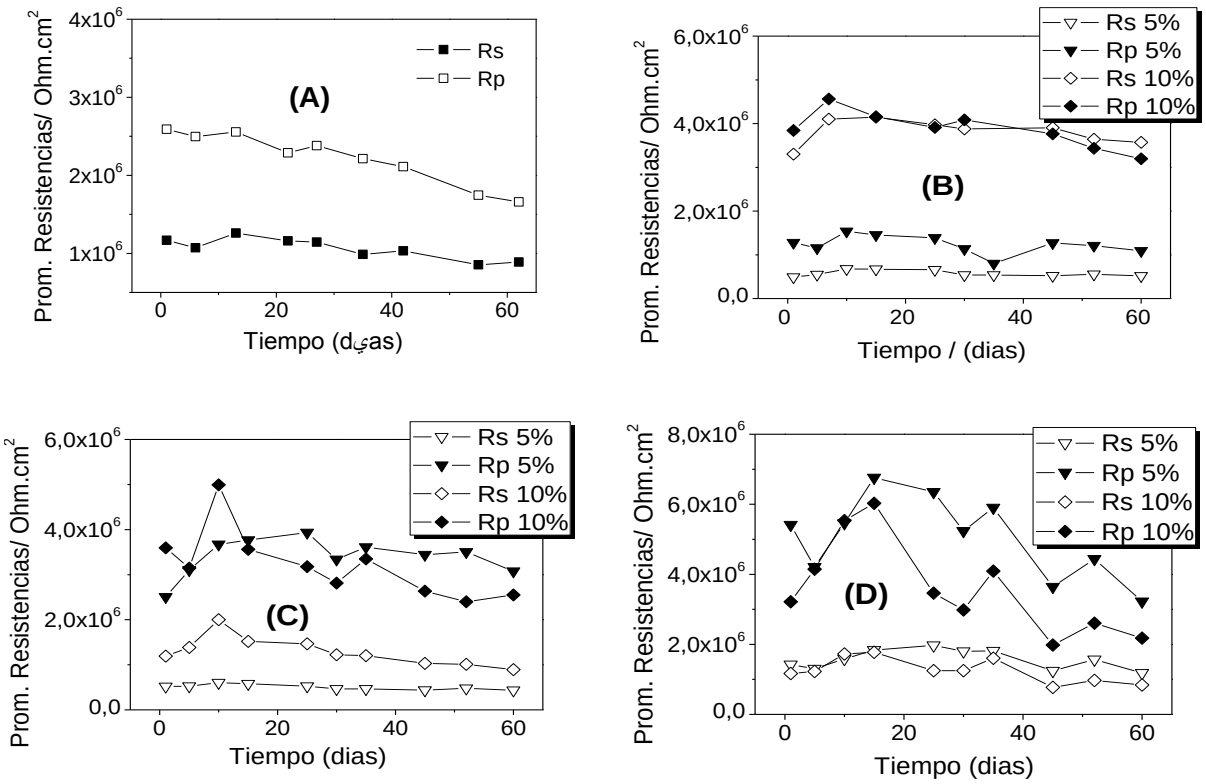

Figura 3. Variação de resistência do solo Rs e resistência à polarização Rp do aço carbono no solos. (A) sem adição de agente calcário. (B) com adição de cal a 5% e 10%. (C) com adição de cimento a 5% e 10%. (D) com adição de cinza a 5% e 10%.

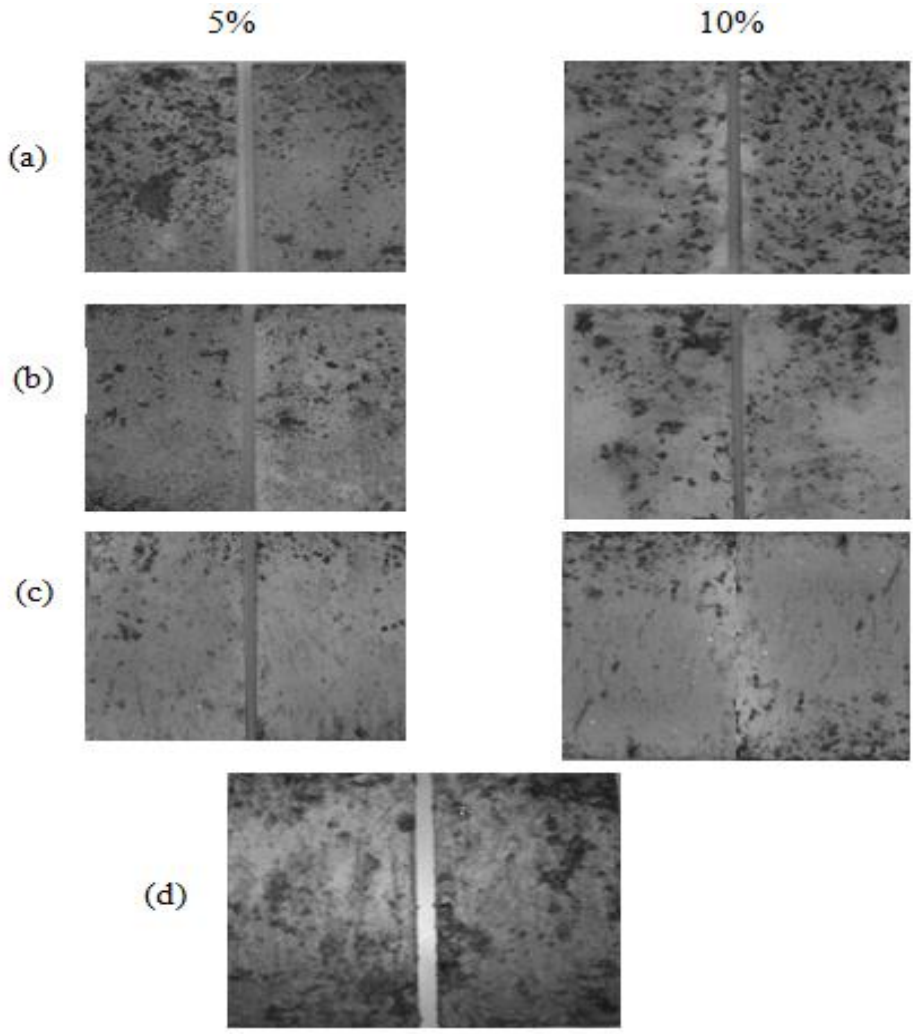

Figura 4. Amostras de aço carbono após a extração dos diferentes solos (a) Solo-cal, (b) solo-cimento, (c) solo- cinza, (d) solo referência.