

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Desenvolvimento de soluções sintéticas para simular diferentes tipos de solo para uso em laboratório

Joseane M. Giarola^a, Aline Bonaccorsi^b, Bernardo A. F. Santos^b, José A. C. P. Gomes^c,
Patricia B. Martelli^d, Alysson H. S. Bueno^e

Abstract

NS4 solution is used to simulate synthetic soils in laboratory environments. However, due to the existence of different kinds of soil, it is necessary to develop different synthetic solutions. Therefore, the objective of this work was to develop synthetic solutions for laboratory use that include a large variety of kinds of soil with different physicochemical properties. The electrochemical tests the team carried out were electric potential over time, polarization curves, electrochemical impedance and mass loss. The solutions were obtained by altering the concentration of a standard solution of NS4 and adding sodium thiosulphate, sodium chlorate and cement. The results demonstrated that carbon steel presents the lowest resistance to corrosion when exposed to sodium chlorate and thiosulphate solutions. Adding 5 wt. % of cement was enough to simulate alkaline soils, in which the passivation process occurred. Sodium thiosulphate was used to simulate sulphate-reducing bacteria, and ensuring that the passivation actually takes place on the metal required that a 5 wt. % of cement be added to the synthetic solution with this reactant. Sodium chlorate was added to simulate coastal regions. The passivation process was not reached when adding 5, 10 and 15 wt.% of cement.

Keywords: Soil corrosivity, physicochemical properties, synthetics soil solutions, cement, sodium thiosulphate and sodium chlorate

Resumo

A solução NS4 é usada para simular solos sintéticos em laboratórios. No entanto, devido aos diferentes tipos de solos, é necessário o desenvolvimento de diferentes soluções sintéticas. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver soluções sintéticas para uso em laboratório que abranjam uma variedade de tipos de solos com diferentes propriedades físico-químicas. Os ensaios eletroquímicos realizados foram de potencial em função do tempo, curvas de polarização, impedância eletroquímica e perda de massa. As soluções foram desenvolvidas alterando as concentrações da solução padrão NS4 e adicionando tiosulfato de sódio, cloreto

^a Engenheira Química – Universidade Federal de São João del Rei

^b Estudante de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de São João del Rei

^c PHD, Engenharia de Materiais e Metalúrgica – Universidade Federal do Rio de Janeiro

^d PHD, Química – Universidade Federal de São João del Rei

^e PHD, Engenharia de Materiais e Metalúrgica – Universidade Federal de São João del Rei

de sódio e cimento. Os resultados mostraram que o aço carbono apresenta menor resistência à corrosão quando exposto a soluções de cloreto de sódio e tiosulfato. A adição de 5% (m/v) de cimento foi o suficiente para simular solos alcalinos, nos quais ocorra o processo de passivação. O tiosulfato de sódio foi usado para simular bactérias redutoras de sulfato, para garantir o processo passivo no metal foi necessária adição 5% (m/v) de cimento nas soluções sintéticas com este reagente. O cloreto de sódio foi adicionado para simular solos de regiões costeiras, o processo de passivação estável não foi alcançado ao se adicionar 5%, 10% e 15% (m/v) de cimento.

Palavras-chave: Corrosividade dos solos, propriedades físico-químicas, soluções sintéticas de solo, cimento, tiosulfato de sódio e cloreto de sódio.

Introdução

A maior parte das pesquisas relativas a solos estão focadas na melhoria das propriedades mecânicas. Contudo, os desenvolvimentos de métodos para evitar processos de corrosão em estruturas metálicas enterradas não são muito estudados (1).

Cada tipo de solo apresenta sua própria característica e propriedades que variam de acordo com a profundidade (2). Devido a essa grande variedade de composição, a corrosividade do solo varia de forma bastante ampla (3).

Segundo Yan, et al., a corrosão das estruturas metálicas está mais relacionada as propriedades físico-químicas do solo do que ao tipo de material usado (4). A corrosividade do solo é um importante fator associado ao processo de corrosão em estruturas enterradas, como dutos, tanques e linhas de transmissão. Portanto, as análises de corrosividade do solo tornam-se necessárias, dadas as grandes quantidades de estruturas enterradas em diferentes tipos de solos e também a fim de evitar desastres ambientais, perda de vida e recursos financeiros (2).

A corrosividade do solo pode ser separada por agressividade relativa ou específica. A agressividade relativa está associada a interferências e problemas com a proteção catódica, a segunda depende das propriedades físico-químicas e bacteriológicas de solo, tais como a resistividade, pH, acidez total, umidade, potencial redox, cloreto, sulfeto e bactérias redutoras de sulfato (5).

A solução NS4 é amplamente utilizada para simular solos sintéticos. No entanto, Parkins (6) desenvolveu esta solução com base nas características físico-químicas do solo inglês. Considerando esse fator, esta solução sintética não pode ser usada para simular todos os tipos de solo, devido à elevada complexidade das propriedades físico-químicas que os mesmos podem apresentar. Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver soluções sintéticas para uso em laboratório que abranjam uma variedade de tipos de solos com diferentes propriedades físico-químicas, como solos que apresentam bactérias redutoras de sulfato, solos de regiões costeiras e solos alcalinos, a partir da solução NS4. O cimento foi adicionado para simular solos alcalinos, fazendo com que o aumento do pH promova a passivação do metal. Além disso, a adição de tiosulfato de sódio tem o intuito de simular a ação das bactérias redutoras de sulfato (SRB) e o cloreto de sódio foi usado para simular regiões costeiras. Com base nestes resultados, será possível desenvolver diferentes soluções sintéticas para uso em laboratório, simulando solos com diferentes propriedades físico-químicas.

Metodologia

As soluções sintéticas (Tabela 1) foram testadas em triplicada no aço API X65. Os seguintes ensaios eletroquímicos foram realizados: potencial em função do tempo, curvas de polarização, impedância eletroquímica e perda de massa.

Tabela 1 - Composição química das soluções sintéticas de solo.

Solução	pH	Conteúdo						
		KCl (g/L)	CaCl ₂ (g/L)	NaHCO ₃ (g/L)	MgSO ₄ .7H ₂ O (g/L)	NaS ₂ O ₃ .5H ₂ O (g/L)	NaCl (%)	Cimento (% (m/v))
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	12,8	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	0	5
10	13,1	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	0	10
11	13,2	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	0	15
12	12,8	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	2,4810	0	5
13	13,1	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	2,4810	0	10
14	13,2	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	2,4810	0	15
15	8,1	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	3,5	0
16	12,3	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	3,5	5
17	12,4	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	3,5	10
18	12,5	0,1220	0,0930	0,4830	0,1310	0	3,5	15

Para os ensaios de polarização e impedância eletroquímica foi usada uma célula convencional de três elétrodos, na qual o aço API X65 foi o eletrodo de trabalho, a platina foi usada como contra eletrodo e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência.

As curvas de polarização anódicas e catódicas, naturalmente aeradas, foram obtidas a partir das soluções. A taxa de varredura nos ensaios de polarização foi de 60 mV/min.

Na impedância eletroquímica a amplitude utilizada foi de 5 mV (ECS), com a frequência de 30 kHz a 10 mHz.

No ensaio de potencial versus tempo, o potencial de corrosão livre foi monitorado três vezes por dia durante quarenta dias ou até a sua estabilização.

A perda de massa foi monitorada semanalmente. Após cada semana de imersão, os corpos de prova foram lavados, secados e pesados. E posteriormente os corpos de prova foram novamente imersos em soluções.

Resultados e discussão

As soluções de 1 a 4 foram testadas com o intuito de simular a solução NS4 e algumas das suas possíveis variações. O tiosulfato foi adicionado na solução NS4 e suas variações, formando as soluções denominadas como 5, 6, 7 e 8, com o objetivo de simular uma estrutura enterrada em solos contaminados com bactérias redutoras de sulfato (BRS). Estas bactérias geram H_2S , que atuam no processo de corrosão do aço e podem induzir a fragilização por hidrogênio (7 e 8).

Segundo a literatura (9), o pH dos solos geralmente encontra-se numa faixa de 5 a 8. Assim, o cimento foi adicionado às soluções 9, 10 e 11 para elevar o valor do pH até o meio ficar alcalino e simular um solo anticorrosivo. Nesse caso, foram avaliadas as relações quando se adicionou 5%, 10% e 15% (m/v) de cimento na solução sintética NS4. Estas concentrações de cimento foram estudadas para verificar a melhor proporção de solo/cimento afim de simular um solo sintético alcalino.

O pH de soluções (9, 10 e 11) aumentaram de 8,4 (solução 1) para 12,80; 13,10 e 13,26 após a adição de 5%, 10% e 15% (m/v) de cimento respectivamente, tornando-o mais alcalino. De acordo com o diagrama de Pourbaix (10), óxidos e hidróxidos de ferro podem formar em pH alcalino alguns compostos protetores contra a corrosão, como o Fe_2O_3 (11). Portanto, a adição de cimento cria condições para formar uma película estável de óxido de ferro na superfície do metal.

Com as soluções 12, 13 e 14 pretenderam-se simular uma solução sintética de solo alcalino contaminado com BRS. A solução 15 aspira estudar solos de regiões costeiras, ou seja, próximas ao mar, que apresentam elevada quantidade de íons cloreto. Para finalizar as soluções 16, 17 e 18 representam soluções alcalinas em regiões costeiras, ou seja, com íons cloreto e cimento.

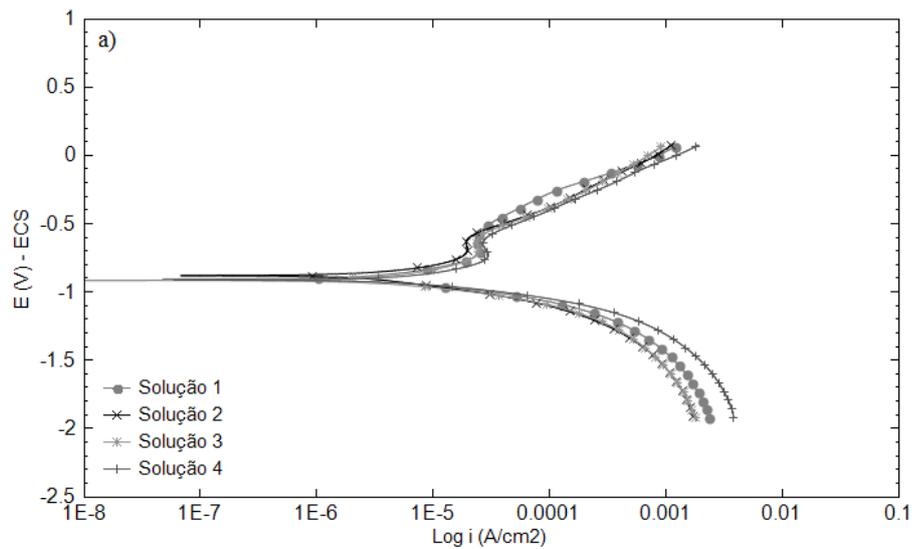
Os potenciais de circuito aberto versus tempo (Tabela 2), das soluções 1 a 8 e 15, estabilizaram com valor situado dentro do domínio de corrosão pelo diagrama de equilíbrio eletroquímico de Pourbaix para o sistema Fe/H_2O a 25 °C (10), assim essas soluções apresentam dissolução anódica, termodinamicamente espontânea.

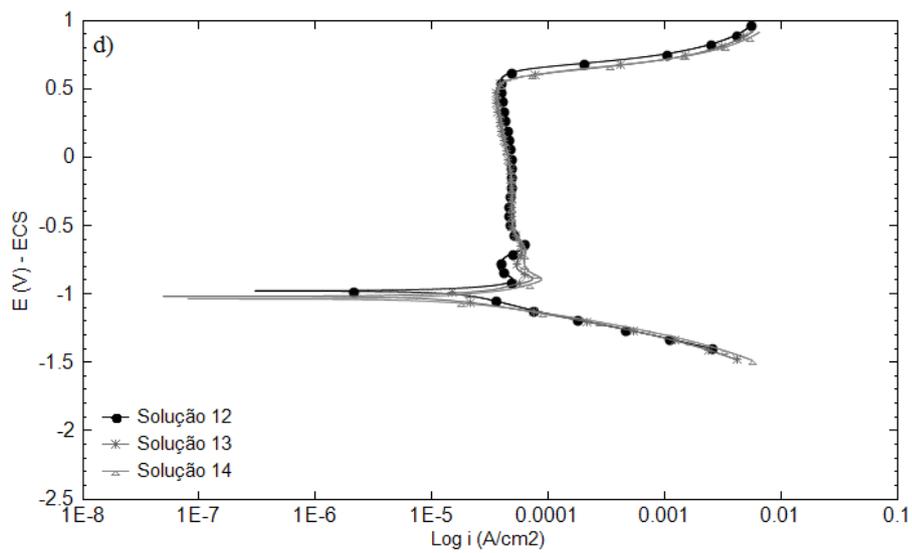
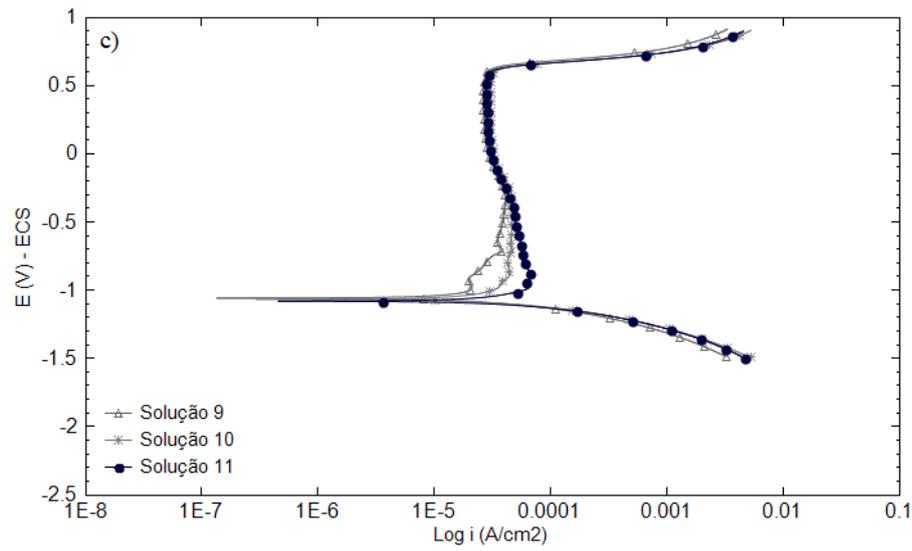
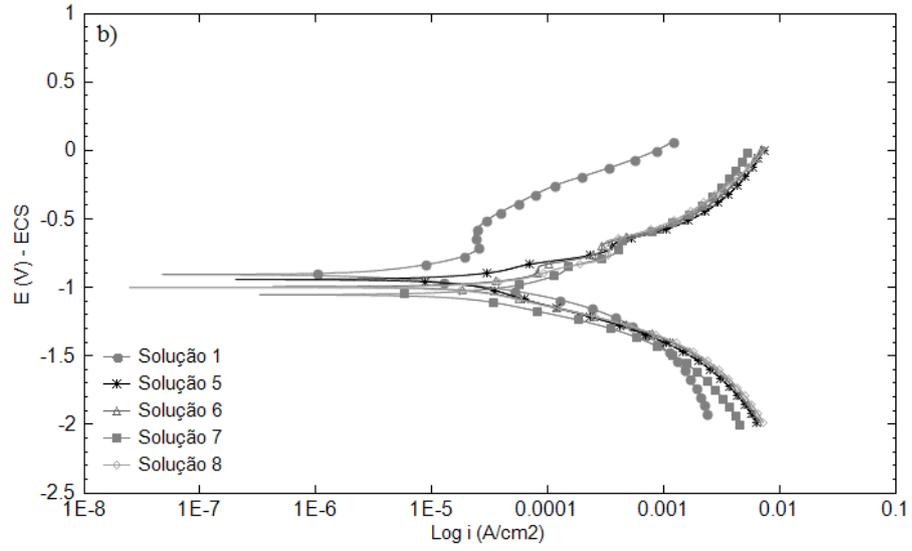
Nas soluções 9 a 14 o potencial de circuito aberto estabilizou com valor de aproximadamente -700 mV (ECS) e nas soluções 16 a 18 estabilizaram com valor por volta de -550 mV (ECS). Não foi observado mudanças no potencial de circuito aberto com a adição de tiosulfato de sódio, ao contrário do que ocorreu com a acréscimo de NaCl que levou uma redução no potencial. De acordo com o Diagrama Pourbaix (10), o potencial de circuito aberto está situado dentro do domínio de passivação, com estabilidade do óxido de ferro (Fe_2O_3) para estas soluções.

Tabela 2 - Potencial versus tempo para as soluções 1 a 18, naturalmente aeradas.

Soluções	Potencial versus Tempo mV (SCE)
1	-789
2	-775
3	-770
4	-777
5	-621
6	-597
7	-603
8	-590
9	-698
10	-700
11	-705
12	-701
13	-701
14	-701
15	-735
16	-556
17	-560
18	-540

A Figura 1 apresenta as curvas de polarização, catódica e anódica, naturalmente aeradas, obtidas com o aço API X65 nas soluções apresentadas na Tabela 1 e descritas acima.





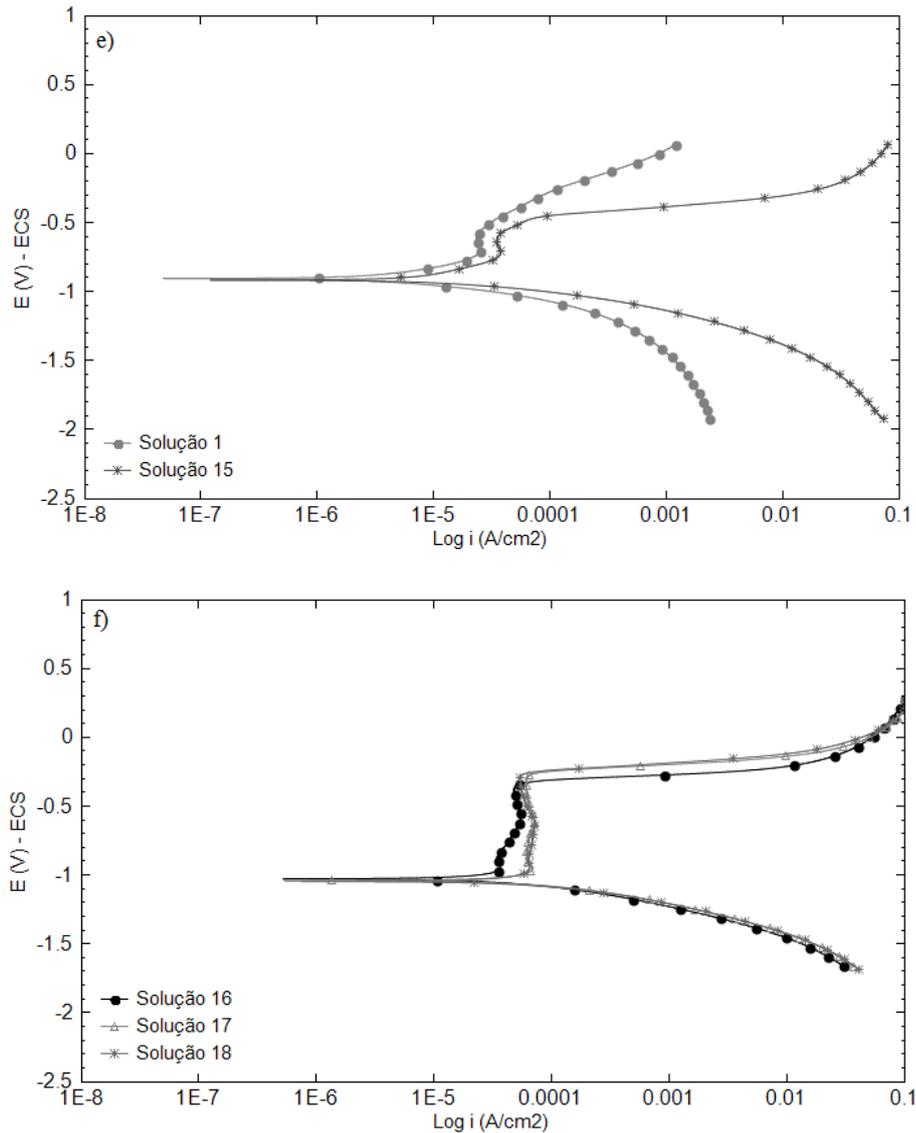


Figura 1 - Curvas de polarização anódica e catódica, naturalmente aeradas, obtidas com o aço API X65 nas soluções de teste.

As densidades de corrente catódicas observadas nas curvas de polarização para todas as dezoito soluções podem ser atribuídas à reação de redução de oxigênio e hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho.

A Figura 1(a) demonstra dissolução ativa do metal sem ocorrer o processo de passivação numa faixa de 400 mV. A variação na composição dos reagentes da solução NS4 (solução 1) não causou mudanças significativas no comportamento das curvas e em seu pH.

A Tabela 3 indica que a segunda e quarta solução são mais agressivas do que a solução NS4 padrão (solução 1). Isso ocorreu porque elas apresentaram maior densidade de corrente em um potencial anódico aplicado a 50 mV e a 100 mV acima do potencial de corrosão. Esta metodologia proporciona uma via para avaliar, em mesmas condições, diferentes curvas potenciodinâmicas, na qual o metal apresentou dissolução ativa. Nesse caso, é possível inferir que provavelmente o aumento na densidade de corrente nas reações anódica ocorreu devido

ao aumento da concentração de cloreto nas soluções 2 e 4. Alguns autores (2, 5 e 12) relatam que os íons cloreto aumentam a condutividade do solo, ocasionando uma diminuição na resistividade o que favorece o processo corrosivo na superfície do metal.

Tabela 2 - Valores de densidade de corrente medidos a 50 e 100 mV acima do potencial de circuito aberto.

Solução	Potencial de circuito aberto (mV)	Densidade de corrente anódica a 50 mV acima do potencial de circuito aberto ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Densidade de corrente anódica a 100 mV acima do potencial de circuito aberto ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1	-719,00	5,87	13,30
2	-710,00	6,33	13,44
3	-721,00	6,13	13,02
4	-718,00	9,58	19,83
5	-781,00	31,30	59,29
6	-777,00	45,59	79,89
7	-803,00	39,36	80,23
8	-782,00	46,53	88,50
15	-720,00	11,15	20,60

Analisando os resultados com base no diagrama de equilíbrio eletroquímico de Pourbaix para o sistema Fe/H₂O a 25 °C (10). As soluções 1, 2, 3 e 4 apresentaram potencial de circuito aberto, em condições naturalmente aeradas, dentro do domínio de corrosão e acima da linha de equilíbrio H/H⁺ (Tabela 4). Neste caso, a reação Fe/Fe²⁺ de dissolução anódica ocorre termodinamicamente espontânea na superfície do aço sem ocorrer processo de passivação.

A redução de hidrogênio não ocorreu na superfície do metal, isso devido ao fato dos testes terem sido realizados em condições naturalmente aeradas. Desta forma, o potencial a circuito aberto se situou acima da linha de equilíbrio H/H⁺, segundo o diagrama de Pourbaix (10). Porém, como verificado por Bueno (8), se os ensaios de polarização sejam realizados em condições desaeradas, provavelmente o aço imerso nas soluções irá apresentar um potencial de corrosão inferior à linha de equilíbrio H/H⁺, levando ao processo termodinamicamente espontâneo de redução do hidrogênio na superfície do metal.

A diferença entre o potencial de corrosão e a linha de equilíbrio Fe/Fe²⁺, indicados nas Tabela 4 são as mínimas sobretensões para alcançar a área necessária da imunidade, de acordo com o diagrama de Pourbaix (10)

Tabela 4 - Circuito de potencial aberto, H/H⁺ equilíbrio e Fe/Fe²⁺ equilíbrio, obtido nas curvas de polarização naturalmente aeradas.

Solução	pH	Potencial de circuito Aberto V (SCE)	Pot. equil. H/H ⁺ mV (SCE)	E (mV)		
				Pot. equil. Fe/Fe ²⁺ mV (SCE)	ΔE_H $E_{OCP} - E_{H/H^+}$	ΔE_{Fe} $E_{OCP} - E_{Fe/Fe^{2+}}$
1	8,40	-719,00	-744,00	-892,00	25,00	173,00
2	8,10	-710,00	-719,00	-892,00	9,00	182,00
3	8,40	-721,00	-744,00	-892,00	23,00	171,00
4	8,30	-718,00	-731,00	-892,00	13,00	174,00
5	8,20	-781,00	-726,00	-892,00	-55,00	111,00
6	8,30	-777,00	-732,00	-892,00	-45,00	115,00
7	8,30	-803,00	-732,00	-892,00	-71,00	89,00
8	8,30	-782,00	-732,00	-892,00	-50,00	110,00
9	13,50	-269,00	-1012,25	-1097,25	743,25	828,25
10	13,08	-280,00	-1014,03	-1099,03	734,03	819,03
11	13,12	-296,00	-1016,32	-1101,39	720,39	805,39
12	12,92	-203,00	-1004,57	-1089,57	801,57	886,57
13	13,16	-277,00	-1018,76	-1103,76	741,76	826,76
14	13,20	-255,00	-1021,12	-1106,12	766,12	852,12
15	8,10	-720,00	-719,00	-892,00	-1,00	172,00
16	12,30	-457,00	-967,93	-1052,93	510,93	595,93
17	12,40	-461,00	-973,84	-1058,84	512,84	597,84
18	12,50	-478,00	-979,75	-1064,75	501,75	586,75

Pela Figura 1(b) é possível observar que ocorreu uma variação significativa da densidade de corrente quando o tiosulfato foi adicionado na solução NS4 padrão (soluções 5, 6, 7 e 8). A solução 1, composta pela solução NS4 padrão, é menos agressiva do que as demais soluções que contém tiosulfato. Isto pode ser comprovado pela análise da Tabela 3, onde as densidades de corrente anódicas são bem maiores em relação a solução NS4 padrão.

Assim sendo, as soluções compostas por tiosulfato (soluções 5, 6, 7 e 8) mostraram densidade de corrente aproximadamente cinco vezes maior que solução 1. As soluções 6 e 8 apresentaram densidade de corrente aproximadamente sete vezes maior que a solução padrão NS4, medido a 50 mV e 100 mV acima do potencial de circuito aberto. Esta solução contém 10% a mais em massa de CaCl₂ e KCl que as demais soluções.

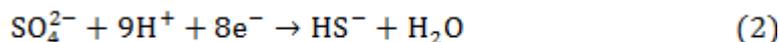
A densidade de corrente da solução 8 não é muito mais significativa que as da solução 6 e 7, com isso podemos concluir que a concentração de tiosulfato de 2,7192 g não é necessária, uma vez que a concentração de 2,4810 g já foi suficiente para simular a presença de bactérias redutoras de sulfato.

Analisando a Tabela 4 e a Figura 1(b) o aço mostrou dissolução ativa em todas as soluções, por estarem acima da linha de equilíbrio Fe/Fe^{2+} , sem apresentarem tendência de passivação, ou seja, o potencial final de corrosão ficou situado dentro do domínio corrosão com solubilidade dos íons Fe^{2+} , de acordo com o diagrama de equilíbrio eletroquímico de Pourbaix (10). Além disso, inicialmente, o potencial de corrosão praticamente não se alterou com a adição de tiosulfato em relação à solução padrão NS4.

Considerando os resultados obtidos na Figura 1(b), pode afirmar-se que a adição de tiosulfato acentuou o processo de corrosão. Neste caso, as seguintes reações ocorreram entre o metal e a soluções com o tiosulfato que tornaram as soluções mais agressivas e anódicas. Segundo Bueno, isso ocorre porque bactérias redutoras de sulfato em meio anaeróbico (simulados pelo tiosulfato) ganham a sua energia bioquímica necessária para o crescimento pela redução de sulfato (SO_4^{2-}) em sulfeto (H_2S , HS^-) usando compostos orgânicos naturais como doadores de elétrons, que são oxidados a CO_2 (esse processo também é conhecido como respiração de sulfato). A reação redução envolve a troca de elétrons para fornecer energia para o metabolismo da BRS. No entanto, se há uma falta de carbono orgânico, o que pode acontecer no final de um biofilme devido à resistência à transferência de massa, BRS pode usar o Fe^0 como doador de elétrons, através da seguinte reação anódica:



Na ausência de oxigênio, os elétrons são aceitos como oxidantes. Assim, as BRS usam SO_4 como um agente oxidante. O sulfato é reduzido a H_2S e HS^- através da reação:



As BRS também podem utilizar o enxofre, tiosulfato, ou ainda CO_2 como agentes oxidantes. Porém existe uma condição para utilizar Fe^0 na reação anódica, as BRS devem formar uma película na superfície do metal, porque os elétrons ferro não podem "nadar em solução aquosa". Em contato direto, a BRS comporta-se como um catalisador biológico fornecendo elétrons para a reação de redução do SO_4 (2 e 8).

Pela análise da figura 1(c) e da Tabela 4, os potenciais a circuito aberto (E_{corr}) das soluções 9, 10 e 11 se encontraram dentro do domínio de passivação, de acordo com o diagrama de equilíbrio eletroquímico de Pourbaix para o sistema Fe/H_2O a 25 °C (10). Este processo de passivação ocorreu devido a adição do cimento que elevou o pH para em torno de 13 (Tabela 4). Neste caso, forma-se uma película protetora de óxido em volta do aço que o protege contra o processo de corrosão. Com base nas curvas de polarização anódica, todas as três soluções causaram a passivação do aço e exibiram comportamento semelhante. Ou seja, apresentaram praticamente o mesmo domínio de passivação, como apresentado na Tabela 5. Assim, pode considerar-se que a adição de 10% e 15% (m/v) de cimento, não é necessário. É possível inferir que 5% (m/v) é a concentração mais ideal de cimento, a fim de simular uma solução alcalina do solo sintético

O potencial a circuito aberto (E_{corr}) das soluções 12, 13 e 14 se encontraram dentro do domínio de passivação pelo diagrama de Pourbaix (10) (Tabela 4). As curvas de polarização (Figura 1(d)) apresentaram o mesmo comportamento da Figura 1(c), porém analisando a

Tabela 5 constata-se que o domínio de passivação obtido nas curvas, 12, 13 e 14 é menor que os da curva 9, 10 e 11. Esse desempenho é explicado pela presença do tiosulfato (Tabela 3 e Figura 1(b)), que causou uma maior agressividade as soluções. Assim sendo, a adição de 5% (m/v) de cimento é a concentração mais ideal para simular uma solução sintética de solo alcalino com a presença de BRS.

As curvas de polarização realizadas para a solução 15 (Figura 1(e)) apresentaram dissolução ativa por se localizar dentro do domínio de corrosão e acima de linha de equilíbrio Fe/Fe^{2+} , segundo o diagrama de Pourbaix (10). Nesse caso, é possível observar que ao adicionar o cloreto de sódio na solução NS4 padrão (solução1) ocorreu um grande aumento na densidade de corrente anódica (Tabela 3), ou seja, a solução 15 demonstra ser bem mais agressiva que a solução NS4 devido a adição dos íons cloreto.

Analisando a Figura 1(f) e a Tabela 5, embora as três soluções tenham apresentado um processo de passivação, elas tiveram menor domínio de passivação em relação as soluções 9 a 14. Neste caso, pode-se observar que os íons cloretos foram mais agressivos ao aço X65 que a própria solução NS4 e o tiosulfato. Neste caso, pode-se inferir que o filme passivo formado foi instável, sugerindo o rompimento e o processo de corrosão em baixos potenciais, ou seja, os potenciais de *pite* das três soluções ocorreram em baixos valores, dando origem a pequenos domínios de passivação. Assim a adição de cimento em 5%, 10% e 15% (m/v) não foi suficiente para causar o processo de passivação com o mesmo domínio de passivação observado nas soluções 9 a 14. Esses resultados estão de acordo com a literatura apresentada por Cordoba (11), os autores descrevem que a adição de cimento na proporção de 5 e 10% (m/v) pode alcançar uma elevada alcalinidade do solo, o que permite a obtenção de valores de pH próximos de 10. No entanto, esta condição não é o suficiente para proporcionar propriedades protetoras para o solo em ambientes contaminados com ions cloreto.

Tabela 5 -Potencial de circuito aberto e domínio de passivação para a solução de 9, 10 e 11.

Solução	pH	Potencial de Circuito Aberto (mV)	Potencial de pite (mV)	Domínio de Passivação $E_{pit} - E_{OCP}$
9	13,05	-281	598,14	1588,33
10	13,08	-290	605,01	1604,28
11	13,12	-296	605,16	1622,49
12	12,92	-194	592,89	1508,46
13	13,16	-277	544,28	1502,81
14	13,2	-281	551,13	1531,7
16	12,3	-457	-378	637,66
17	12,4	-461	-291	720,94
18	12,5	-478	-266	743,4

A Figura 2 apresenta as curvas impedância eletroquímica para as soluções 1 a 18 realizadas no aço API X65.

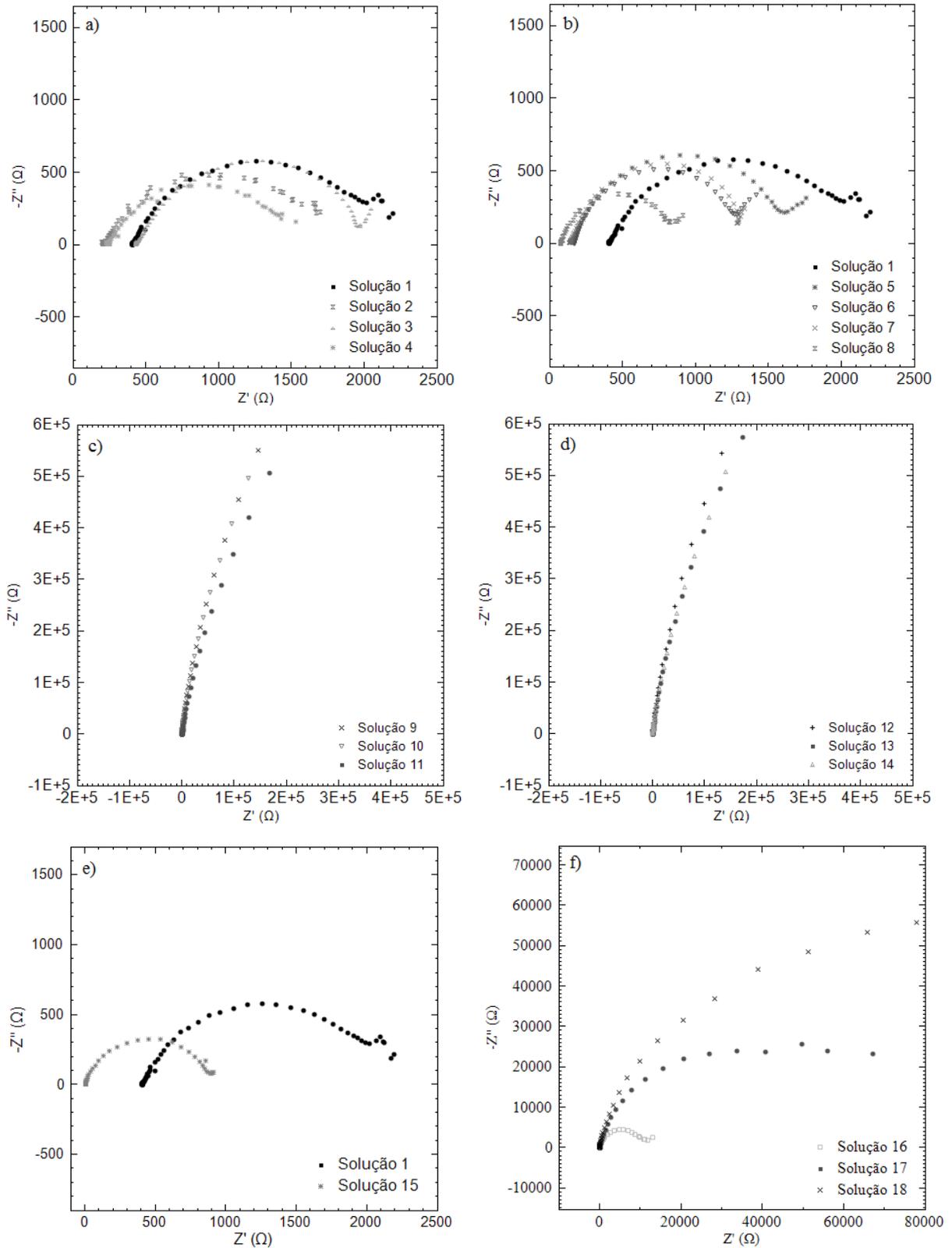


Figura 2- Curvas de impedância eletroquímica, naturalmente aeradas, obtidas com o aço API X65 nas soluções de teste.

A Tabela 6 apresenta os dados da curva de impedância eletroquímica medidos em uma frequência específica. É possível observar que quando a solução é mais agressiva, menor é o seu arco capacitivo, e conseqüentemente, menor a resistência de polarização.

A Figura 2(a) confirma os resultados obtidos nas curvas de polarização (Figura 1(a)), na qual as soluções 2 e 4 por apresentarem menor arco capacitivo (Tabela 6) são mais agressivas, isso por conterem maior porcentagem de íons cloretos.

Foi possível observar que quando o tiosulfato de sódio foi adicionado (Figura 2(b)), o arco capacitivo tornou-se menor (Tabela 6), e conseqüentemente menor a resistência à polarização. Estes resultados estão de acordo com os dados das curvas de polarização, onde as soluções com uma maior concentração de cloreto e de tiosulfato de sódio (solução 8) foi a mais agressiva.

Observa-se que, devido à adição de cimento (Figura 2 (c), (d) e (f)) o arco capacitivo tornou-se maior e, conseqüentemente, maior a resistência de polarização.

Os arcos capacitivos das soluções 9, 10 e 11 indicaram comportamento semelhantes, estando de acordo com os resultados obtidos com as curvas de polarização eletroquímica. O mesmo ocorreu para as soluções 12, 13 e 14.

É importante considerar que comparando as solução 9, 10 e 11 com a soluções 12, 13 e 14 na Tabela 6, todo os testes com tiosulfato apresentaram menor resistência a polarização, indicando assim sua maior agressividade.

A solução 15 (Figura 2d)) apresentou menor arco capacitivo que a solução NS4 padrão, com isso menor a resistência à polarização. Estes resultados confirmam os dados das curvas de polarização, onde a solução 15 é mais agressiva por apresentar elevada quantidade de íons cloretos.

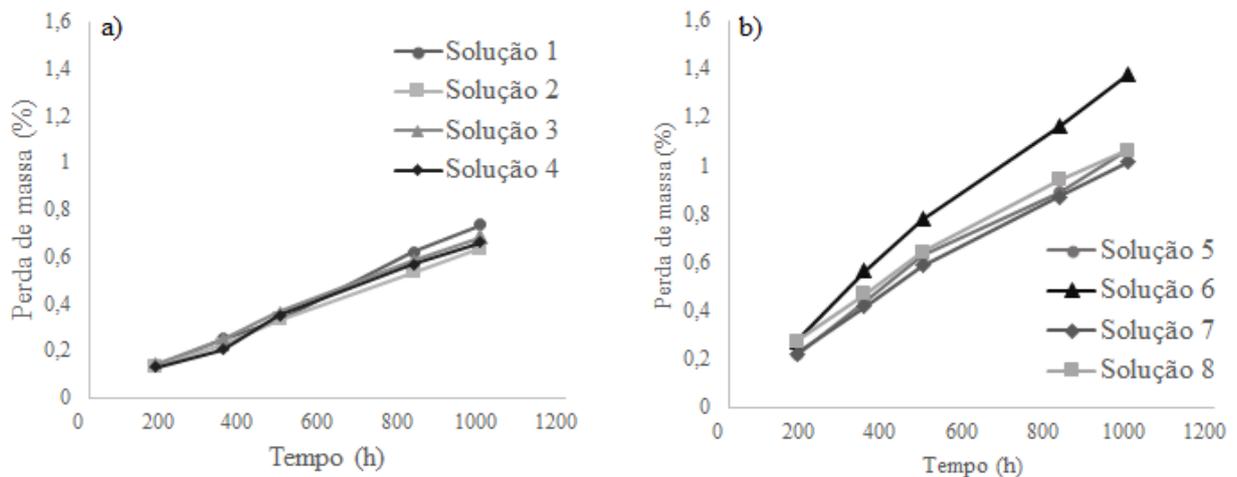
O ensaio de impedância para as soluções 16, 17 e 18 (Figura 2(f) e Tabela 6), indica um aumento do arco capacitivo com a adição de 10% e 15% (m/v) de cimento quando comparado com a adição de 5% (m/v), mas a adição de 15% (m/v) não mostrou mudança significativa ao comparar com a adição de 10% (m/v) de cimento.

Pelo ensaio de polarização concluímos que o cimento não foi suficiente para criar um filme passivo na superfície do metal nas soluções com 3,5% (m/v) NaCl, mas ao comparar a solução 15 com as soluções 16, 17 e 18 na Tabela 6 percebemos que o cimento causou um grande aumento no arco capacitivo, assim as curvas apresentam maior resistência a polarização, principalmente as soluções 17 e 18.

Tabela 3 - Dados das curvas de impedância eletroquímica para as frequências específicas.

Soluções	Frequência (Hz)	Impedância (ohm)
1	1,0226	1190,08
2	1,0226	623,82
3	1,0226	1330,72
4	1,0226	648,41
5	1,0226	675,16
6	1,0226	536,31
7	1,0226	598,52
8	1,0226	303,08
9	1,0226	7773,09
10	1,0226	6973,49
11	1,0226	8089,60
12	1,0226	7565,65
13	1,0226	8500,71
14	1,0226	7500,99
15	1,0226	491,81
16	1,0226	1809,84
17	1,0226	3457,04
18	1,0226	2968,07

A Figura 3 apresenta as curvas de perda de massa para as soluções no aço API X65.



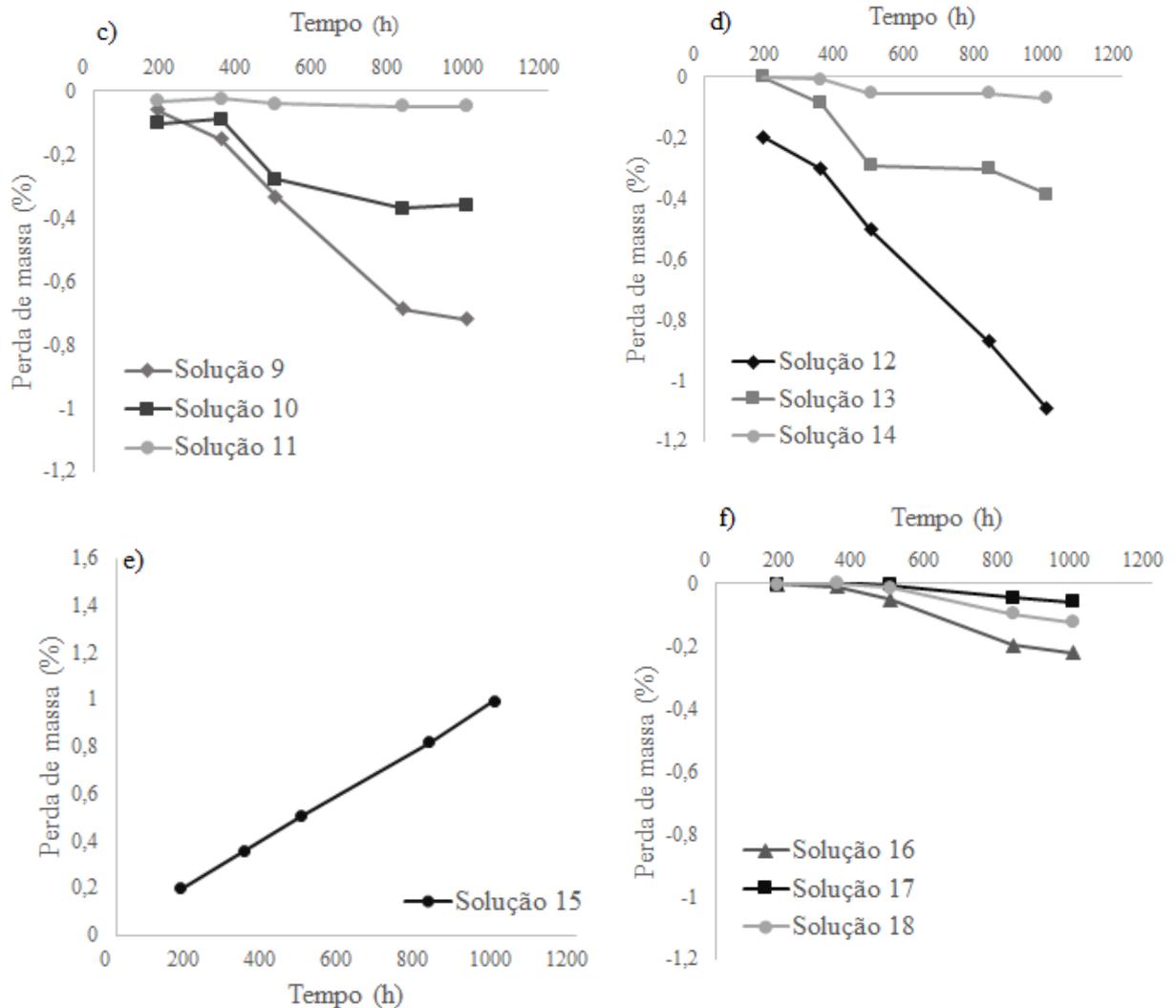


Figura 3 - Perda de massa em condições, naturalmente aeradas, obtidas com o aço API X65 nas soluções de teste.

Embora as soluções 2 e 4 terem apresentado maior densidade de corrente nos testes de polarização em relação as soluções 1 e 3, a perda de massa foi praticamente a mesma para as 4 primeiras soluções, como pode ser visto na Figura 3(a).

As soluções que contém em sua composição o tiosulfato de sódio (soluções 5, 6, 7 e 8) demonstraram maior perda de massa que a solução NS4 padrão (Figura 3(b)). O que está de acordo com o teste de polarização e impedância. Comprovando que o tiosulfato tornou as soluções mais agressivas. Dentre essas soluções a que perdeu mais massa foi a solução 6, discordando dos demais resultados que indicava a solução 8 como mais agressiva, porém a solução 6 apresenta também em sua composição 10% a mais de cloreto.

A solução 15 (Figura 3(e)), que possui 3,5% (m/v) de NaCl em sua composição exibiu uma perda de massa superior que a solução NS4 padrão, indicando também que é mais agressiva, o que está de acordo com os testes de polarização e impedância.

As soluções 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17 e 18 (Figura 3(c), (d) e (f)) apresentaram um aumento no percento de massa, isso devido ao filme de oxido de ferro que se formou sobre a superfície do corpo de prova durante o processo de passivação.

As soluções na presença de 3,5% (m/v) de NaCl foram as que apresentaram menor ganho de massa, indicando serem mais agressivas. Confirmando os resultados obtidos nos ensaios de polarização e impedância eletroquímica.

As soluções com adição de 5% (m/v) de cimento apresentaram um maior ganho de massa, e as soluções com 15% (m/v) de cimento um menor de ganho. Segundo Cordoba (11), porcentagem maiores que 5% (m/v) de cimento formam uma rápida camada na superfície do metal, o que o torna menos resistente.

Conclusões

Observou-se que o aço de carbono API X65 apresenta uma dissolução ativa em todas as soluções testadas, exceto as com adição de cimento. A maior taxa de dissolução anódica ocorreu na solução com cloreto mais concentrado e na presença de tiosulfato de sódio.

A adição de cimento provoca um aumento do pH, deixando o ambiente mais alcalino. Este fato pode trazer grandes vantagens no que diz respeito à resistência à corrosão, porque é possível se formar um óxido cobrindo o aço, nomeado como o estado de passivação do material.

Comparando-se os testes, foi observado que o tiosulfato de sódio e cloreto de sódio foram os agentes mais agressivos. Para garantir o processo passivo no metal na presença de tiosulfato foi preciso adicionar 5% (m/v) de cimento na solução sintética. Nesse caso, o tiosulfato poderia ser usado em soluções de solo sintéticas para simular o efeito de bactérias redutoras de sulfato. Por isso, é possível simular uma estrutura enterrada no solo, na presença de BRS.

Na presença do cloreto de sódio, na qual a adição de 5%, 10% e 15% (m/v) de cimento não foram suficientes para criar um filme passivo estável. Assim o Cloreto de Sódio pode causar danos por corrosão em solos alcalinos, em outras palavras, em condições estáveis de criar o filme passivo Fe_2O_3 na superfície do metal, causando danos em estruturas enterradas em solos alcalinos ou ácidos.

Pelos testes de perda de massa, acréscimos de cimento superiores que 5% (m/v) não têm nenhum efeito adicional em termos de proteção contra a corrosão no aço.

Estas novas soluções sintéticas de solo podem ser usadas para simular solos na presença de bactérias redutoras de sulfato, próximas a áreas costeiras e em condições alcalinas.

Referências bibliográficas

(1) A. Rin-Rukeh, J. K. Awatefe, Investigation of Soil Corrosivity in the Corrosion of Low Carbon Steel Pipe in Soil Environment, **Journal of Applied Sciences Research**. 2006, 2(8): 466-469

-
- (2) C. A. M. Ferreira, J. A. C. Ponciano, D. S. Vaistsman, D. V. Pérez, Evaluation of the corrosivity of the soil through its chemical composition, **Science of the Total Environment**. 388 (2007) 250–255.
- (3) Serra, E. T. **Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo**. Interciência, 2014
- (4) M. Yan, C. Sun, J. Xu, J. Dong, W. Ke. Role of Fe oxides in corrosion of pipeline steel in a red clay soil. **Corrosion Science**. 80 (2014) 309-31.
- (5) D. X. He, W. Chen, and J. L. Luo, Effect of Cathodic Potential on Hydrogen Content in a Pipeline Steel Exposed to NS4 Near-Neutral pH Soil Solution. **NACE International. Corrosion**, 60(2004), No. 8.
- (6) R. N. Parkins, W. K. Blanchard and B. S. Delanty, Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact With Solutions of Near Neutral pH, **Corrosion**. 50 (1994), n. 5, pp. 394 – 408.
- (7) S. M. S. Rocha, **Avaliação da Utilização de Nitrato por Cultura Mista Enriquecida com Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) em Efluente Contendo Sulfato**. Dissertação [M.Sc. dissertation]. Universidade Federal de Uberlândia; Minas Gerais(2006).
- (8) A.H.S. Bueno, E.D. Moreira, P. Siqueira, J.A.C.P. Gomes. Effect of cathodic potential on hydrogen permeation of API grade steels in modified NS4 solution, **Materials Science & Engineering A**. 597(2014) 117
- (9) Roberge, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. McGraw-Hill. 1999.
- (10) Pourbaix M.. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2nd. ed. Nace international; Cebelcor; 1974.
- (11) C. Córdoba, M. A. Mejía, J. A. Calderón, F. Echeverría, M. Morales, Mitigação da Corrosão de Estruturas Enterradas por Modificação do Solo, (2010), **INTERCORR**, Salvador.
- (12) I.S. Cole, D. Marney, The science of pipe corrosion: a review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils, **Corrosion**. 56(2012) 5-16.