

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE SOLO

Ewerton Rodrigues da Costa¹, Igor Teixeira Fraga², José Antônio da Cunha Ponciano Gomes³, Ivan Napoleão Bastos⁴, Gustavo Mendes Platt⁵, Alysson Helton Santos Bueno⁶

Abstract

The corrosion by soil may develop in various ways, and to maintain and control the corrosive processes various studies are needed, because the soil is a complex material composed of a heterogeneous porous structure and consists of mineral and organic materials, solid and liquid. In this case, the corrosion of buried metal structures can be developed by different mechanisms depending on the corrosion physicochemical characteristics of each type of soil. The objective of this study was to evaluate the electrochemical behavior of synthetic soil solutions, based on these results will be possible to develop a solution and a synthetic soil that best describe the characteristics of Brazilian soils. The solution of NS4 Parkins et al. [1] was the starting point for search for a new synthetic solution representing those characteristics of Brazilian soils. The analyzes were performed with different concentrations of NS4 solution in order to determine which best approximates the concentration of the soil characteristics Brazil. We inserted various concentrations of standard concrete solutions in order to assess the corrosive process in media where the pH is around 11,5 to 13,5. The electrochemical studies performed were useful for assessing the aggressiveness of each synthetic solution of soil used in the literature.

Keywords: corrosion by soil, physicochemical properties, synthetic soil, synthetic soil solutions

Resumo

A corrosão pelo solo pode se desenvolver de várias formas. Neste caso, para manter e controlar os processos corrosivos são necessários vários estudos. Isto ocorre porque o solo é um material complexo, composto de uma estrutura porosa e heterogênea constituído por minerais e matérias orgânicas, sólidas e líquidas. Sendo assim, a corrosão de estruturas metálicas enterradas pode-se desenvolver através de diferentes mecanismos de corrosão dependendo das características físico químicas de cada tipo de solo específico. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento eletroquímico de soluções sintéticas de solo afim de determinar qual solução é mais agressiva ao aço carbono. A solução NS4 de Parkins *et al.* [1] foi o ponto de partida para o estudo, assim foram feitas alteações nas composições desta

¹Graduando, Engenheiro Mecânico – UFSJ

²Graduando, Engenheiro Mecânico - UFSJ

³ Prof. Doutor – COPPE/UFRJ

⁴Doutorado-Professor - Universidade do Estado do Rio de Janeiro Instituto Politécnico do Rio de Janeiro

⁵Doutorado-Professor - Universidade do Estado do Rio de Janeiro Instituto Politécnico do Rio de Janeiro

⁶ Prof. Doutor, Engenheiro Mecânico- UFSJ

solução bem como adição de Tiosulfato de sódio e cimento na solução. O objetivo do estudo destas soluções é a busca de uma nova solução sintética que represente estas características de solos brasileiros. Foram inseridas várias concentrações de cimento as soluções padrões com intuito de avaliar o processo corrosivo em meios onde o pH fica em torno de 11,5 a 13,5. Os estudos eletroquímicos realizados foram uteis para avaliar a agressividade de cada solução sintética de solo utilizada na literatura.

Palavras chaves: corrosão pelo solo, estruturas enterradas e soluções sintéticas de solos.

1 Introdução

Com avanço tecnológico e o desenvolvimento acelerado da economia mundial, alguns setores da engenharia, tal como as indústrias de óleos e gás, estão em constante evolução para atender às novas exigências econômicas e ambientais.

Este desenvolvimento e ampliação ocorre principalmente nas linhas de transmissão e distribuição de fluídos (polidutos), tornando-se necessária a implementação de técnicas mais eficientes de inspeção, manutenção e controle da corrosão. A utilização destas técnicas resulta na elaboração de planos de gerenciamento de integridade que garantam que tais linhas de transmissão operem em condições de risco mínimo de falhas associadas a mecanismos de corrosão. Neste caso, evita-se perdas materiais e econômicas, poluição ambiental, e, principalmente, perda de vidas [2].

Desta forma os estudos dos mecanismos de corrosão devem ser determinados de maneira que os fatores de controle da taxa e de morfologia de corrosão possam ser isolados e controlados. Isso pode requerer vários tipos de análises físicas e químicas, observações e medições, junto com um rigoroso diagnóstico da interpretação dos resultados. A taxa de corrosão esta relacionada com a vida útil da parte do sistema que está sendo monitorada.

Os materiais utilizados para a estabilização do solo e modificação são chamados materiais calcários. Estes materiais dão ao solo propriedades características como aumento da capacidade de carga, 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 [3]. Neste trabalho foi abordada a inclusão de cimento em a solução sintética de NS4 e também em extrato aquoso de areia.

Boa parte das pesquisas com relação ao tema de correção do solo, é voltada para a melhoria de propriedades mecânicas. Mas no caso da avaliação desses sistemas como um método de prevenir a corrosão de estruturas metálicas enterradas expostas, são muito pouco estudados [3]. Neste caso, o objetivo deste trabalho foi estudar os processos corrosivos possíveis de se

desenvolver em estruturas enterradas em contato com o solo, exemplos de ativos de infraestrutura podem ser mencionados como, bases de torres de transmissão, tanques de armazenamento de combustível e dutos.

2 Metodologia

Para realizar os experimentos foram utilizados corpos de prova de aço carbono 1020. Este metal foi usado para os ensaios de:

- Potencial ao longo do tempo
- Curvas de polarização potencioestáticas
- Perda de massa

Todos estes ensaios foram realizados em triplicata e nas soluções descritas na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química das soluções usadas nos ensaios eletroquímicos.

Solução	Conteúdo (g/L)							
	PH	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	MgSO ₄ .7H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	Cimento	Areia
1	8,4	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	0	0
2	8,1	0,1342	0,1023	0,4830	0,1310	0	0	0
3	8,4	0,1220	0,0930	0,5310	0,1441	0	0	0
4	8,3	0,1342	0,1023	0,5310	0,1441	0	0	0
5	8,2	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	2,4810	0	0
6	8,3	0,1342	0,1023	0,4830	0,1310	2,4810	0	0
7	8,3	0,1220	0,0930	0,5313	0,1441	2,4810	0	0
8	8,3	0,1342	0,1023	0,5313	0,1441	2,7291	0	0
9	12,5	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	5%	0
10	13,1	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	10%	0
11	13,2	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	15%	0
12	12,8	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	2,4810	5%	0
13	13,1	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	2,4810	10%	0
14	13,2	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	2,4810	15%	0
15	7,7	0	0	0	0	0	0	200g/L
16	12,9	0	0	0	0	0	5%	200g/L
17	13,2	0	0	0	0	0	10%	200g/L
18	13,3	0	0	0	0	0	15%	200g/L

Potencial vs. Tempo: Os eletrodos foram imersos em varias soluções de teste descritas na tabela 1. Seus potenciais de corrosão foram monitorados três vezes ao dia durante quarenta dias. Para realizar as medidas de potencial foram utilizados um eletrodo de referência de calomelano saturado e um multímetro.

Curvas de Polarização potenciodinâmicas: Foram determinadas curvas de polarização catódica e anódica, naturalmente aeradas, para o aço carbono 1020. Os testes foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos acoplada a um

potenciostato AUTOLAB PGSTAT101. Foi utilizada uma velocidade de varredura de 60 mV/min.

Perda de massa: Os corpos de prova foram cortados em dimensões padrão, jateados. Logo após o jateamento eles foram lavados em álcool etílico para se fazer a remoção de qualquer forma de gordura e sujeira presente na superfície. Após o preparo dos corpos de prova (CPs), estes foram pesados e imersos nas soluções de teste. O monitoramento da perda de massa ocorreu semanalmente, ou seja, ao completar uma semana de imersão os corpos de prova eram lavados, secados e pesados. Feito o procedimento de controle da perda de massa dos CPs ao fim de uma semana, eles foram novamente imersos em soluções novas.

3 Resultados e discussão

3.1 Soluções de NS4 e suas variações mássicas

A solução NS4 é amplamente utilizada na literatura para simular um solo sintético. Contudo, esta solução foi desenvolvida por Parkins [1] na Inglaterra. Sendo assim, esta solução representa as características físico-químicas do solo inglês. Desta forma, o objetivo destes testes foi realizar diversas variações na composição da solução NS4 e avaliar seu comportamento eletroquímico através de diferentes ensaios. Com base nestes resultados será possível desenvolver uma solução sintética de solo brasileiro para estudos de laboratório.

A figura 5 apresenta as curvas de polarização catódica e anódica do aço 1020, respectivamente obtidas em soluções sintéticas de solos (tabela 1), modificadas a partir da solução NS4. Os ensaios foram realizados em condição naturalmente aerada. São indicados também nestas figuras os potenciais de equilíbrio do hidrogênio, bem como os potenciais de equilíbrio Fe/Fe²⁺.

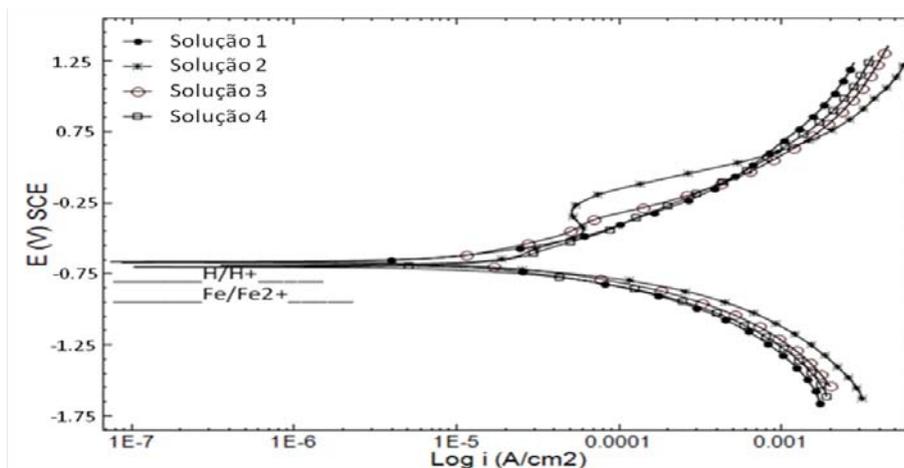


Figura 5 - Curvas de polarização anódicas e catódicas em soluções sintéticas de solo (NS4 e suas variações) naturalmente aerada.

O aço 1020 apresentou dissolução ativa em todas as soluções, ou seja, não foram observados nenhum domínio de passivação numa faixa de 400 mV de polarização. De acordo com a tabela 2 pode-se notar ainda que a solução 2 e 4 foram mais agressivas que a solução padrão de NS4, uma vez que apresentaram maior densidade de corrente a 50 mV acima do potencial de corrosão. Este critério de avaliar a densidade de corrente a 50 mV acima do potencial de corrosão é uma metodologia que propicia avaliar a mesma condição durante o ensaio para diferentes curvas potencioestáticas.

Também não foi observado variação significativa no pH das soluções estudadas. Contudo, nota-se que a densidade de corrente catódica das soluções modificadas foi maior que a da solução 1. As densidades de corrente catódicas verificadas podem ser atribuídas às reações de redução de hidrogênio.

A tabela 2 apresenta as densidades de corrente medidas a 50 e 100 mV acima do potencial de corrosão. Nota-se que a solução 2 e 4, apresentaram uma densidade de corrente anódica maior que as outras soluções. Nestas condições, pode-se inferir que estes aumentos na densidade de corrente nas reações de dissolução anódica provavelmente ocorreram devido ao aumento na concentração de cloreto.

Tabela 2 - Potencial de corrosão do aço carbono e seus respectivos valores de densidade de corrente lidos a partir das curvas de polarização em solução modificada de NS4.

Solução	E corrosão (mV)	Densidade de corrente anódica 50 mV acima Pot. de corrosão em (μ A)	Densidade de corrente anódica 100 mV acima Pot. de corrosão em (μ A)
1	-707	11,6	24,5
2	-685	12,5	27,4
3	-689	12,2	21,2
4	-713	12,4	26,3

A tabela 3 apresenta as análises feitas com base no diagrama de equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H₂O a 25°C, apresentado na figura 6. As soluções apresentaram potenciais de corrosão em condições naturalmente aeradas, que se situaram dentro do domínio de corrosão e acima da linha de equilíbrio H/H⁺. Neste caso, a reação de dissolução anódica Fe/Fe²⁺ foi termodinamicamente espontânea e a redução de hidrogênio não ocorreu por este potencial a circuito aberto estar acima da linha H/H⁺. Sendo assim, o aço sofreu efeito somente de dissolução ativa por estar dentro do domínio de corrosão com solubilidade do íon Fe²⁺ nas concentrações de 10 a 10⁻⁴ íon g*L⁻¹.

Tabela 3 - Potenciais de corrosão, equilíbrio H/H^+ e equilíbrio Fe/Fe^{2+} obtidos na condição naturalmente aerada, para o aço 1020 nas soluções destacadas na tabela.

Solução	pH	Potencial de corrosão (ECS)	E (mV)			
			Pot. equil. H/H^+ mV (ECS)	Pot. equil. Fe/Fe^{2+} mV (ECS)	ΔE_H	ΔE_{Φ_c}
					$E_{cor} - E_{H/H^+}$	$E_{cor} - E_{Fe/Fe^{2+}}$
1	8,4	-707	-744	-892	37	185
2	8,1	-685	-719		34	207
3	8,4	-689	-744		55	203
4	8,3	-713	-731		18	179

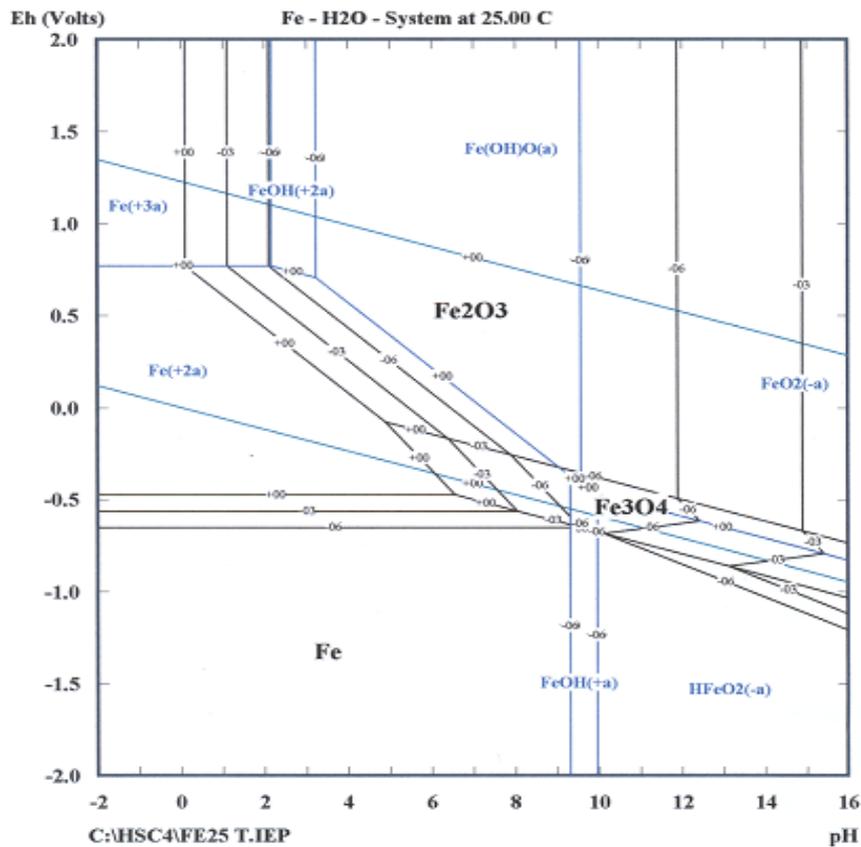


Figura 6: Diagrama de Pourbaix [4].

A figura 7 apresenta a curva de perda de massa do aço 1020 nas 4 primeiras soluções. Neste caso, o aço perdeu mais massa nas soluções modificadas de NS4 que em comparação com a NS4 padrão. Isto provavelmente ocorreu porque as soluções NS4 modificadas são mais agressivas que a solução padrão NS4, uma vez que foram acrescidas 10% na concentração dos reagentes da solução.

As soluções 2 e 4 apresentaram maior densidade de corrente no ensaio de polarização, mas no ensaio de perda de massa a solução 4 foi mais agressiva, pois os corpos de prova imersos nesta solução apresentaram cerca de 30% de perda de massa a mais que a solução 1 padrão.

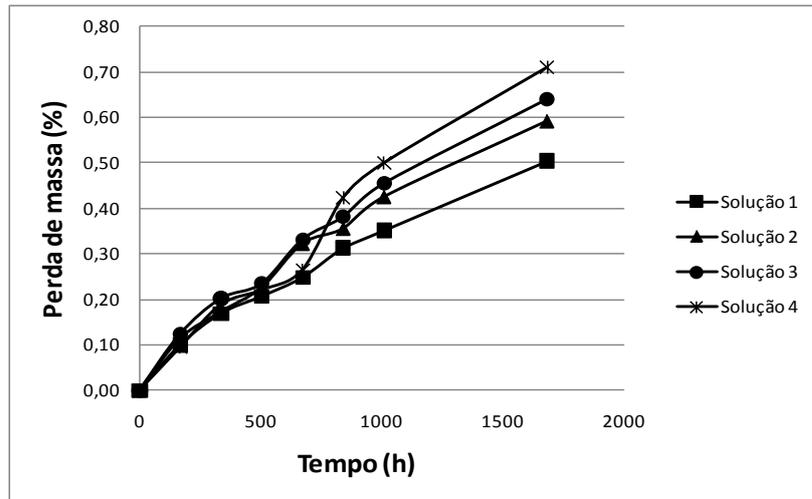


Figura 7 - Perda de massa em porcentagem, realizada em NS4 e suas variações denominadas soluções 1, 2, 3 e 4.

De acordo com a figura 8 houve uma pequena variação do potencial de corrosão ao longo do tempo. Neste caso, pode-se observar que o potencial de corrosão final se situou dentro do domínio de corrosão com solubilidade do íon Fe^{2+} , de acordo com o diagrama de equilíbrio eletroquímico de Pourbaix [4] (figura 6). Neste caso, o processo de dissolução anódica ocorrerá de forma espontânea sem ocorrência de processo de passivação, causando a deterioração total do aço nestas condições.

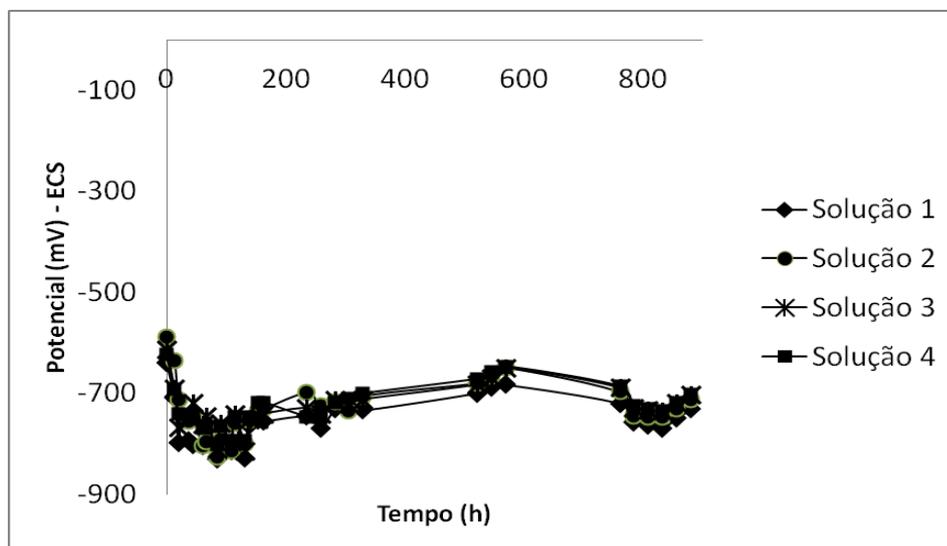


Figura 8 - Curvas de variação de potencial ao longo do tempo.

3.2 Soluções de NS4 com variações mais Tioossulfato

Os ensaios realizados neste tópico propõem simular uma estrutura enterrada em um solo que apresenta bactérias redutoras de sulfato. Estas bactérias liberam H_2S que atua como um agravante no processo de fragilização por hidrogênio em um sistema de proteção catódica [5]. Desta forma foi adicionado o reagente tioossulfato de sódio na solução de NS4 e suas variações, denominando-as soluções 5, 6, 7 e 8 (tabela 1).

A figura 9 representa as curvas de polarização realizadas com soluções à base de NS4 padrão mais modificações, foram constatadas variações significativas nas densidades de correntes quando foi acrescido à solução de NS4 o reagente Tioossulfato. A solução 1 que é composta por NS4 citada na legenda da figura é menos agressiva que as demais soluções que contém o reagente tioossulfato.

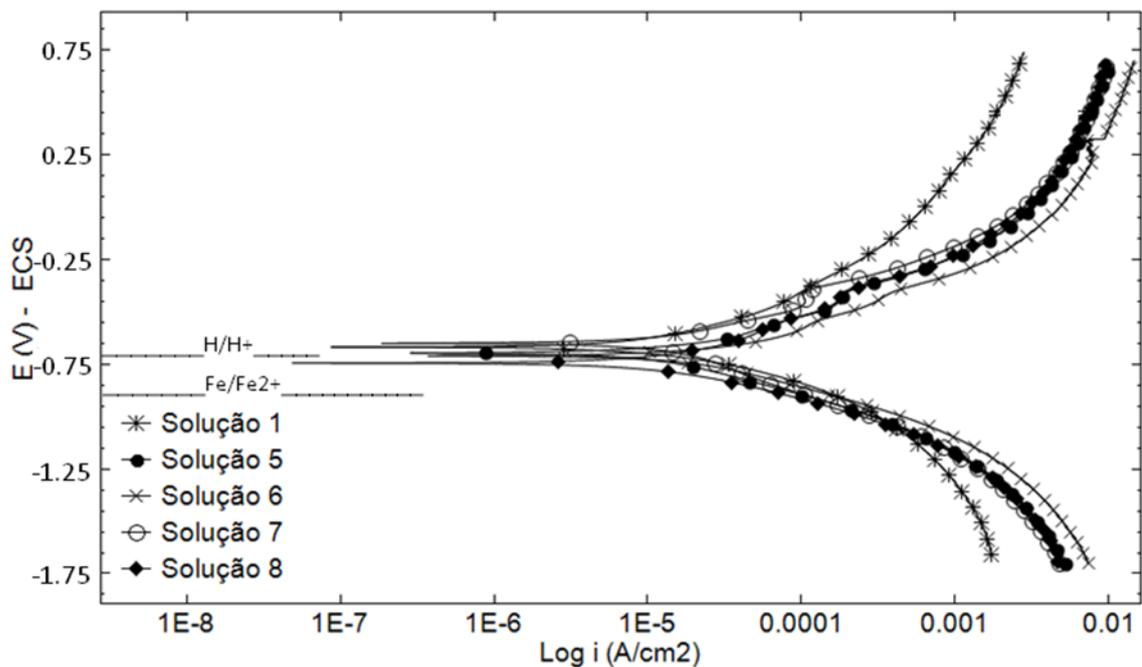


Figura 9 - Curvas de polarização anódica e catódica do aço 1020 em soluções sintéticas de solo mais tioossulfato, naturalmente aerado.

Ao ser feita a análise dos dados na tabela 4 e figura 9 pode-se verificar que o aço ensaiado sofreu dissolução ativa em todas as soluções, não apresentando tendência a passivação em nenhuma solução.

As soluções compostas por tioossulfato apresentaram uma densidade de corrente cerca de duas vezes maior que a solução 1 padrão, no caso da solução 6 a densidade alcançou cerca de três vezes mais para os potenciais de 50 e 100 (mV), como pode ser observado pela tabela 5 que demonstra as correntes para os respectivos potenciais.

Tabela 4 - Potenciais de corrosão, equilíbrio H/H⁺ e equilíbrio Fe/Fe²⁺ obtidos na condição naturalmente aerada, para o aço 1020 nas soluções destacadas na tabela.

Solução	pH	Potencial de corrosão (ECS)	E (mV)			
			Pot. equil. H/H ⁺ mV (ECS)	Pot. equil. Fe/Fe ²⁺ mV (ECS)	ΔE_H	$\Delta E_{\Phi\varepsilon}$
					$E_{cor} - E_{H/H^+}$	$E_{cor} - E_{Fe/Fe^{2+}}$
1	8,4	-707	-737	-892	30	185
5	8,2	-748	-726		-22	144
6	8,3	-735	-732		-3	157
7	8,3	-723	-732		9	169
8	8,3	-754	-732		-22	138

Tabela 5 - Potencial de corrosão do aço carbono e seus respectivos valores de corrente obtidos a partir das curvas de polarização ensaiadas em soluções modificadas da solução NS4.

Solução	E corrosão (mV)	Densidade de corrente anódica 50 mV acima Pot. de corrosão em (μ A)	Densidade de corrente anódica 100 mV acima Pot. de corrosão em (μ A)
1	-707	11,6	24,5
5	-748	22,2	46,5
6	-735	35,3	79,1
7	-723	18,6	38,6
8	-754	16,3	36,4

Com base nos resultados obtidos na figura 8 pode-se afirmar que a adição de tiosulfato acentuou o processo de corrosão. Isto pode ser constatado quando confrontamos os altos valores de densidade de correntes obtidos nas curvas de polarização com as altas taxas de perda de massa obtidas na figura 10. Com base nos dados da figura 10 nota-se que o corpo de prova imerso na solução 8 apresentou a maior perda de massa.

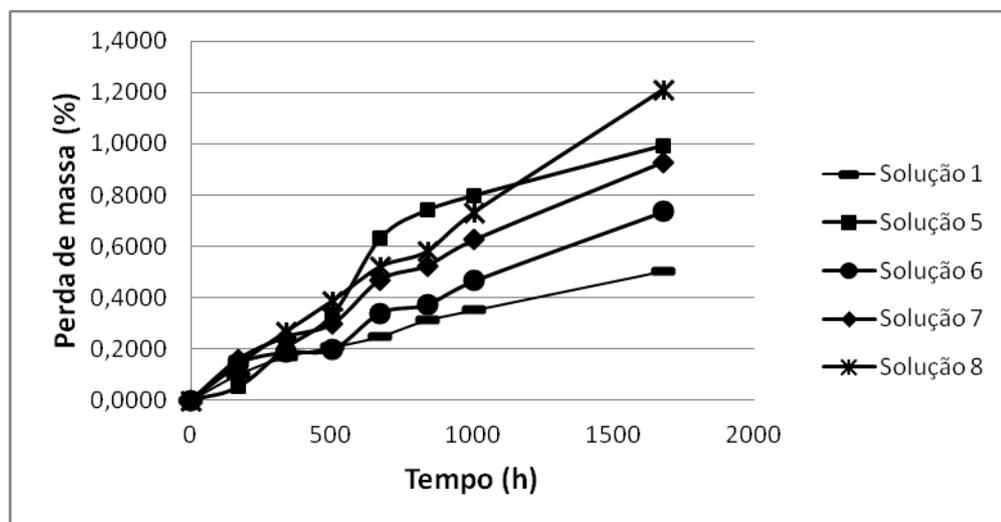


Figura 10 - Perda de massa em porcentagem, realizada em NS4 e suas variações.

Assim como no item anterior, a figura 11 revela uma pequena variação do potencial de corrosão ao longo do tempo. Neste caso, pode-se observar que o potencial de corrosão final se situou dentro do domínio de corrosão com solubilidade do íon Fe^{2+} , de acordo com o diagrama de equilíbrio eletroquímico de Pourbaix [4] (figura 6).

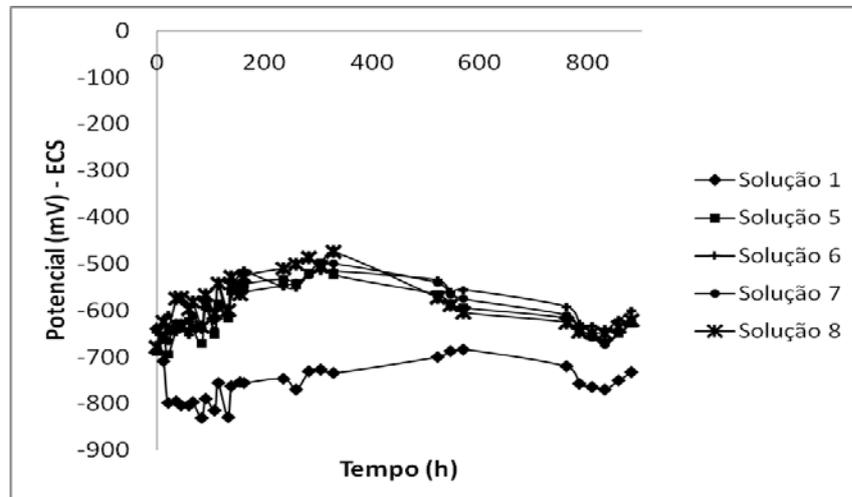


Figura 11 - Curvas de variação de potencial ao longo do tempo.

3.3 Soluções NS4 mais cimento

Para esta fase do projeto foram propostas adições mássicas de cimento nas soluções de NS4 e suas variações, a fim de quantificar a melhor proporção solo/cimento. Neste caso, foram avaliadas as relações de 5%, 10% e 15% de adição de cimento nas diversas soluções sintéticas NS4 modificadas.

Com a adição do cimento contendo 5%, 10% e 15% o pH das soluções ficaram situados respectivamente em 12,8; 13,1 e 13,26. Como não houve uma variação significativa no pH, foi proposto uma avaliação em um mesmo gráfico de polarização.

O aumento do pH devido à adição de cimento podem alterar as características do óxido formado, de acordo com o diagrama de Pourbaix [4]. Óxidos e hidróxidos de ferro podem se formar nesses valores de pH. Alguns destes compostos são de caráter protetor contra a corrosão, como é o Fe_2O_3 [3].

Na figura 12 estão indicados as curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas nas soluções 9, 10 e 11, bem como os potenciais de equilíbrio do hidrogênio H/H^+ e Fe/Fe^{2+} . A composição destas soluções foi indicada na tabela 1. Como pode ser observado pela curva de polarização anódica os corpos de provas ensaiados nas soluções 10 e 11 apresentaram comportamentos praticamente coincidente, onde os potenciais de pite e domínio de passivação mantiveram-se bem próximos. Assim sendo, podemos considerar que a adição de 15% de cimento torna-se desnecessária, pois a adição de 10% é mais do que necessária para

proteger a estrutura metálica desejada. Ou seja, criar condições termodinâmicas estáveis de formação do filme passivo de oxido de ferro. Estes valores estão expressos numericamente nas tabelas 6 e 7.

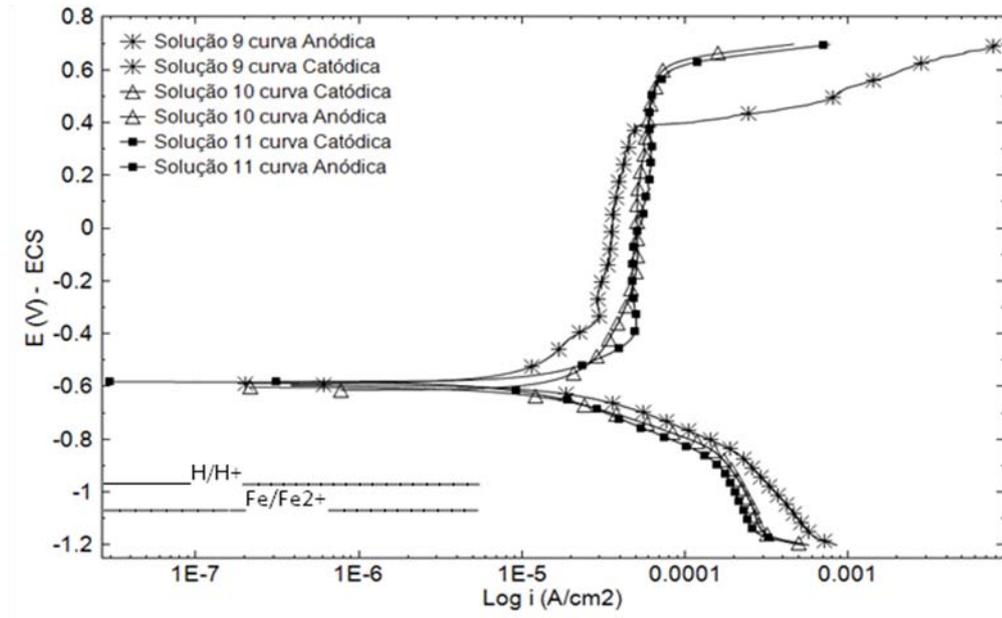


Figura 12 - Curvas de polarização realizadas em solução base de NS4 mais 5%, 10% e 15% de cimento, respectivamente denominadas soluções 9, 10 e 11.

Através da análise das curvas anódicas é possível verificar que a adição do cimento promoveu um aumento do pH para em torno de 12. Desta forma, nota-se que o aço apresentou domínio de passivação com estabilidade do oxido de ferro Fe_2O_3 , segundo o diagrama de equilíbrio eletroquímico de Pourbaix (figura 6). Pode-se observar que houve um aumento no domínio de passivação da solução com 10% do que para a solução com 5% de cimento. Contudo, o aumento de 10 para 15% na adição de cimento não promoveu aumento no domínio de passivação. Assim, conclui-se que 10% é uma concentração ideal de cimento para o aço passar nestas soluções testadas (tabela 7).

Tabela 6 - Potenciais de corrosão, equilíbrio H/H^+ e equilíbrio Fe/Fe^{2+} obtidos na condição naturalmente aerada, para o aço 1020 nas soluções destacadas na tabela.

Solução	pH	Potencial de corrosão (ECS)	E (mV)			
			Pot. equil. H/H^+ mV (ECS)	Pot. equil. Fe/Fe^{2+} mV (ECS)	ΔE_H	ΔE_{Φ_e}
					$E_{cor} - E_{H/H^+}$	$E_{cor} - E_{Fe/Fe^{2+}}$
9	12,5	-586	-979,75	-1064,75	393,75	478,75
10	13,1	-612	-1015,21	-1100,21	403,21	488,21
11	13,2	-580	-1021,12	-1106,12	441,12	526,12

Tabela 7 – Potenciais e domínio de passivação

Solução	pH	Pot. de Corrosão (mV)	Pot. de Pite (mV)	Domínio de Passividade $E_{pit} - E_{cor}$
9	12,5	-586	381	967
10	13,1	-612	600	1212
11	13,2	-580	593	1173

O ensaio de perda de massa juntamente com as curvas de polarização e potencial ao longo do tempo, convergem para um mesmo resultado (figura 13). Nesta caso pode-se observar que o aço carbono apresenta grande perda de massa quando submetido a uma mistura de cimento inferior a 10%.

De acordo com o ensaio de perda de massa na solução 9 apresentou uma corrosão acelerada, isto talvez pode ser explicado pelo baixo potencial de pite e com isso lhe inferiu um baixo domínio de passividade.

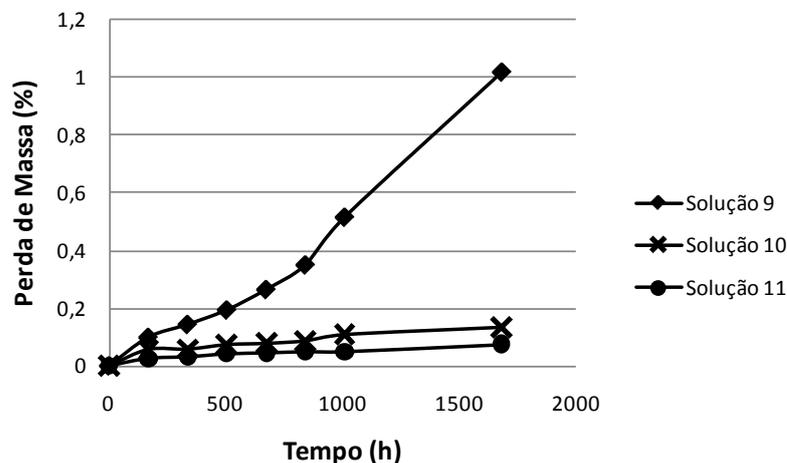


Figura 13 - Perda de massa em porcentagem, realizada em NS4 com adição de variações mássicas de cimento.

O ensaio de potencial ao longo do tempo (figura 14) revela uma pequena variação no potencial de corrosão. Neste caso, pode-se notar que o potencial final ficou estável próximo a -700 mV, fazendo uma análise segundo o diagrama de Pourbaix, o potencial de corrosão se situou dentro do domínio de passivação, com estabilidade do óxido de ferro Fe_2O_3 .

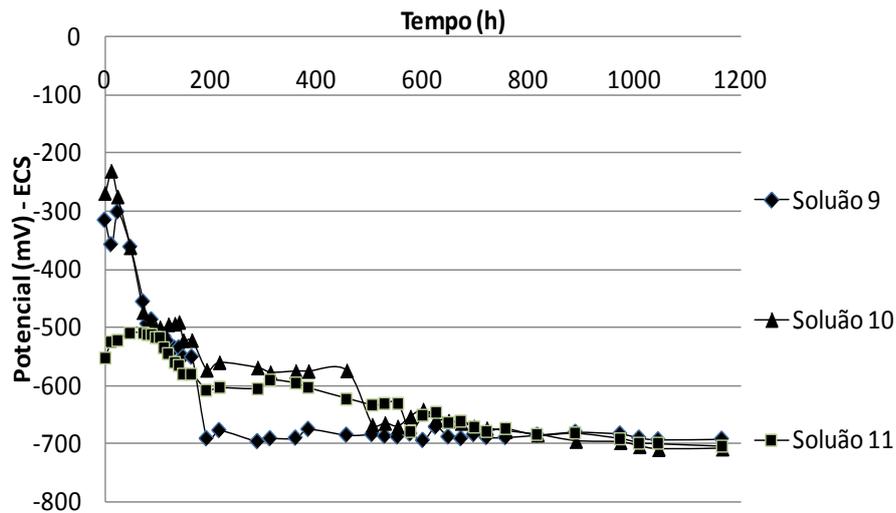


Figura 14: Curvas de variação de potencial ao longo do tempo.

3.4 Soluções NS4 tiossulfato mais cimento

Com o intuito de suprimir os efeitos da corrosão em solos sintéticos discutidos no item 4.2, foram realizados os seguintes ensaios: Neste caso foram adicionados 5%, 10% e 15% de cimento em solução de NS4 mais tiossulfato, os valores dos pH sofreram pequenas alterações ficando em torno de 13.

Na curva de polarização e perda de massa mostrados nas figuras abaixo, verifica-se que as porcentagens mássicas de cimento de 5% e 10% apresentaram instabilidade do filme passivo de oxido, apresentando dissolução ativa no meio.

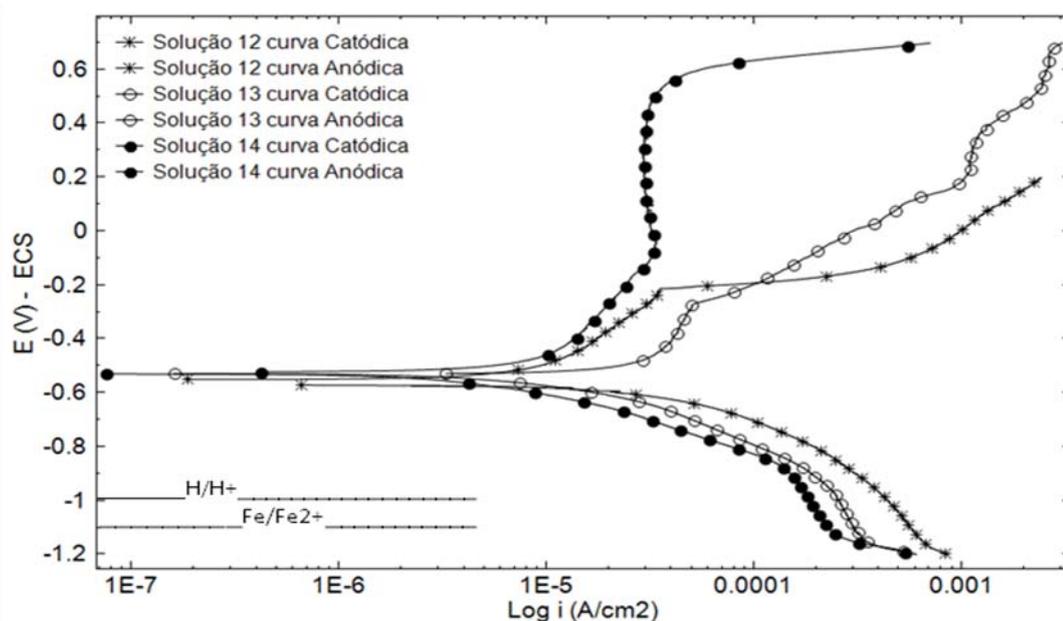


Figura 15 - Curvas de polarização realizadas em solução base de NS4 tiossulfato mais 5%, 10% e 15% de cimento, respectivamente denominadas soluções 12, 13 e 14.

Tabela 8 - Potenciais de corrosão, equilíbrio H/H^+ e equilíbrio Fe/Fe^{2+} obtidos na condição naturalmente aerada, para o aço 1020 nas soluções destacadas na tabela.

Solução	pH	Potencial de corrosão (ECS)	E (mV)			
			Pot. equil. H/H^+ mV (ECS)	Pot. equil. Fe/Fe^{2+} mV (ECS)	ΔE_H	$\Delta E_{\Phi\varepsilon}$
					$E_{cor} - E_{H/H^+}$	$E_{cor} - E_{Fe/Fe^{2+}}$
12	12,8	-550	-997,48	-1082,48	447,48	532,48
13	13,1	-527	-1015,21	-1100,21	488,21	573,21
14	13,2	-521	-1021,12	-1106,12	500,12	585,12

Com adição de tiosulfato a camada passiva gerada pelo meio ficou instável para os valores de 5% e 10% de cimento, tornando-se necessária a adição de 15% de cimento fundamental para garantir a proteção do ferro. Isto pode ser verificado fazendo uma análise comparativa com os dados obtidos através da tabela 9, onde somente a solução 14 apresenta alto potencial de pite e um domínio de passividade bem elevado comparado as soluções 12 e 13.

Tabela 9 – Potenciais e domínio de passivação

Solução	pH	Pot. de Corrosão (mV)	Pot. de Pite (mV)	Domínio de Passividade $E_{pit} - E_{cor}$
Solução	12,8	-550	-212	338
Solução	13,1	-527	-270	257
Solução	13,2	-521	548	1069

A figura 16 mostra a grande perda de massa do aço carbono, alcançando próximo de 2 por cento para a adição de 5% de cimento. Bem como também apresenta a baixa taxa de corrosão para a porcentagem de 15%, solução 14.

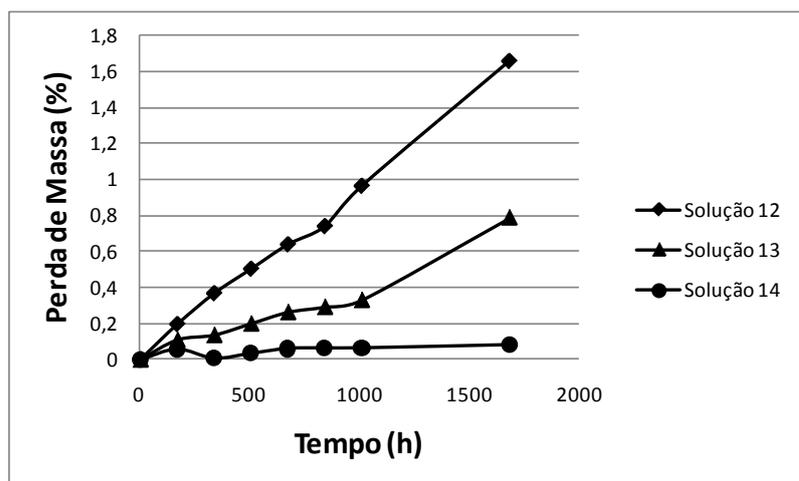


Figura 16 - Perda de massa em porcentagem, realizada em NS4 tiosulfato com adição de variações mássicas de cimento.

O potencial ao longo do tempo (figura 17) estabilizou-se para todas as soluções com um valor de aproximadamente -700 mV com base no eletrodo de referencia de calomelano saturado.

Com adição de tiosulfato não foi notada alteração no potencial final com relação ao item analisado 4.3. Com base no diagrama de Pourbaix [4] o potencial se situou no domínio de formação de óxidos protetores do ferro.

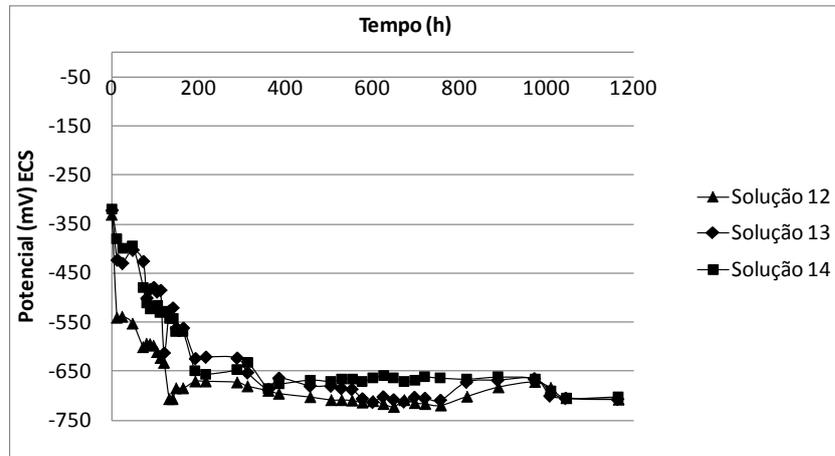


Figura 17 - Curvas de variação de potencial ao longo do tempo.

3.5 Soluções de extrato aquoso de areia

3.5.1 Caracterização da areia mais corrosiva

O estudo com areia foi para avaliar se esta areia seria mais corrosiva que as soluções sintética NS4 modificada. Para esta etapa do projeto foram preparados extratos aquosos de areia seguindo o mesmo critério de preparação para extratos de solos. A figura 18 foi obtida a partir dos ensaios de polarização realizados nos extratos aquosos de areia com a finalidade de determinar o extrato aquoso mais corrosivo, com base nos dados obtidos pela curva de polarização pode-se determinar que a amostra de areia fina apresentou uma densidade de corrente superior a areia grossa. Esta análise foi útil para direcionar os novos ensaios, feita a análise ficou definido, que para os ensaios que se sucedem foram usados somente o extrato aquoso de areia fina denominada solução 15.

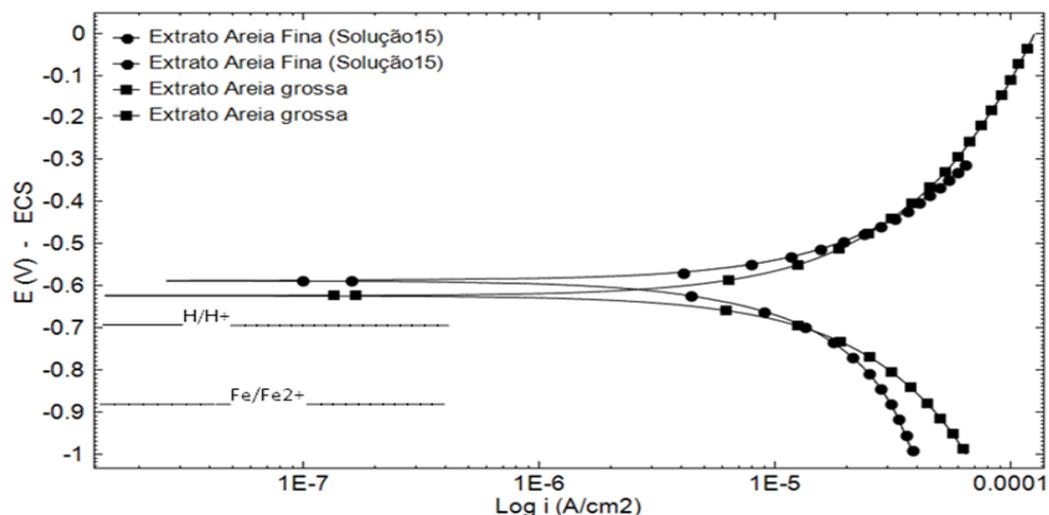


Figura 18 - Curvas de polarização nos extratos aquosos de areia fina e grossa, pH 7,7.

Tabela 10: Potenciais de corrosão do aço carbono 1020 e seus respectivos valores de corrente lidos a partir das curvas de polarização ensaiadas em extratos aquosos de areia fina e grossa como recebidas.

Solução	pH	E corrosão (mV)	i corrosão (μ A)	Densidade de corrente anódica 10 mV acima Pot. de corrosão em (μ A)	Densidade de corrente anódica 100 mV acima Pot. de corrosão em (μ A)
Solução 15	7,7	-585	0,1574	2,26	21,02
Areia Grossa	7,8	-621	0,1663	2,08	16,92

Na figura 19 foram realizadas curvas de polarização potencioestáticas anódica e catódica, nesta curvas foram avaliadas agressividade das soluções usadas como base para modificações. Pode-se notar pela tabela 1 que a variação de pH para estas soluções foi ligeiramente pequena, podendo assim ser avaliadas em uma mesma curva de polarização. Como já foi previsto em literaturas anteriores a densidade de corrente foi maior na solução 5, isto se deve a adição de tiosulfato presente no meio. O aço 1020 apresentou dissolução ativa nas três soluções, ou seja, não foi observado nenhum domínio de passivação numa faixa de 300 mV de polarização. Observa-se inicialmente que o potencial de corrosão quase não se alterou com a adição de tiosulfato à solução padrão NS4. Foi observada uma alteração pouco mais significativa no potencial somente na curva extraída a partir do extrato aquoso de areia solução 15, onde também pode se observar uma densidade de corrente menor que nas soluções 1 e 5.

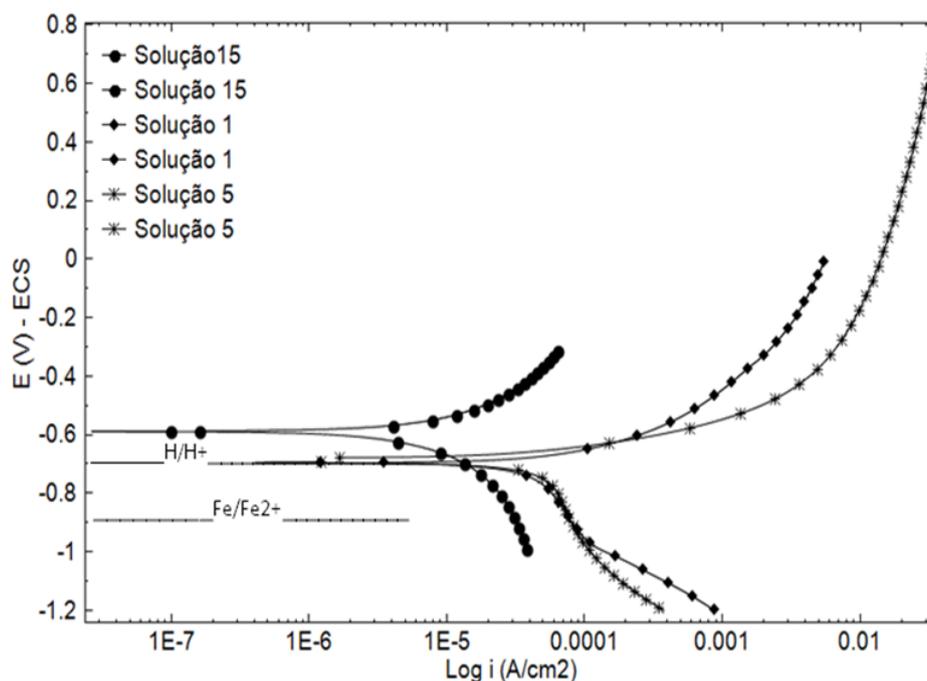


Figura 19 - Curvas de polarização catódica e anódica realizadas nas soluções 1, 5 e 15.

Tabela 11 - Potenciais de corrosão, equilíbrio H/H^+ e equilíbrio Fe/Fe^{2+} obtidos na condição naturalmente aerada, para o aço 1020 nas soluções destacadas na tabela.

Solução	pH	Potencial de corrosão (ECS)	E (mV)			
			Pot. equil. H/H^+ mV (ECS)	Pot. equil. Fe/Fe^{2+} mV (ECS)	ΔE_H	ΔE_{Φ_c}
					$E_{cor} - E_{H/H^+}$	$E_{cor} - E_{Fe/Fe^{2+}}$
Solução 15	7,5	-586	-684	-892	98	306
Solução 1	8,4	-707	-744		37	185
Solução 5	8,2	-748	-726		-22	144

3.5.2 Extrato aquoso de areia mais cimento

Com a determinação das curvas de polarização e potencial ao longo do tempo foi possível determinar que as soluções que contém uma percentagem mássica de cimento menor que dez por cento apresentou instabilidade nos resultados, as polarizações realizadas nas soluções contendo 5% de cimento não apresentaram valores significativos de passivação como pode ser observado na figura 20.

Apesar da solução 16 apresentar comportamento semelhante as demais na figura 20, ela não pode ser caracterizada como se houvesse passivação, pois as densidades de correntes são cerca de dez vezes maiores que na solução 17 e 18. Desta forma pode-se afirmar que pela altos fluxos de corrente e pela elevada perda de massa que este meio proporciona pode-se concluir que 5% de cimento não é suficiente para garantir a proteção do ferro.

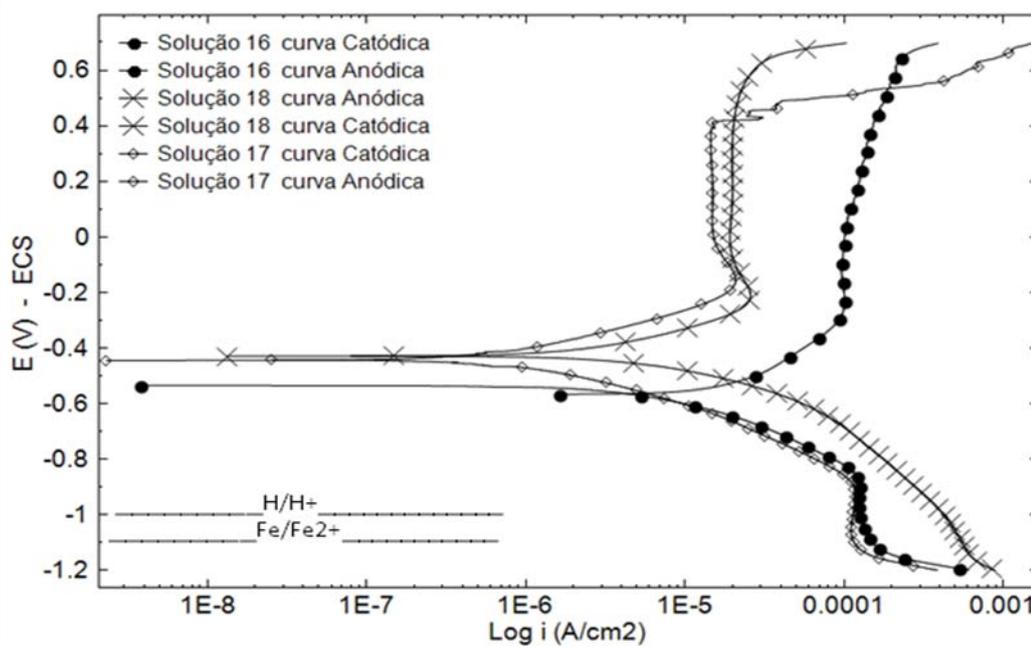


Figura 20 - Curvas de polarização realizadas em extrato aquoso de areia mais 5%, 10% e 15% de cimento, respectivamente denominadas soluções 16, 17 e 18.

Tabela 12 - Potenciais de corrosão, equilíbrio H/H^+ e equilíbrio Fe/Fe^{2+} obtidos na condição naturalmente aerada, para o aço 1020 nas soluções destacadas na tabela.

Solução	pH	Potencial de corrosão (ECS)	E (mV)			
			Pot. equil. H/H^+ mV (ECS)	Pot. equil. Fe/Fe^{2+} mV (ECS)	ΔE_H	$\Delta E_{\Phi\varepsilon}$
					$E_{cor} - E_{H/H^+}$	$E_{cor} - E_{Fe/Fe^{2+}}$
Solução 16	12,9	-565	1003,4	-1088,4	438,4	523,4
Solução 17	13,2	-443	1021,1	-1106,1	578,1	663,1
Solução 18	13,3	-428	-1027	-1112	599	684

A tabela 13 não apresenta os potenciais de pite e domínio de passividade, pois estes valores para serem quantificados o fluxo de corrente deve ser bem pequeno para caracterizar como passivação do material, nota-se que para a solução 16 o óxido formado é muito instável e não promoveu a impermeabilidade necessária para a passivação.

Tabela 13 – Potenciais de pite e domínio de passividade.

Solução	pH	Pot. de Corrosão (mV)	Pot. de Pite (mV)	Domínio de Passividade $E_{pit} - E_{cor}$ (mV)
16	12,9	-565	Não apresentou	Não apresentou
17	13,2	-443	412	855
18	13,3	-428	451	879

A adição de 10 e 15 por cento de cimento no extrato aquoso de areia garantem uma perda de massa bem pequena como pode ser constatado pela figura 21. Fica claro que a adição de cimento tem caráter fundamental para promover a proteção do ferro, as taxas de perda

material para o meio aquoso são bem irrisórias quando comparados com soluções sem cimento.

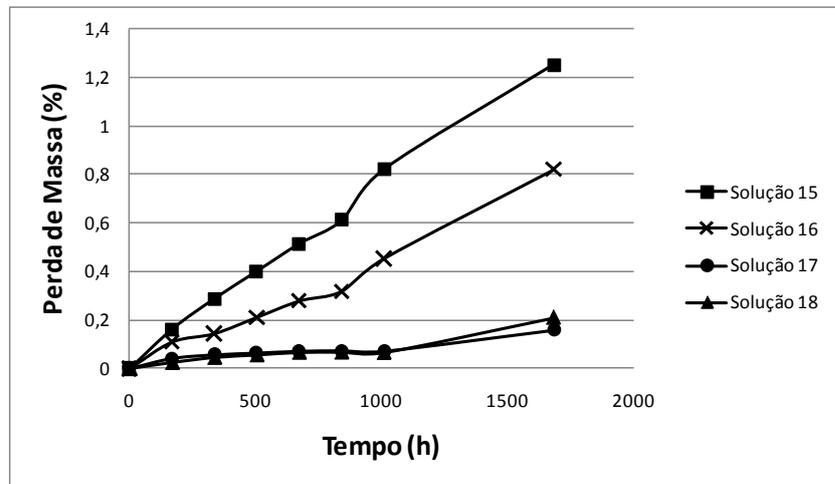


Figura 21 - Perda de massa em porcentagem, realizada em extrato aquoso de areia com adição de variações mássicas de cimento.

O potencial ao longo do tempo estabilizou-se para todas as soluções com um valor de aproximadamente -600 mV com base no eletrodo de referencia de calomelano saturado. Situando-se assim no domínio de passivação segundo diagrama Pourbaix [4].

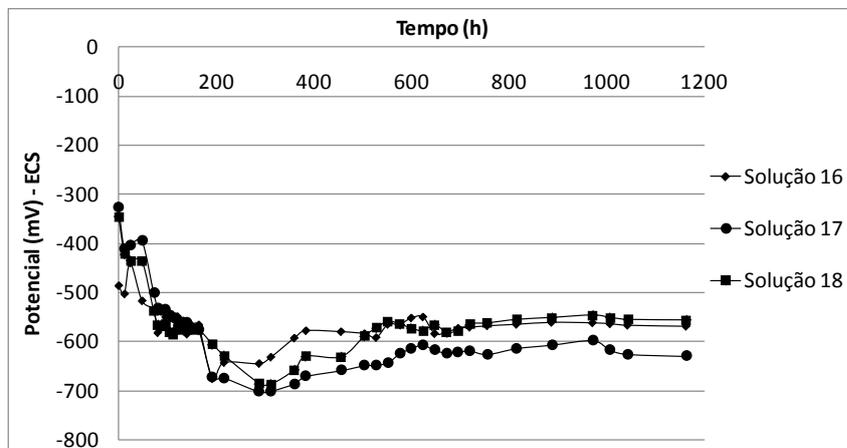


Figura 22 - Curvas de variação de potencial ao longo do tempo.

4 Conclusões

1. Foi observado que o aço carbono 1020 apresentou dissolução ativa em todas as soluções estudadas que não apresentaram mistura de cimento, sendo que a maior taxa de dissolução anódica ocorreu na solução mais concentrada em cloreto e na presença de tiosulfato de sódio.

2. Comparando as soluções de teste, observa-se que o tiosulfato de sódio foi o agente mais agressivo nas soluções. Para garantir o processo de passivação do metal na presença de tiosulfato foram necessários 15% de cimento nas soluções sintéticas testadas. Para porcentagens menores de cimento os corpos de prova apresentaram dissolução anódica. Contudo, para as soluções a base de NS4 e modificações respectivamente soluções (9, 10 e 11) e soluções a base de extrato aquoso de areia soluções (16,17 e 18), 10% de cimento garantem a passivação do material reduzindo de forma considerável a perda de massa do material.
3. Desta forma pode-se concluir que a adição de cimento provoca um aumento do pH deixando o meio mais alcalino. Isto pode trazer grandes benefícios para a resistência a corrosão, pois, alguns óxidos a que se formam em meios alcalinos podem se tornarem revestimentos naturais do ferro denominando estado de passivação do material.

5 Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pela UFSJ, CAPES, CNPq e FAPEMIG.

6 Referências bibliográficas

- [1] 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, 1994.
- [2] BUENO, A. H. S., “Avaliação integrada de mecanismos de falha por corrosão em dutos”, *Tese de Dsc*, COPPE/PEMM/UFRJ, Brasil, 2007.
- [3] CÓRDOBA C., MEJÍA M. A., CALDERÓN J. A., ECHEVERRÍA F., MORALES M. “Mitigação da Corrosão de Estruturas Enterradas por Modificação do Solo” INTERCORR2010_034.
- [4] POURBAIX, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Nace international, 2 ed., Bélgica, Cebelcor, 1974.
- [5] ROCHA, S. M. S., “Avaliação da Utilização de Nitrato por Cultura Mista Enriquecida com Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) em Efluente Contendo Sulfato”. *Tese de Msc*, UFU, Brasil, 2006.