

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).

Ensaio para Avaliação da Corrosividade de Solos

Denise S. Freitas¹, Simone L. D. C. Brasil², J. Fernando P. Coelho³,
João Hipólito L. Oliver⁴, Felicle del Valle L. Araujo⁵, Lisiane G. Lima⁵

Abstract

Buried structures are subject to corrosion processes, whose intensity is related to the severity of the soil. In this work, several experimental techniques were described for evaluation of soil corrosivity. These techniques have been applied in order to evaluate the corrosivity of soils samples collected from a country region of Rio de Janeiro and consisted of chemical, physical-chemical and electrochemical analyses, besides gravimetric testing. Qualitative and semi-quantitative analyses of the insoluble constituents have been carried out through X-Ray Fluorescence Spectroscopy (FRX) and the soluble constituents were evaluated quantitatively through aqueous extracts with FRX and the spectrophotometer in the visible range of light. Resistivity vs degrees of moisture, pH and water retention capacity were determined. Carbon steel specimens were exposed to samples of soils with degrees of moistures varying between 5% and 30%, corrosion potentials were monitored and polarization curves were obtained. Corrosion rates were also determined under these same moisture conditions. After 30 days of exposure, surface analyses were carried out to determine the morphology of the corrosion process, being possible to identify the presence of pittings in some specific moisture conditions. The results have shown that the association of such techniques allows a realistic diagnosis of soil corrosivity.

Resumo

Estruturas enterradas estão sujeitas a processos corrosivos cuja intensidade está relacionada à agressividade dos solos. Neste trabalho são descritas diferentes técnicas experimentais que podem ser utilizadas para avaliação da corrosividade de solos. Tais técnicas foram aplicadas para a avaliação da corrosividade em amostras de solos coletadas em região serrana do Rio de Janeiro e consistiram em análises químicas, físico-químicas e eletroquímicas, além de ensaios de perda de massa. Para a determinação dos constituintes insolúveis do solo, foram realizadas análises qualitativa e semi-quantitativa através de Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX) e os constituintes solúveis foram determinados através dos extratos aquosos com FRX e com espectrofotômetro na faixa de luz visível. A resistividade vs teor de umidade, o pH e a capacidade de retenção de água foram determinados. Corpos-de-prova de aço-carbono foram expostos às amostras dos solos com teores de umidade variando entre 5% e 30%, sendo feito um monitoramento do potencial de corrosão e obtidas as curvas de

¹ PhD., DCOR/Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Brasil

² DSc., Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

³ Engenheiro, PETROBRAS, Brasil

⁴ Engenheiro, TRANSPETRO/PETROBRAS, Brasil

⁵ DCOR/National Institute of Technology – INT, Brasil

polarização anódica e catódica potenciodinâmicas. Taxas de corrosão foram obtidas a partir de ensaios de perda de massa, nas mesmas condições de umidade. Após 30 dias de ensaio, foram realizadas análises de superfície para determinação da morfologia do processo corrosivo, sendo possível identificar a presença de pites em algumas condições específicas de umidade. Os resultados encontrados demonstram que a aplicação deste conjunto de técnicas permite um diagnóstico realístico das condições de corrosividade de solos.

Palavras-chave: corrosão, corrosividade de solos

Introdução

As propriedades físico-químicas e biológicas dos solos caracterizam sua agressividade específica e fatores externos determinam sua agressividade relativa. Como fatores externos, podem-se citar possíveis correntes de fuga originadas, ou não, por sistemas de proteção catódica. Propriedades locais, tais como resistividade, pH, capacidade de retenção de água e presença de sais solúveis, são características que indicam a agressividade específica de um solo com relação às estruturas metálicas presentes.

Nos solos existe uma grande quantidade de elementos químicos, sendo que a maioria se apresenta sob a forma de compostos dificilmente solúveis em condições ambientais e que não participam diretamente no processo de corrosão. Entretanto, estes compostos podem agir como meios condutores e em alguns casos possuem propriedades dielétricas fazendo com que atuem como capacitores. Por outro lado, a presença de sais solúveis pode influenciar diretamente a corrosividade do solo. A natureza e a quantidade de sais, juntamente com o teor de água (umidade) no solo, determinam a sua capacidade de conduzir corrente elétrica. Deste modo, o estudo da resistividade com o teor de umidade pode oferecer indicativos do grau de agressividade dos solos tendo em vista que sua atuação como eletrólito dependerá da concentração das espécies solúveis com o teor de água presente.

Outra propriedade importante é a capacidade de retenção de água. Esta propriedade expressa o equilíbrio entre a força da gravidade e as forças de capilaridade, e corresponde à capacidade de retenção da água até a saturação [1]. Sob o ponto de vista do comportamento do metal frente à corrosão, a acidez ou alcalinidade do solo tem um papel relevante. A medida de pH relaciona a concentração do íon hidrogênio no solo e o valor determinado tem influência direta da quantidade de corrente injetada à estrutura para protegê-la catodicamente.

Neste trabalho, diferentes ensaios experimentais foram realizados de forma a caracterizar a agressividade de solo oriundo de Cachoeiras de Macacu no estado do Rio de Janeiro.

Metodologia

A seguir são descritas as técnicas experimentais que foram utilizadas para avaliação da corrosividade dos solos:

- Análises químicas e físico-químicas dos solos e de seus extratos aquosos através de técnicas analíticas;
- Análise por espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX) para a determinação dos elementos químicos componentes dos solos;

- Avaliação da resistividade dos solos em função do teor de umidade;
- Determinação da capacidade de retenção de umidade;
- Determinação do potencial de corrosão de tubo de aço/solo em vários teores de umidade;
- Curvas de polarização potenciodinâmicas em função do teor de umidade;
- Determinação das taxas de corrosão em função do teor de umidade.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentadas as características do solo determinadas por análise química. A análise qualitativa e semi-quantitativa dos constituintes insolúveis foi feita por meio do equipamento Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX) por energia dispersiva, Mod. EDX 700HS da marca Shimadzu (Tabela 2) e os constituintes solúveis foram avaliados através de seu extrato aquoso com a FRX (Tabela 3) e com um espectrofotômetro na faixa de luz visível Micronal U572Al.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do solo
Análise química do solo de Cachoeira de Macacu

Análise química do solo de Cachoeira de Macacu		
Umidade do solo, como recebido	3,84%	
pH (proporção solo:solução - 1:2,5 – Norma Embrapa)	• em água destilada: 10,74	
	• em KCl: 10,73	
	• em CaCl ₂ : 10,35	
Capacidade de retenção de água	16,13%	
Análise espectrofotométrica		
	Cloreto (ppm)	Sulfato (ppm)
Extrato aquoso	160	478
Água destilada	54	33

Tabela 2. Composição química do solo como recebido.

Substância	Quantidade percentual (%)
SiO ₂	51,70
Al ₂ O ₃	29,17
Fe ₂ O ₃	6,39
CaO	4,51
K ₂ O	3,89
MgO	1,87
TiO ₂	0,952
Cl	0,05

Tabela 3. Composição química do extrato aquoso do solo

Elemento	Concentração (ppm)
Ca	384
S	327
Cl	139
Fe	41
Cu	26
K	4
Sr	4

Os resultados mostram que o solo analisado apresenta características alcalinas. Esta análise foi realizada em 3 meios diferentes (água destilada, KCl e CaCl_2), segundo procedimentos da EMBRAPA [2]. O comportamento dos metais varia em função do pH do meio no qual está imerso. O pH está diretamente relacionado com a estabilidade dos produtos de corrosão que se formam na superfície metálica e estes podem formar uma barreira protetora aos agentes agressivos ou, por outro lado, podem ser solúveis fazendo com que o metal se oxide ativamente. Na fase solúvel, a presença de cálcio e potássio explica a característica alcalina deste solo. Além disso, observou-se presença de magnésio no solo conforme recebido (vide Tabela 2).

Dentre os elementos insolúveis, a combinação do oxigênio com o silício, alumínio e ferro foram predominantes. Observa-se também quantidade significativa de cloreto e sulfato conforme Tabela 1.

Segundo Serra [1], para o solo ser considerado de alta agressividade deveria ter a presença de 3550 ppm de íon cloreto, alta capacidade de retenção de água (17%) e resistividade mínima entre 70 e 1000 $\Omega\cdot\text{cm}$. O solo 1 apresentou 160 ppm de cloretos, retenção de água de 16,13%, uma resistividade mínima de 1200 $\Omega\cdot\text{cm}$ e de, aproximadamente, 2000 $\Omega\cdot\text{cm}$ na capacidade de retenção, conforme discutido a seguir. Desta forma, segundo os critérios estabelecidos por esse autor, o solo pode ser considerado de baixa agressividade.

Normalmente, considera-se que a resistividade das amostras medidas em laboratório não é representativa da realidade do solo e das variações da intempérie. Deste modo, foi realizado um estudo mais detalhado da resistividade em função do teor de umidade. O aparato experimental utilizado para a determinação da resistividade vs teor de umidade do solo constitui-se de uma caixa padrão ("soil box") e um medidor de resistividade (Nilsson, mod. 400), conforme mostrado na Figura 1. A Figura 2 apresenta o perfil da curva obtida e a Tabela 4 mostra os valores da resistividade. Pode-se observar que o comportamento da resistividade do solo varia apenas quando em presença de pouca umidade, entretanto, a partir de 15% se torna constante e com baixos valores.

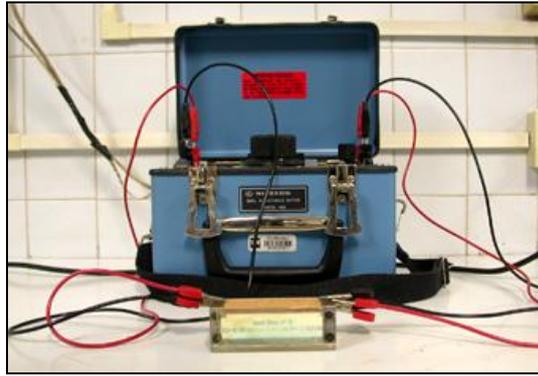


Figura 1. Aparato experimental para a determinação da resistividade vs teor de umidade da amostras do solo utilizando uma "soil box".

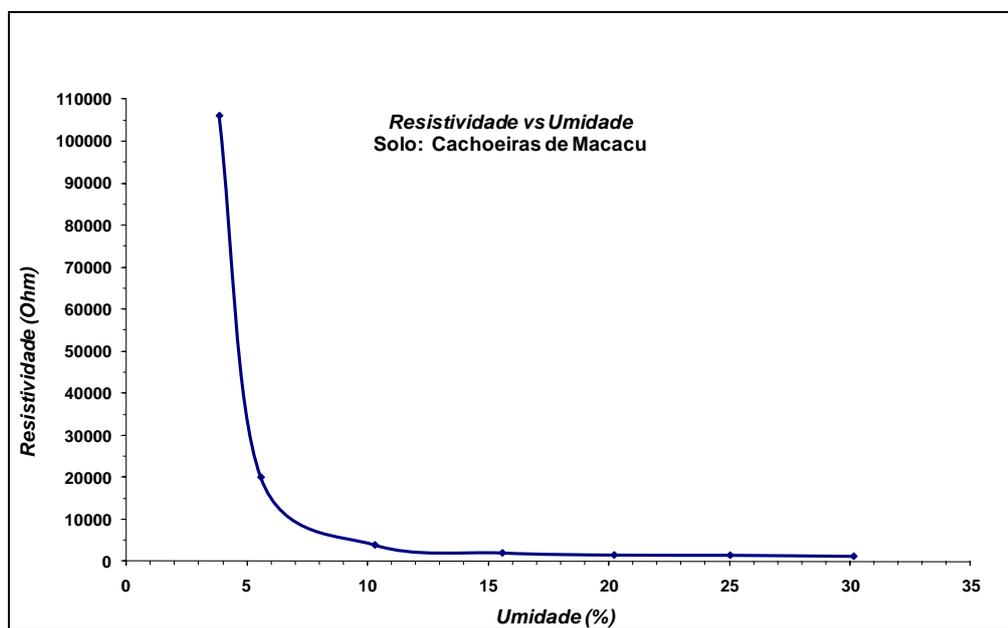


Figura 2: Perfil da curva de de resistividade vs teor de umidade do solo

Tabela 4. Valores medidos da resistividade vs teor de umidade do solo

Umidade (%)	Resistividade (Ohm.cm)
0,00	>110000
3,84	106000
5,57	20000
10,29	3900
15,58	2000
20,21	1500
25,02	1450
30,15	1200

O comportamento do aço AISI 1020 foi avaliado por ensaios de imersão no solo com vários teores de umidade, através de medidas da evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo e da taxa de corrosão. O objetivo foi avaliar se haveria degradação do aço, o tempo de estabilização do processo corrosivo e se os produtos de corrosão promoveriam proteção ao material. A Figura 3 mostra o perfil destas curvas onde observa-se que nos teores de umidade de 5 e 10% não houve variação do potencial com o tempo, mantendo-se em, aproximadamente, -550 mV vs ESC (Eletrodo de Calomelano Saturado). Entretanto, conforme o teor de umidade aumenta, os potenciais de corrosão iniciais (5 primeiros dias) tornam-se mais catódicos. Este efeito torna-se proeminente nos teores de 20 e 30%, onde os potenciais chegaram a valores extremamente negativos, na ordem de -800 mV I ESC , no segundo dia de imersão. Outro aspecto interessante é que, após um período de estabilização de 10 dias, os potenciais se tornaram constantes, por volta de -600 mV vs ESC , para 16, 20 e 30% de umidade. A Figura 4 mostra o aspecto visual dos corpos-de-prova após os ensaios.

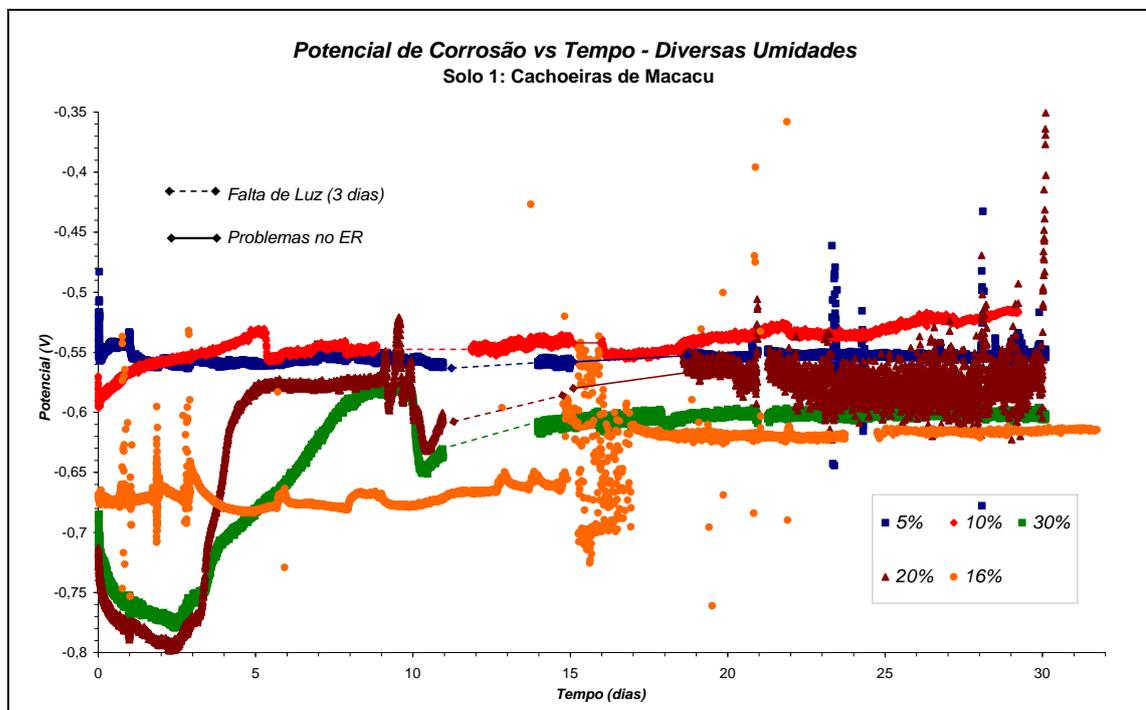


Figura 3. Evolução do potencial de corrosão do aço em função do teor de umidade do solo



Figura 4. Aspecto visual dos corpos-de-prova após ensaio de Ecorr vs tempo

Outra informação sobre o comportamento do aço é o tipo de corrosão predominante em função do teor de umidade. Ou seja, se há incidência de corrosão do tipo uniforme, localizada na forma de pite ou com formação de produtos de corrosão com características protetoras. A Figura 5 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas em função do teor de umidade. As curvas foram levantadas no ramo anódico e catódico com corpos-de-prova diferentes, mas do mesmo material, imersos simultaneamente no solo a uma taxa de varredura de 0,1 mV/min. Para o início do ensaio esperou-se a estabilização do potencial de corrosão durante 48 horas,. Este tempo foi estabelecido de acordo com os resultados obtidos no acompanhamento do potencial de corrosão (Figura 3).

Nas curvas de polarização, observou-se que não há domínio de passivação no ramo anódico, na faixa de até 300 mV acima do potencial de corrosão. Este comportamento indica que o tipo de corrosão preferencial é do tipo uniforme, não havendo corrosão do tipo localizado na forma de pite.

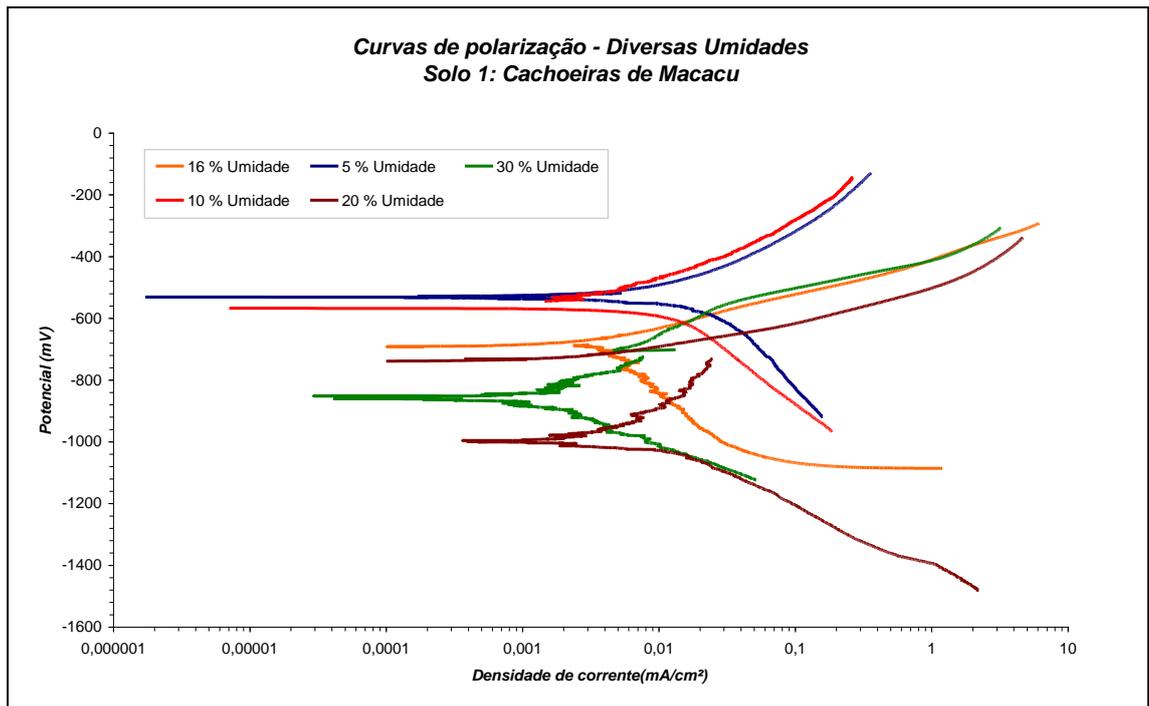


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmicas em função do teor de umidade do solo

A determinação da taxa de corrosão é uma informação importante sobre o comportamento dos materiais em condições reais de utilização. Estas medidas são consideradas as mais representativas do comportamento do material metálico frente à corrosão. O aço AISI 1020 foi imerso no solo com diferentes teores de umidade e as taxas de corrosão mostraram que este solo pode ser mais corrosivo quando a umidade atinge valores mais baixos. A Tabela 5 apresenta as taxas obtidas e a Figura 6 apresenta o aspecto visual dos corpos-de-prova após decapagem química com solução de Clark, conforme norma ASTM G1 [3]. Pode-se observar que as taxas crescem em até uma década em função do teor de umidade, sendo que, quanto mais baixo o teor, mais agressivo o solo. As fotos após o ensaio evidenciam estes ataques. É possível observar que os corpos-de-prova no solo com pouca umidade (5 e 10%) apresentam maior ataque.

Vale ressaltar que o potencial de corrosão inicial se situa em valores mais catódicos para maiores umidades. Esta observação sugere que em situações de maior teor de água os sais solúveis do solo atuam abaixando este valor para regiões mais catódicas. Na Figura 3, nota-se variação do potencial de corrosão, após 48 horas de ensaio, de 100mV na capacidade de retenção de água (16%) e de aproximadamente de 300mV na condição de saturação (20 e 30%) em relação aos teores de 5 e 10%. Isto é um indicativo de que na capacidade de retenção do solo alguns compostos solúveis ainda não foram completamente dissociados. Desta forma, é indicado que os ensaios em campo controlado sejam efetuados em condição de saturação. Além disso, nesta condição foram observadas taxas de corrosão bastante reduzidas, coerentes com o objetivo de utilização de um solo de baixa agressividade.

O alto teor de compostos de enxofre pode exercer um papel importante, contribuindo para a formação de uma camada de produtos de corrosão protetora. Na análise química do solo (Tabela 1), observa-se um alto teor de compostos a base de enxofre (478ppm) no extrato

aquoso. A avaliação visual dos corpos-de-prova (Figura 4) em maiores teores de umidade (20 e 30%) sugere a formação de compostos de enxofre (Fe_xS_y) sobre a superfície metálica coerente com o escurecimento das amostras. A Figura 7 apresenta o diagrama de equilíbrio do enxofre (S) e ferro em função do pH e potencial, onde observa-se a formação de compostos de sulfeto de ferro no pH e potencial observados na análise do solo. Estes compostos de sulfeto de ferro podem estar atuando, a longo prazo, como produtos de corrosão protetores do aço.

Tabela 5. Taxa de corrosão do aço AISI 1020 imerso no solo com diferentes teores de umidade

Umidade (%)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
5	0,0433534
10	0,3859860
20	0,0033221
30	0,0010521



Figura 6. Aspecto visual dos corpos-de-prova após ensaios de perda de massa [4]

- Taxas de corrosão elevadas foram determinadas para o aço AISI 1020 em solos com baixo teor de umidade.
- Atribui-se as baixas taxas de corrosão em umidade elevada aos constituintes solúveis no solo, em especial compostos de enxofre. No caso de baixa umidade não há solubilização total dos compostos presentes no solo.
- Observou-se diferentes comportamentos do potencial de corrosão do aço nas amostras de solo com diferentes teores de umidade. Em maiores teores de umidade o potencial variou significativamente no sentido catódico, ao início do ensaio. A evolução potencial de corrosão indica a formação de produtos de corrosão protetores sobre a superfície metálica, o que foi corroborada pelos valores obtidos nas taxas de corrosão.
- As diferentes técnicas de análise possibilitaram uma avaliação precisa das condições de agressividade do solo.

Referências bibliográficas

- [1] Serra, E.T.; Corrosão e Proteção anticorrosiva dos Metais no Solo, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, Rio de Janeiro , 2006
- [2] EMBRAPA, Manual de Métodos de Análise de Solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solo, 2ª Ed. – Rio de Janeiro, 1997
- [3] Norma ASTM G1 - 90/ 2003 - “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”
- [4] Norma ASTM G31 / 72 (2004) - “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”
- [5] Pourbaix, M., Atlas de Equilíbrio Eletroquímico, CEBELCOR, 1974