

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).

Uso do sensor de oxigênio e do sensor de umidade durante análise de corrosividade de solos

Silva J. Maurílio^a, Cabussú S. Mário^b, Portella F. Kleber^c, Pereira Ap. Príncia^d, Brambilla J.C.Kelly^e, Cerqueira P. Daiton^f, Rogério Salles^g

Abstract

It is common to identify the corrosion of structures buried in soils by the loss of mass in test bodies buried steel. The mass loss in metallic materials, constitute the most precise form for evaluation metallic materials corrosion in soils. This accompaniment should be long periods and this is incompatible times with the projects engineering. There are needs to evaluation the buried structures corrosion in short periods of time. For this reason, several researchers studys measures indirect methods with base on physical-chemical parameters. This work presents humidity sensor and oxygen sensor to characterize the soil corrosivity. To verify the conformity oxygen sensor, it is measurements electrochemical potentials using a selective membrane. Starting from electrochemical potentials took place calculations to obtain oxygen amounts in " ppm " dissolved in soil. When confronting the results between oxygen sensor with theoretical values, a significant relationship was observed, what comes to back its use for evaluated study in soil corrosivity. In relation humidity sensor, it is commented details about as should be established a perfect use this sensor for study in soil corrosivity.

Keywords: underground corrosion, soil corrosion, electrochemical sensor, oxygen reduction.

Resumo

O diagnóstico ideal para identificar a corrosão de estruturas enterradas em solos, pode ser feito pelo ensaio de perda de massa de corpos de prova de aço enterrado. Os ensaios de perda de massa em materiais metálicos constituem a forma mais precisa de avaliação da corrosão de materiais metálicos em solos, porém este acompanhamento deve ser conduzido durante períodos longos, muitas vezes incompatíveis com os projetos de engenharia. A necessidade de obtenção da avaliação da corrosão de estruturas enterradas em períodos de tempo curtos, têm levado vários pesquisadores a estudar métodos de medidas indiretas que se baseiam em parâmetros físico-químicos. Este trabalho apresenta o sensor de umidade e o sensor de oxigênio como complemento aos ensaios físico-químicos comumente utilizados para caracterizar a corrosividade de um determinado tipo de solo. Para verificar a conformidade do sensor de oxigênio, fez-se medições de potenciais eletroquímicos usando uma membrana seletiva aos íons hidrogênio. A partir desses potenciais realizou-se cálculos matemáticos para obter as quantidades de oxigênio em "ppm" dissolvido na umidade existente em um determinado solo. Ao confrontar os resultados de quantidade de oxigênio, ora obtidos a partir do sensor de oxigênio estudado, ora obtidos a partir dos valores teóricos, observou-se uma

^a Doutor, Químico – LACTEC

^c Doutor, Químico – LACTEC

^e Química – LACTEC

^g Engenheiro Eletricista - COELBA

^b Mestre, Engenheiro Eletricista - COELBA

^d Engenheira Mecânica - LACTEC

^f Engenheiro Eletricista - COELBA

significativa relação, o que vem a respaldar a adequação desse sensor avaliado no estudo da corrosividade de solos. Em relação ao sensor de umidade, comenta-se os detalhes criteriosos que devem ser estabelecidos para um perfeito uso deste sensor no estudo da corrosividade de solos.

Palavras-chave: corrosão pelo solo, sensor eletroquímico, redução do oxigênio.

Introdução

A corrosão de estruturas enterradas pode ser causada tanto pelas propriedades físico-químicas e biológicas do solo (agressividade específica) como por fatores externos (agressividade relativa). Como fatores externos podem-se citar correntes de fuga e contato entre diferentes metais. A agressividade específica está intimamente ligada às propriedades locais, tais como: resistividade, umidade, acidez ou alcalinidade, permeabilidade, presença de sais solúveis e microorganismos. Estes fatores atuam em conjunto e a corrosividade dos solos não deve ser avaliada com base em propriedades isoladas. A presente proposta descreve a obtenção de umidade e de quantidade de oxigênio em ppm, por meio de sensores eletroquímicos. Estes parâmetros influenciam a corrosividade dos solos e podem ser critérios alternativos para a avaliação da mesma. Estes critérios são complementares aos já existentes e, como nenhum envolve todas as variáveis, vários deles devem ser avaliados de forma a se obter resultados confiáveis. Foram analisadas amostras previamente coletadas em postos de gasolina^(01,02), na profundidade de 1,5 m, que é geralmente a profundidade onde são enterrados os tanques de combustíveis. Com exceção da areia lavada em conjunto com o despolarizante abaixador de resistividade de solo⁽⁰³⁾, cujo pH variou de 9 a 12, as amostras trabalhadas apresentaram valores de pH próximo de 6, diferindo significativamente em suas características físicas. Com o intuito de averiguar uma possível relação entre a umidade e a quantidade de oxigênio existente em solos, foram realizados diversos ensaios laboratoriais. A seguir são apresentados os procedimentos que devem ser cumpridos em cada etapa envolvida neste trabalho. As soluções usadas para as medições de umidades pelo sensor de umidade acima citado, foram preparadas a partir de solos secos. Nesses solos, água destilada foi acrescentada, em quantidades de 10 ml, até o ponto de saturação do solo. Paralelamente, às medições com sensor de umidade, determinou-se a porcentagem de água no solo por meio de métodos convencionais de pesagem, antes e após a evaporação da água. O valor da resistência foi obtido por um MegaOhmímetro, apropriado para medir altas resistências. As soluções usadas para as medições de oxigênio pelo sensor recém desenvolvido foram feitas em soluções de cloreto de sódio, em quantidade de 25 ml e a diferentes concentrações (0,05 M; 0,1 M; 0,5 M; 1 M). Estas concentrações são relativas à (1800 a 36000) ppm, onde 0,05 M = 1800 ppm; 0,1 M = 3524 ppm; 0,5 M = 18000 ppm; 1 M = 36000 ppm. Finalmente foi determinada a quantidade de oxigênio em areia lavada e comprada no comércio local, além de areia lavada juntamente com um despolarizante abaixador da resistividade de solos.

Metodologia

Curva de resistividade do solo

A curva de resistividade do solo em função da porcentagem de água, foi determinada^(04,05) através de procedimentos do GCOI/SCM (1995), resumida a seguir: Seca-se totalmente a amostra do solo em estufa e pulveriza-se em moinho. Mede-se o valor da resistividade através

de caixa padrão "soil box" com instrumento adequado. Adiciona-se água destilada às amostras, com incremento de 5% em volume (30 ml), medindo-se os valores de resistividade para cada teor de água.

Sensor de umidade do solo

O sensor de umidade estudado foi o eletrodo de dióxido de manganês comercial. O eletrodo de óxido estudado foi do tipo sensor resistivo. Este eletrodo foi bastante efetivo com relação à quantidade de água adicionada em dois tipos de solos estudados. O sensor de umidade estudado se baseia na condutividade iônica e, por isso, foi usado com injeção de corrente alternada (a.c). O sensor de umidade "tipo resistivo fabricado no mercado" apresenta um par de eletrodos de platina. As platinas são fixadas mecanicamente. Entre elas é colocado um tubo de vidro contendo alumina (1,5 mm de espessura). Sobre a alumina é colocado o óxido (0,4 mm de espessura). A pasta de óxido é misturada com água destilada e secada cuidadosamente na temperatura ambiente. Um valor de resistência elétrica é medida através da queda de potencial criada sobre uma resistência padrão colocada em série no sensor. A corrente máxima que passa nessa resistência padrão é abaixo de 10µA. A sensibilidade deste sensor é definida na razão da resistência entre o ar seco e o ar molhado. O sensor tipo resistivo tem uma estrutura cristalina de $\gamma\text{-MnO}_2$. Este óxido é muito estável e o valor de resistência é bem definido quando se tem 80 % de umidade, onde a sua resistência mede 2 000 Ohms. Para baixas umidades os valores de resistências estão alguns $\text{K}\Omega$ acima de 2 000 Ohms. O grande decréscimo verificado na presença de umidade pode ser atribuído a uma maior condução protônica dentro do óxido. As soluções usadas para as medições de umidades através do sensor de umidade acima citado, foram preparadas a partir de solos secos. Nesses solos, água destilada foi acrescentada, em quantidades de 10 ml, até o ponto de saturação do solo. Paralelamente, às medições com sensor, determinou-se a umidade do solo através do método convencional por pesagem, antes e após a evaporação da água. O valor da resistência foi obtido por um MegaOhmímetro, apropriado para medir altas resistências.

Sensor de oxigênio

O sensor de oxigênio estudado foi extraído de um equipamento comumente encontrado no comércio local. O sensor estudado tem uma extremidade plana, o que permite, ser utilizado para obter a quantidade de oxigênio em pequenas quantidade de umidade (gotículas de água). A equação de NERST⁽⁰⁶⁾ para uma reação geral do tipo da reação (1) é conforme equação (2):

$$S_{ox} + n e^- = S_{red} \quad (1)$$

Sendo que:

S_{ox} é a espécie oxidada.

S_{red} é a espécie reduzida.

n é o número de elétrons envolvidos no processo.

$$E_{S_{ox}/S_{red}} = E_{eS}^0 + (R/n)T \ln(a_{S_{ox}}/a_{S_{red}}) \quad (2)$$

Sendo que:

$E_{Sox/Sred}$ é o potencial do eletrodo da espécie oxidada pela espécie reduzida.

$E^0_{Sox/Sred}$ é o potencial padrão do eletrodo da espécie oxidada pela espécie reduzida.

$R T/n F$ é uma constante relacionada com a T=temperatura, R=constante real dos gases, n=número de elétrons envolvidos no processo e F=constante de Faraday.

$\ln a_{Sox}$ é o logaritmo da atividade da espécie oxidada.

$\ln a_{Sred}$ é o logaritmo da atividade da espécie reduzida.

A equação de NERST para a reação (3) é conforme equação (4):



Sendo que: “O₂” é o oxigênio gasoso, “OH⁻” é a hidroxila e “H₂O” é a água.

$$E_{O_2/OH^-} = E^0_{O_2/OH^-} + (R/n) T \ln (p_{O_2} / a_{OH^-}^4) \quad (4)$$

Sendo que:

E_{O_2/OH^-} é o potencial do eletrodo de oxigênio.

$E^0_{O_2/OH^-}$ é o potencial padrão do eletrodo de oxigênio.

$R T/n F$ é uma constante relacionada com a T=temperatura, R=constante real dos gases, n=número de elétrons envolvidos no processo e F=constante de Faraday.

$\ln a_{OH^-}$ é o logaritmo da atividade dos íons hidroxilas.

$\ln p_{O_2}$ é o logaritmo da pressão parcial do gás oxigênio.

Ao dividir todos os termos da equação (4) por 4, tem-se a equação (5)

$$(E_{(O_2/OH^-)}/4) = (E^0_{(O_2/OH^-)}/4) + (1/4) R/n T \ln (p_{O_2} / a_{OH^-}^4) \quad (5)$$

Ao transformar o ln para log, a equação (5) pode ser escrita conforme a equação (6):

$$E_2 = E^0_2 + (1/4) R/n T \ln (p_{O_2} / a_{OH^-}^4) \quad (6)$$

Sendo que:

$$R = \frac{23}{n} \cdot F \cdot \frac{1}{91}$$

O $\log a_{OH^-}$ é igual ao pOH, e o pOH é conforme a equação (7):

$$pOH = 14 - pH \quad (7)$$

Então tem-se:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{1}{n} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln(10 \cdot pH) \quad (8)$$

Finalmente tem-se:

$$E_2 = K + \frac{1}{n} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln(10 \cdot p_{O_2}) - 6 \cdot pH \quad (9)$$

O desenvolvimento do sensor de oxigênio foi baseado na teoria representada pela equação (9):

Com objetivo de saber a veracidade da equação 9, isto é, verificar se o coeficiente angular de "E" em relação ao " $\log p_{O_2}$ ", é realmente o valor de 15 mV, obteve-se os valores de " $\log p_{O_2}$ " conforme equação (10):

$$(E_2 - K) + 6 \cdot pH = \frac{1}{n} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln(10 \cdot p_{O_2}) \quad (10)$$

As medições das concentrações de oxigênio foram feitas em soluções de cloreto de sódio, em quantidade de 25 ml e a diferentes concentrações (0,05 M; 0,1 M; 0,5 M; 1 M). Estas concentrações são relativas à (1800 a 36000) ppm, onde 0,05 M = 1800 ppm; 0,1 M = 3524 ppm; 0,5 M = 18000 ppm; 1 M = 36000 ppm.

Para realizar as medições de potenciais foi construído um terminal de ouro (catodo) e um terminal de prata/cloreto de prata (anodo). Esses terminais ficaram imersos em um eletrólito de cloreto de potássio que era adicionado somente no instante de realizar as medições. O terminal de ouro foi envolvido pela membrana seletiva aos íons hidrogênio e ao gás oxigênio. O terminal de ouro foi colocado no polo negativo do multímetro de alta impedância. O polo positivo do multímetro de alta impedância foi colocado em um eletrodo de platina existente no laboratório. Os valores de potenciais foram registrados após 3 minutos de estabilização e os valores obtidos foram de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados de potenciais com a pressão parcial de oxigênio.

SOLUÇÕES TRABALHADAS	Parâmetros				
	[O ₂]/ppm	E/mV	pH	(E ₂₁ - K) + 6pH	log p _{O₂}
NaCl 1M (1 800 ppm)	4,12	280	5,28	596,8	40
NaCl 0,5M (3 600 ppm)	4,53	215	5,28	531,8	35
NaCl 0,1M (18 000 ppm)	3,85	200	5,28	516,8	34
NaCl 0,05M (36 000 ppm)	3,89	190	5,57	524,2	35

Ao graficar o potencial em relação ao “ $\log p_{O_2}$ ” obteve-se a Figura 1. Pela Figura 1, verifica-se uma inclinação de 14,32 mV e portanto observa-se uma perfeita concordância com o valor teórico de 15 mV, conforme mostrado na equação (9).

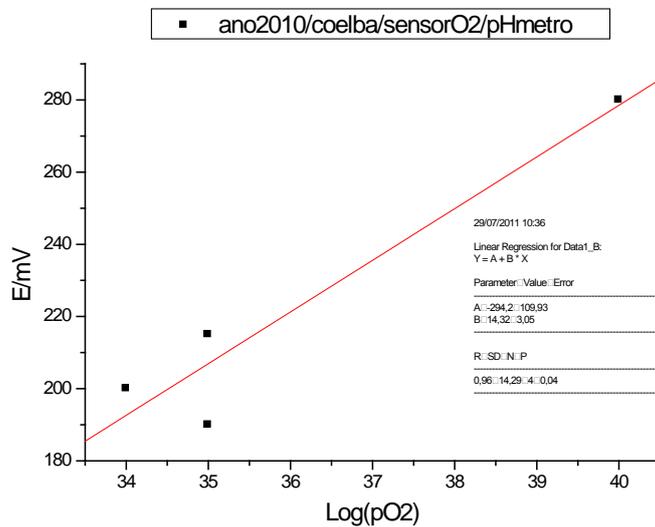


Figura 1 – Potencial do terminal 2 do sensor em relação ao $\log p_{O_2}$

Ao graficar o potencial em relação ao pH, obteve-se a Figura 2. Pela Figura 2, verifica-se uma inclinação de -59 mV e portanto observa-se uma perfeita concordância com o valor teórico de -60 mV, conforme mostrado na equação 9.

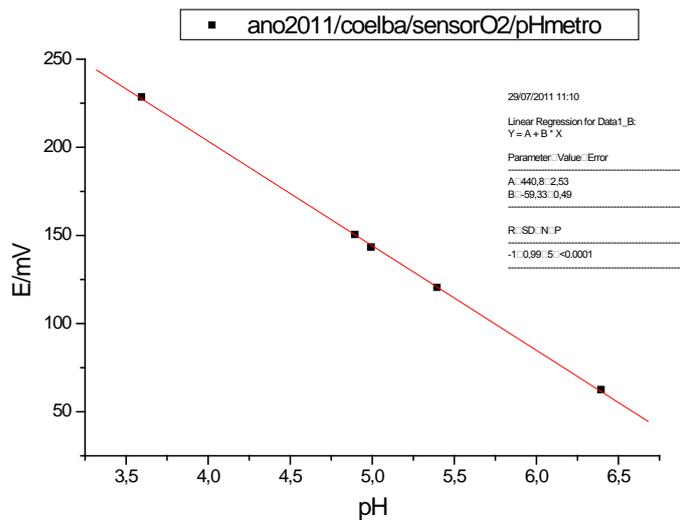


Figura 2 – Potencial medido no terminal 1 do sensor em relação ao pH

Resultados e discussão

Sensor de umidade do solo

A variação da resistividade em relação ao aumento da quantidade de água (em porcentagem) adicionada no solo Roda Velha pode ser vista na Figura 3.

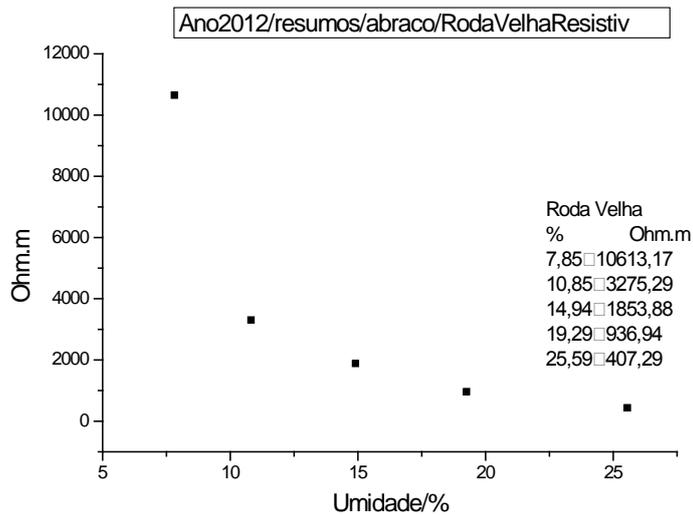


Figura 3 – Resistividade em função da umidade para Roda Velha

A variação da resistividade em relação ao aumento da quantidade de água (em porcentagem) adicionada no solo Dona Francisca pode ser vista na Figura 4

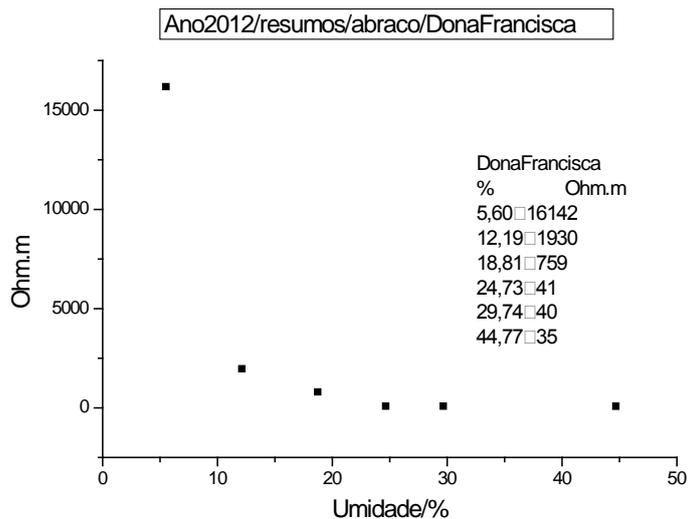


Figura 4 – Resistividade em função da umidade para Dona Chica

A variação da resistência em relação ao aumento da quantidade de água (em porcentagem) adicionada nos solos estudados podem ser vista na Figura 5.

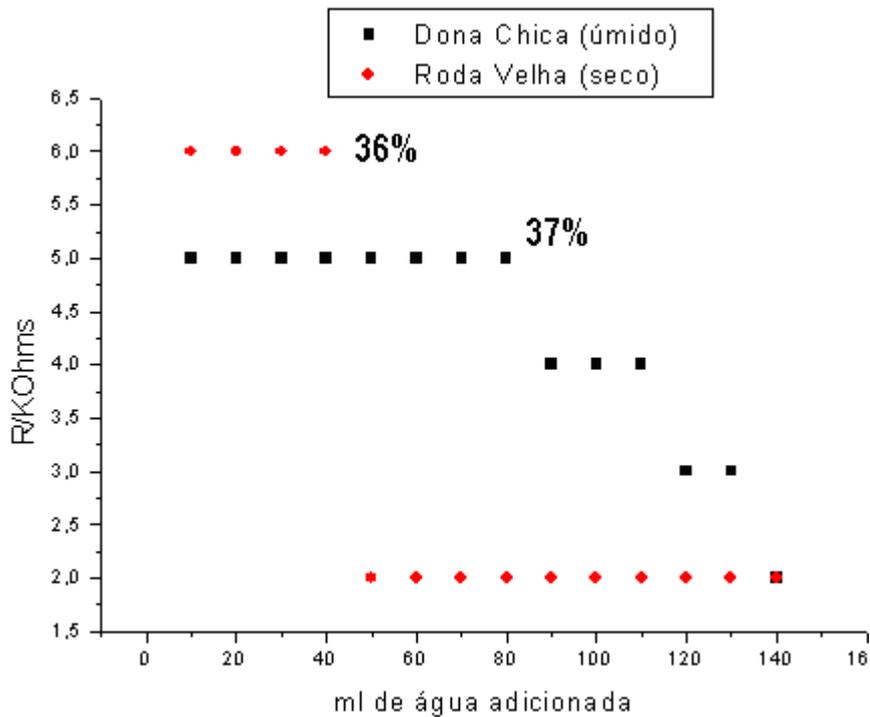


Figura 5 – Resistência obtida pelo sensor de umidade

Na Fig.5, observa-se que a resistência se mantém constante em 5 kΩ ou em 6 kΩ até próximo de 40% de umidade. Após 40% de umidade verifica-se uma diminuição abrupta da resistência. A diminuição abrupta da resistência está relacionada com o aumento da umidade. A diminuição da resistência, após 40 % de umidade, está relacionada com o aumento do número de transporte (t_i). Este número de transporte aumenta com o aumento da umidade. É sabido que o MnO_2 possui uma condutividade promovida pelos prótons, quando este óxido está em presença de umidade. O fato da resistência apresentar alto valor para o intervalo de umidade abaixo de 40%, pode ser explicado pelo fato de que, nesta região a condução eletrônica é muito maior que a condução iônica.

Na Fig.5 observa-se que a resistência se mantém constante até próximo de 40% de umidade (36% para o solo arenoso ou seco e 37% para o solo argiloso ou úmido). Nesta Figura, verifica-se uma diferença marcante entre o solo arenoso e o solo argiloso, quando a análise é feita, a partir de “ml” de água adicionada ao solo. A resistência diminui de forma abrupta em 50 ml de água para o solo arenoso e vai diminuir de forma abrupta somente em 90 ml para o solo argiloso. Como a diminuição abrupta da resistência acontece quando o solo tem uma porcentagem de água em torno de 40 %, conclui-se que o solo arenoso chega em 40 % de água, de forma mais fácil, ou mais rápida, ou com menos água que o solo argiloso. Análise similar pode ser feita quando o solo está saturado com água, de modo que, o solo arenoso satura com água quando adiciona-se 50 ml em 100 gramas de solo (1:0,5), já o solo argiloso satura somente quando é adicionado 120 ml de água em 100 gramas de solo (1:1).

Os valores medidos mostram que o sensor de umidade pode ser usado para saber (com precisão) quando o solo está saturado com água. Também pode ser usado para se ter uma idéia aproximada da capacidade de retenção de água de um solo.

Sensor de oxigênio

Previamente ao uso do sensor de oxigênio, foi construída curva de resistividade em relação à quantidade de água adicionada em areia lavada, a qual foi comprada no comércio local. Também foi construída curva de resistividade em função da quantidade de água para a areia lavada e comprada no comércio local, juntamente com um despolarizantes abaixador da resistividade, conforme podem ser visto nas Figuras 6 e 7.

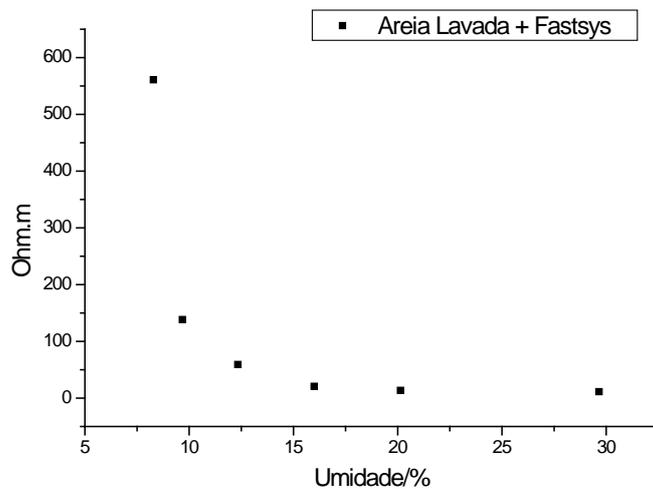


Figura 6 – Variação da resistividade para areia lavada com aditivo

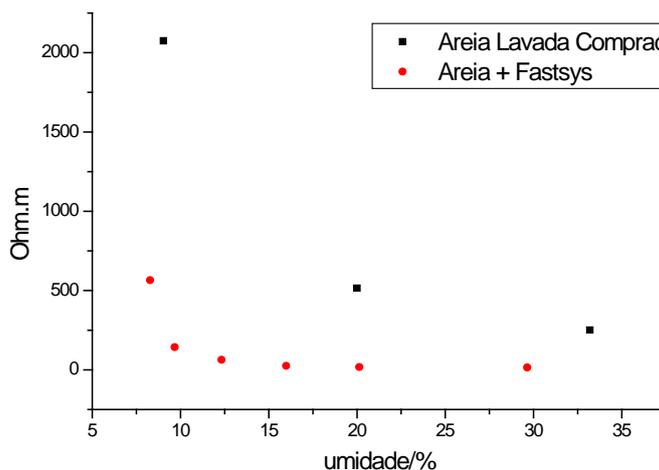


Figura 7 – Variação da resistividade para amostras estudadas

Juntamente com as medidas de resistividade, foram determinadas as concentrações de oxigênio pelo uso do sensor de oxigênio em relação à quantidade de água adicionada em areia lavada. Também foi verificada a concentração de oxigênio em relação à quantidade de água adicionada em areia lavada juntamente com o despolarizante acima descrito (vide Figura 8)

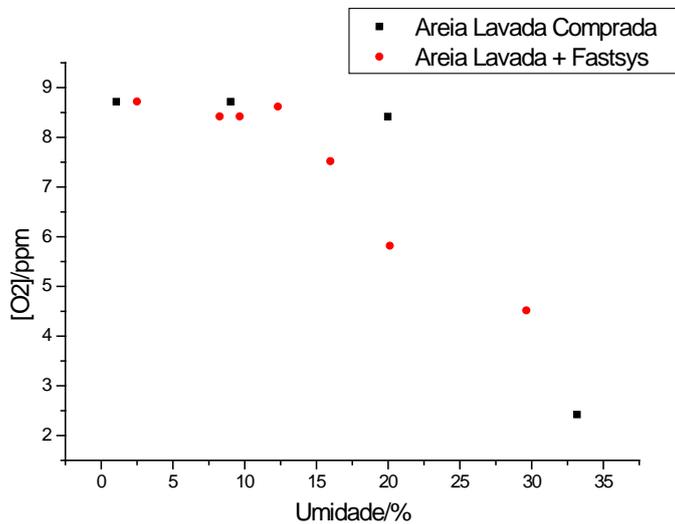


Figura 8 – Quantidade de oxigênio obtida com sensor

A granulometria simples da areia estudada é conforme a Tabela 2:

Tabela 2 – Granulometria simples da areia estudada.

Granulometria simples da areia	%	gramas
	Retido na peneira 2 mm	10
Retido na peneira 0,42 mm	49	462,8
Passante	41	385,2
Total		940,2

De acordo com a Figura 8, observa-se que a quantidade de oxigênio varia com o aumento de água em areia. Quando a areia está com até 20% de umidade a concentração de oxigênio é próximo de 9 ppm. A partir de 20% de umidade a concentração de oxigênio diminui de forma acentuada até próximo de 3ppm quando a areia alcança 30% de umidade. Este comportamento de diminuição da concentração de oxigênio está relacionado com a quantidade de espaços vazios na areia. Esses espaços vazios estão preenchidos com ar contendo oxigênio. Na medida em que adiciona água na areia, os espaços vazios vão sendo preenchidos com água e o oxigênio é expulso pela evaporação ou pela dissolução deste na água.

A diminuição do oxigênio na areia com despolarizante foi menos acentuada que na areia pura. Isto mostra que ao colocar o despolarizante na areia, este fez com que o número de espaços vazios da areia fosse diminuído, mesmo quando esse conjunto (areia + despolarizante) estava seco. A similaridade da Fig.5 com a Fig. 8 é muito grande, mostrando que existe uma relação entre a diminuição do oxigênio com o aumento da umidade.

Conclusões

Os valores de umidade obtidos mostram que o sensor de umidade pode ser usado para saber (com precisão) quando o solo está saturado com água. Também pode ser usado para se ter uma idéia aproximada da capacidade de retenção de água de um solo.

Em relação ao sensor de oxigênio e confrontando-se os valores medidos com os valores calculados teoricamente pela equação representada pela reação catódica de redução do oxigênio, é observado uma significativa similaridade. Isto pode respaldar em um adequado uso do sensor de oxigênio desenvolvido para se ter uma idéia aproximada da quantidade de oxigênio presente em um solo.

Referências bibliográficas

(01) JUNIOR O.R. **Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb₂O₅/ Cu, Nb₂O₅/ Ni e Nb₂O₅/ Al aplicados por aspersão térmica para estruturas enterradas de Linhas de Transmissão.** 2010 158p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Setor de tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

(02) SILVA J.M. e CABUSSÚ M.S. **Melhoramento de solos não corrosivos para uso em aterramento elétrico visando casamento de impedância com o cabo de descida de postes de distribuição.** INTERCORR2010. Fortaleza. Ceará. Maio (2010).

(03) SILVA J.M. **Patente de invenção sobre “despolarizante condutivo, como alternativa para sistema de aterramento convencional”.** INPI protocolo número 0000221104649769. Agosto (2011).

(04) GCOI/SCM – Setor elétrico brasileiro. **Obtenção do potencial de corrosão no solo.** (1995).

(05) PROJETO DE NORMA ABNT 03:102.01-008. **Materiais de aterramento.** COBEI. Fevereiro (2012).

(06) BARD A. and FAULKNER L.R. **Electrochemical methods - Fundamentals and applications** - J. Wiley (1980).

* * *