

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**ESTUDO DA CORROSÃO NO SOLO DE AÇOS PARA DUTOS PROTEGIDOS
CATODICAMENTE**

Sabrina Neves da Silva

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**ESTUDO DA CORROSÃO NO SOLO DE AÇOS PARA DUTO PROTEGIDOS
CATODICAMENTE**

Sabrina Neves da Silva
Engenheira Química

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Iduvirges Loudes Muller

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini

Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Dedico aos meus pais, Braulino e Vilma
às minhas irmãs, Samanta e Sílvia e ao meu noivo, Flávio pelo
apoio e carinho na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me trazido até aqui, dando forças para prosseguir mesmo nos momentos de maiores dificuldades.

Sou grata aos meus pais, Braulino e Vilma, minhas irmãs Sílvia e Samanta, pelos exemplos de honestidade e idoneidade servindo de aprendizado para toda minha vida. Um imenso obrigado, por tudo, sem restrições, sem o apoio e carinho de vocês eu com certeza não teria chegado até aqui. À minha afilhadinha Letícia, um presente de Deus, e a meus cunhados, Paulo e Jonny, por todo o estímulo e apoio.

Agradeço ao meu noivo, Flávio, por todo o incentivo e apoio, principalmente compreendendo os meus muitos momentos de ausência.

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pelos ensinamentos e oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, pela sua competência como professor, educador e orientador, pela paciência, pelo conhecimento transmitido e por toda a atenção dispensada a mim.

Aos queridos colegas do Eletrocorr pela ajuda, sugestões e descontração.

À Empresa TRANSPETRO pelas amostras cedidas e informações sobre a operação da Empresa.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

A Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE SÍMBOLO	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 O SOLO	3
2.1.1 Tipos de solos	3
2.2 CORROSÃO EM SOLOS	4
2.3 PROTEÇÃO DE TUBULAÇÕES ENTERRADAS	7
2.4 TRANSPORTE IÔNICO NO SOLO	10
2.5 AVALIAÇÃO DA CORROSÃO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	14
2.5.1 Eletromigração	15
2.5.2 Potencial de corrosão (E_{corr})	15
2.5.3 Curvas de polarização	16
2.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica	17
2.5.4.1 Interpretação dos dados	18
2.5.4.2 Apresentação dos resultados	18
2.5.4.3 Circuito Equivalente	19
2.5.4.4 Simulação	21
2.5.4.5 Medidas de EIS em meio aquoso e em meio sólido	21
2.5.4.6 Emprego de soluções simuladas	22
2.5.4.7 Avaliação da resistência do revestimento orgânico por EIS	22
2.5.4.8 Estudo da corrosividade de solos por EIS	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 MATERIAIS	24
3.1.1 Amostras metálicas	24
3.1.2 Solos	24

3.1.3 Ensaio Eletroquímico	25
3.2 MÉTODOS	26
3.2.1 Preparo de amostras metálicas	26
3.2.2 Perfis de concentração	26
3.2.3 Avaliação da resistência do revestimento	27
3.2.4 Avaliação da corrosividade dos solos	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 PERFIS DE CONCENTRAÇÃO	29
4.2 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DO REVESTIMENTO	42
4.2.1 Técnicas eletroquímicas de avaliação da corrosão	43
4.2.1.1 Curva de polarização do aço API 5L X56	43
4.2.1.2 Medidas de EIS do aço API 5L X56	49
4.2.1.3 Curva de Polarização do revestimento	49
4.2.1.4 IS do revestimento	54
4.3 CORROSIVIDADE DOS SOLOS	54
4.3.1 Análise Granulométrica	54
4.3.2 Análise química	57
4.3.3 EIS	58
5. CONCLUSÕES	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1	Relação entre as variáveis que as taxas de corrosão no solo	7
Figura 2. 2	Densidade de corrente de proteção do aço, em função da resistividade elétrica do meio	9
Figura 2. 3	Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema Fe-H ₂ O a 25°C	9
Figura 2. 4	Região de corrosão, de imunidade e de passivação do ferro a 25 °C. (a) Admitindo a passivação por película de Fe ₂ O ₃ (b) admitindo a passivação por películas de Fe ₂ O ₃ e de Fe ₃ O ₄	10
Figura 2. 5	Processo de difusão molecular no solo	13
Figura 2. 6	Diagrama de Nyquist, com o vetor de impedância e o circuito equivalente	18
Figura 2. 7	diagrama de bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular	19
Figura 2. 8	Circuito equivalente simples do tipo Randles	20
Figura 2. 9	Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional	20
Figura 3. 1	Célula eletroquímica das medidas de EIS do aço API 5L X56 com e sem revestimento orgânico	27
Figura 3. 2	Representação esquemática do arranjo experimental para as medidas de EIS	28
Figura 4. 1	Situação de campo de solo aderido a um duto com proteção catódica aplicada (a) e (b) bloco de solo e remoção (c) processo corrosivo e (d) a amostra coleta para análise química	29
Figura 4. 2	Perfis de concentração e de pH do solo aderido ao duto	31
Figura 4. 3	Valores de pH dos ensaios laboratoriais (a) 24 horas de aplicação de $i_{\text{catódica}}$ 0,1; 0,5, 1, 1,5 e 2,0 mA.cm ⁻² e (b) 1,5 mA.cm ⁻² durante 1, 6, 12, 24 e 48 horas de aplicação de $i_{\text{catódica}}$	36
Figura 4. 4	Valores extrapolados de pH para a superfície do duto para (a) aplicação de 1,5 mA.cm ⁻² em função do tempo de aplicação e (b) 24 horas de aplicação de $i_{\text{catódica}}$	37
Figura 4. 5	Perfis de concentração para os ensaios de aplicação de $i_{\text{catódica}}$ durante 24 horas	38
Figura 4. 6	Micrografias do ataque localizado ao aço API 5L X56 após aplicação de 1,5 mA.cm ⁻² durante 24 h	41
Figura 4.7	Revestimento orgânico do tipo <i>coal tar</i> , com falhas após 20 anos de operação com proteção catódica aplicada	41
Figura 4. 8	Voltametria do aço API sem revestimento em NaOH 1M a 1 mV.s ⁻¹ e 25°C, aerado. Evolução do E _{corr}	42

Figura 4. 9 Evolução dos espectros de impedância obtidos para o aço API 5L X56 sem revestimento imerso em solução alcalina	46
Figura 4. 10 Micrografias do aço API 5L X56 em diferentes tempos de imersão em NaOH	48
Figura 4. 11 Voltametria do aço API com revestimento orgânico em NaOH 1M a 1 mV.s^{-1} e 25°C , aerado	49
Figura 4. 12 Evolução dos espectros de impedância obtidos para o aço API 5L X56 com revestimento orgânico em solução alcalina	52
Figura 4. 13 Perfil de condutividade as solução de NaOH 1M durante 30 dias	54
Figura 4. 14 Análise granulométrica dos solos analisados (a) solo silte argiloso (b) solo silte arenoso (c) solo arenoso	55
Figura 4. 15 Micrografias dos solos (a) silte argiloso (b) silte arenoso(c) arenoso, Imagens por elétrons retroespalhados (BEI)	56
Figura 4. 16 Espectro de impedância para o filme de PVC a 25°C em umidade relativa ambiente (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode	58
Figura 4. 17 Espectros de impedância para o solo silte argiloso (a) na presença de filme de PVC na interface solo eletrodo (b) ausência do filme de PVC	59
Figura 4. 18 Espectros de impedância para o solo silte arenoso (a) na presença de filme de PVC na interface solo eletrodo (b) ausência do filme de PVC	60
Figura 4. 19 Espectros de impedância para o solo arenoso (a) na presença de filme de PVC na interface solo eletrodo (b) ausência do filme de PVC	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 Diâmetro médio de grãos para cada tipo de solo	4
Tabela 2. 2 Resistividade de diferentes solos	5
Tabela 2. 3 Elementos de circuito	21
Tabela 3. 1 Composição nominal e química (% peso) do aço API 5L X56	24
Tabela 4. 1 Resultados experimentais dos perfis de concentração do “patacão” de solo	32
Tabela 4. 2 Massa e números de transporte das espécies iônicas do “patacão” de solo	35
Tabela 4. 3 Resultados experimentais do ensaio laboratorial de aplicação de $i_{\text{catódica}}=1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ por 24 horas	38
Tabela 4. 4 Comparação entre os números de transporte para os ensaios em situação de campo e laboratorial	39
Tabela 4.5 Parâmetros obtidos da simulações dos espectros de impedância do aço API 5L X56 sem revestimento em diferentes tempos de imersão em NaOH	47
Tabela 4. 6 Parâmetros obtidos da simulações dos espectros de impedância do aço API 5L X56 com revestimento em diferentes tempos de imersão em NaOH	53
Tabela 4. 7 Classificação dos solos quanto a granulometria	56
Tabela 4. 8 Área superficial e diâmetro médio dos solos	57
Tabela 4. 9 Quadro de características físico-químicas das amostras de solos	57
Tabela 4. 10 Parâmetros obtidos da simulações dos espectros de impedância dos solos	61

LISTA DE SÍMBOLOS

A – área

E_{corr} - Potencial de corrosão

ENH - Eletrodo normal de Hidrogênio

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

ddp – Diferença de potencial

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia ótica

t - Tempo

T – Temperatura

R – Constante universal dos gases

D – Coeficiente de difusão

PC – Proteção Catódica

$i_{\text{catódica}}$ – Densidade de corrente de proteção catódica

BET - Brunauer-Emmet-Teller

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

W – Impedância de Warburg

R – Resistor

C – Capacitor

CPE – Elemento de fase constante

EQUIVCRT – Circuito equivalente

k – condutividade elétrica

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as modificações de composição e pH do solo devido à aplicação de correntes de proteção catódica. Determinaram-se perfis de concentração e pH para diferentes densidades de corrente aplicadas e tempo para condições laboratoriais e de campo. A aplicação de corrente catódica eleva o pH no cátodo levando a formação de hidróxidos de Na, K, Fe, Mg e Ca e depósitos de calcáreo na superfície do duto. Por outro lado, íons agressivos, tais como Cl^- e SO_4^{2-} , migram para longe da superfície do cátodo.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*EIS*) foi utilizada para avaliar durante 30 dias, o comportamento do aço API 5L X56 com e sem revestimento orgânico (*coal tar*) em meio alcalino (pH=14), simulando-se a alcalinização localizada da superfície do duto decorrente da proteção catódica. As medidas realizadas sobre o aço sem revestimento indicaram um comportamento controlado inicialmente por difusão passando para transferência de carga e migração em pico ativo. Nas medidas realizadas no aço com revestimento, observou-se um comportamento inicial predominantemente capacitivo, R(RC), o qual evolui para controle por difusão após 24 h de imersão na solução alcalina.

Além disso, por meio de *EIS*, estudou-se o efeito do tamanho das partículas e da distribuição granulométrica dos solos na corrosividade de dutos enterrados. Duas constantes de tempo foram encontradas no espectro de impedância. Uma é atribuída a interface eletrodo / solo (baixa frequência) e a outra a efeitos de *bulk*. Foi proposto um circuito equivalente para os dados experimentais que consiste de dois RC's em série, (RC)(RC). Os resultados mostraram que o solo argiloso é menos resistivo e tem maior facilidade de armazenar carga, provavelmente na superfície hidratada das partículas de solo.

ABSTRACT

In this work was studied the modifications of composition and pH of the soil due to applied cathodic currents. The pH and concentration profiles for different densities of currents applied and time were investigated for laboratory and field conditions. The cathodic current application raises pH in the cathode leading the formation of hydroxides (Na, K, Fe, Mg and Ca) and deposits of calcareous on the pipeline surface. On the other hand, aggressive ions, such as Cl^- and SO_4^{2-} , migrate far from the surface of the cathode.

The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was used to evaluate during 30 days, the behavior of steel API 5L X56 with and without organic coating (coal tar) in alkaline environment (pH=14), simulating the alkaline environment due to cathodic protection. The measures carried in the steel without coating had indicated a behavior initially controlled by diffusion after that controlled by charge transference and migration in active peak. In the measures carried through the coated steel, a capacitive behavior was observed, R(RC), which evaluate for diffusion control after 24 h of immersion in the alkaline solution.

Moreover, by means of EIS, the effects of the particle size and granulometry of the soils on the corrosion of buried pipelines. Two time constants are found in the impedance spectra. One time constant has been attributed to the electrode-soil interface (low frequency) and the other one to the bulk effects. An equivalent electrical circuit is then proposed to fit experimental data (RC)(RC). The results had shown that clay soil is less resistive and that soil has the ability of storage charge probably hydrates surface of the soil particles.

1. INTRODUÇÃO

Designa-se genericamente de corrosão pelo solo aos processos corrosivos observados em estruturas enterradas. Estas estruturas são, normalmente, tubulações, estacas metálicas, cabos de transmissão de energia e de telecomunicações, tanques enterrados e outros.¹ A corrosão de metais em contato com solo é um fenômeno bastante complexo em que estão envolvidas múltiplas variáveis. Comparado à corrosão atmosférica e a outros tipos de corrosão, este ainda é um assunto menos investigado, dada à complexidade do solo como meio corrosivo.²

São diversos os fatores que contribuem para a corrosividade dos solos. Dentre estes se incluem o tipo de solo, suas características estruturais, texturais (composição granulométrica), permeabilidade, teor de umidade, posição do nível do lençol freático, grau de aeração, conteúdo de sais solúveis, acidez, presença de microorganismos e etc. Para tornar o meio ainda mais complexo, alguns destes fatores são inter-relacionados.²

A corrosão provocada pelo solo em dutos enterrados é um assunto de interesse para a área de petróleo, já que envolve custos relativos a possíveis perdas de produtos e à necessidade de métodos de proteção dos dutos. Estudos têm privilegiado a abordagem de questões específicas relacionadas, por exemplo, a casos em que ocorrem correntes de fuga e ao detalhamento de soluções de engenharia (revestimentos e proteção catódica).²

O conhecimento dos processos corrosivos no solo é de extrema importância para o estudo adequado e perfeita aplicação de técnicas de combate à corrosão, tais como a aplicação de revestimentos protetores e a sua proteção catódica.³

Numa tubulação revestida, possíveis falhas no revestimento permitirão que o solo mantenha contato direto com o metal. Nestes pontos, a corrente de proteção catódica se concentrará, podendo atingir valores de “superproteção”.⁴ Os principais revestimentos utilizados em combinação com a proteção catódica em tubulações enterradas apresentam decrescente eficiência ao longo da sua vida útil.^{3,4}

A proteção catódica provoca mudanças de composição no solo. Íons hidroxila são produzidos por redução do H^+ na superfície do metal e um acréscimo no pH do solo é observado.⁵

Num sistema de dutos protegidos catódicamente, o transporte de íons no solo ocorre por migração iônica e difusão. A migração iônica é resultante do gradiente elétrico desenvolvido, devido à aplicação de correntes de proteção catódica, e a difusão é causada pelo desenvolvimento de gradientes de concentração.⁶

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido.⁷

Avaliar o nível de corrosividade de solos existentes próximos a dutos enterrados passa a ser de grande importância para prevenção e controle de corrosão.

Pretendeu-se aqui contribuir para o conhecimento do comportamento do solo como ambiente corrosivo partindo-se do estudo das modificações de composição do solo devido a aplicação de densidades de corrente de proteção catódica, para um caso de campo e para medidas laboratoriais analisando o seu efeito sobre o aço API 5L X56 com e sem revestimento orgânico. Paralelamente, desenvolveu-se um estudo ainda pouco conhecido sobre aplicações da técnica de impedância eletroquímica para avaliar a corrosividade de solos com características granulométricas e composição química distintas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A corrosão de estruturas metálicas pelo solo representa grandes custos para diversos setores industriais. A corrosão de estruturas enterradas pode ser causada tanto pelas propriedades físico-químicas e biológicas do solo como por fatores externos.⁸

O comportamento do solo como meio corrosivo deve ser considerado de grande importância, considerando-se as enormes extensões de tubulações enterradas, como dutos, gasodutos, adutoras, minerodutos e a grande quantidade de tanques enterrados armazenando combustíveis.⁹

A velocidade de corrosão não é muito influenciada por pequenas variações na composição ou microestrutura do material metálico, sendo mais influente a natureza e o tipo do solo. Devem ser destacados os parâmetros participantes da ação corrosiva do solo como a aeração, o teor de umidade, o valor de pH, o potencial redox, a resistividade elétrica, as condições climáticas, a heterogeneidade do solo e as presenças de sais solúveis, gases e microorganismos.⁹

2.1 O SOLO

Os solos são formados pela desintegração e decomposição das rochas devido ao intemperismo. Os fragmentos, então, podem ser transportados por agentes da natureza e serem depositados em locais distantes. As alterações devidas ao tempo geram solos distintos.¹⁰

2.1.1 Tipos de solos

O comportamento dos solos está ligado, entre outras características, ao tamanho das partículas que os compõem. De acordo com a granulometria, os solos são classificados de acordo com o tamanho decrescente dos grãos em pedregulhos ou cascalho, areias (grossas, médias ou finas), siltes e argilas.¹¹

Na natureza, raramente um solo é do tipo “puro”, isto é, constituído na sua totalidade de uma única granulometria. Dessa maneira, o comum é o solo apresentar certa percentagem de areia, de silte e argila.¹¹

O principal critério para fazer a classificação do solo é o tamanho dos grãos que compõem o solo. A Tabela 2.1 mostra o diâmetro dos grãos (em mm) para cada tipo básico de solo.¹²

Tabela 2. 1 Diâmetro médio de grãos para cada tipo de solo¹²

Tipo de solo	Argila	Silte	Areia muito fina	Areia fina	Areia média	Areia grossa	Areia muito grossa
Diâmetro dos grãos (µm)	< 2	2-50	50-100	100-250	250-500	500-1000	1000-2000

Como se pode deduzir da Tabela 2.1, uma argila é formada por grãos extremamente pequenos. As areias, por sua vez, têm grãos facilmente visíveis, separáveis e individualizáveis.¹²

Algumas propriedades estão ligadas a granulometria dos solos, entre elas a densidade, a forma das partículas e a superfície específica.

A superfície específica pode ser definida como a relação entre a área de uma partícula e o seu peso ou volume. Outras expressões são empregadas para se referir à mesma definição, são elas a área de exposição, área da superfície específica e superfície específica total. O termo superfície total refere-se à soma da superfície externa e interna da partícula. A superfície específica aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Esta característica explica porque se partindo de uma mesma massa de argila, areia e silte, constata-se maior superfície para a amostra de argila.¹³

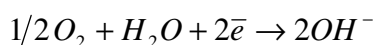
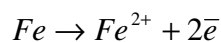
Estas características mudam o comportamento do solo frente a processos corrosivos.

2.2 CORROSÃO EM SOLOS

Uma tubulação é essencialmente uma peça de metal envolvido por um eletrólito. Ao longo do tempo, a diferença de potencial (ddp) com relação ao eletrólito pode variar de um ponto da tubulação para outro, como resultado da existência de áreas anódicas e catódicas. Estas áreas de diferentes potenciais elétricos são a base para uma célula de corrosão. Portanto, para que um duto atue como célula de corrosão de grandes dimensões é necessário além de regiões

catódicas e anódicas um eletrólito que as conecte externamente. A mistura de solo e água, circundando tubulações, (é normalmente suficiente para preencher esta condição).¹⁴

A corrosão de tubulações metálicas no solo é um processo eletroquímico com uma reação anódica, pela qual o metal é oxidado e uma reação catódica com a consequente redução do oxigênio.¹⁵



Equação 2. 1

A resistividade elétrica do solo é um dos fatores mais importantes no processo corrosivo dos metais enterrados. Quanto mais baixo seu valor, mais facilmente funcionam as pilhas de corrosão e maior fluxo de correntes parasitas é permitido.¹⁶

Nóbrega e Chang² estabeleceram níveis de agressividade do solo em função da sua resistividade elétrica. Um alto nível de agressividade corresponde a um valor de até 10.000Ω.cm, um nível médio está na faixa entre 10.000 e 50.000Ω.cm e um baixo nível referem-se a valores acima de 50.000Ω.cm. Acredita-se, entretanto, que só podem ser considerados não agressivos os solos com resistividade superior a 200.000Ω.cm.

Osella e Favetto¹⁷ determinaram que a resistividade dos solos está também relacionada ao tipo de formação geológica do ambiente, o que lhe confere níveis determinados de atividade magnética.

A Tabela 2.2 mostra uma indicação da variação da resistividade dos solos, baseada no tipo de solo.¹⁷

Tabela 2. 2 Resistividade de diferentes solos ¹⁷

Tipo de solo	Resistividade / Ω.cm
Argila (úmida com sais)	< 1000
Argila (seca)	< 2000
Pântano, húmus, lama	2000-10000
Silte	>10000
Areia	<20000

É comum a ocorrência de corrosão por aeração diferencial em tubulações enterradas, visto que podem atravessar solos de diferentes composições, apresentando vários níveis de aeração e permeabilidade. Estudos identificaram que solos argilosos são mais corrosivos do que solos arenosos, independentemente da forma de corrosão.^{15,18}

Levlin¹⁹ estudou a corrosão em tubulações enterradas em laboratório e *in situ*. Para testes desenvolvidos durante longos períodos obtêm-se que para solos aerados uma alta taxa de corrosão é atingida inicialmente, com a migração de íons ferro e formação de produtos de corrosão. Com o tempo esta taxa é diminuída, pois os produtos de corrosão precipitados inibem a difusão de novos íons na superfície metálica. Para solos pouco aerados a taxa de corrosão é constante, sem a formação de precipitados.

Em tubulações enterradas em solos contendo sulfato observa-se a ocorrência de corrosão por microorganismos, destacando-se as bactérias redutoras de sulfato, as oxidantes de enxofre, as oxidantes de ferro, as formadoras de limo e alguns tipos de algas e fungos. Estes microorganismos podem influir diretamente na velocidade de reações anódicas e catódicas, formar pilhas de aeração diferencial pelo aparecimento de tubérculos e originar meios corrosivos através do seu metabolismo.²⁰

Mesmo as tubulações enterradas profundamente (meio deaerado) também podem sofrer corrosão acentuada, desde que o solo seja úmido. Assim, é promovido o aparecimento de bactérias que utilizam em seu metabolismo o hidrogênio, seja livre ou combinado a compostos orgânicos, como as bactérias redutoras de nitrato, de dióxido de carbono e de sulfato.²⁰ A água na forma líquida representa o eletrólito essencial requerido para reações de corrosão.

Roberge¹² associou os principais parâmetros que afetam a corrosividade dos solos apresentados na Figura 2.1.

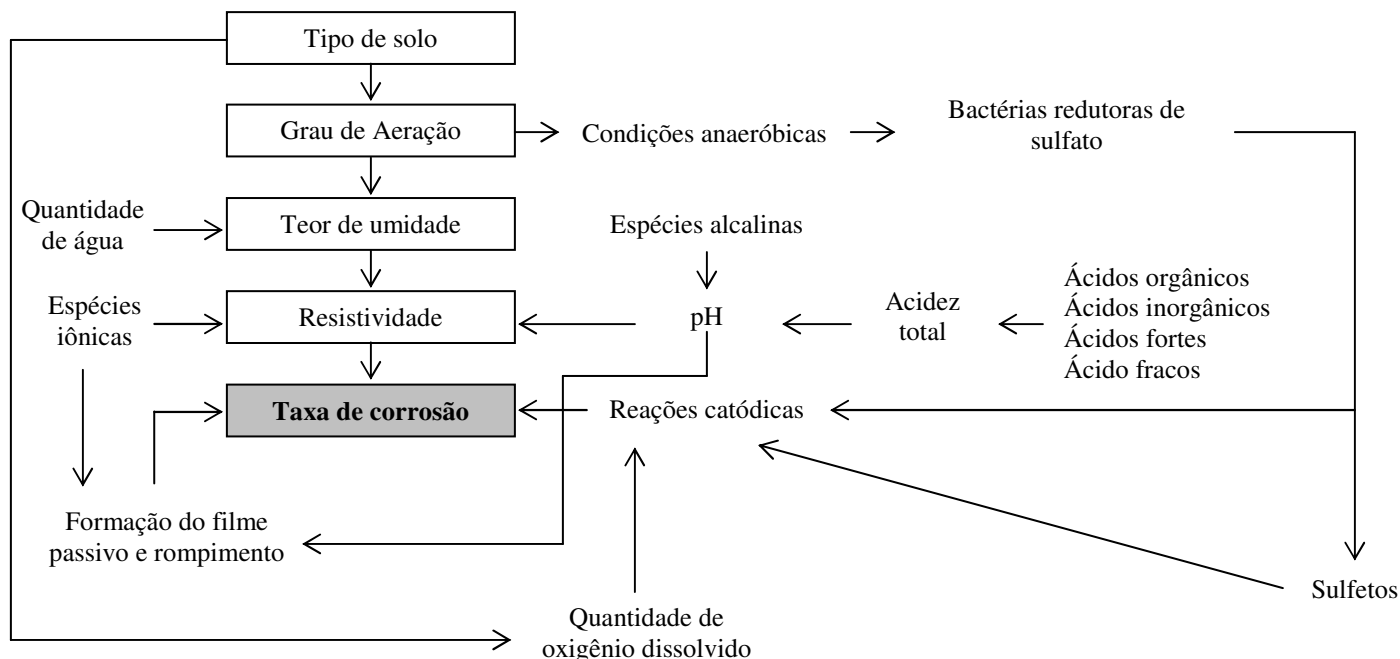


Figura 2. 1 Relação entre as variáveis que as taxas de corrosão no solo¹²

As tubulações enterradas estão sujeitas a correntes elétricas contínuas de interferência que deixam seu percurso normal, fluem através do solo, atingem a tubulação e a abandonam (neste ponto ocasionando a corrosão eletrolítica). As correntes de fuga que produzem maiores danos são as de corrente contínua ou as de corrente alternada de baixa frequência. As principais fontes são sistemas de tração elétrica (como trens, bondes e metrô), instalações de solda elétrica, de eletrodeposição e sistemas de proteção catódica. Quando uma estrutura enterrada composta de ferro sofre corrosão por correntes parasitas pode perder cerca de 9kg de sua massa por ano.²¹

2.3 PROTEÇÃO DE TUBULAÇÕES ENTERRADAS

Para a proteção externa de tubulações enterradas os principais materiais utilizados como revestimentos são polietileno, betume, alcatrão de hulha-epóxi (*Coal tar*), FBE (fusion bonded epoxy) e fitas plásticas (Torofitas), sendo muitas vezes empregada uma mistura destes materiais.²²

Estes revestimentos apresentam, na maioria das vezes, poros, nestes locais ocorre absorção de umidade e envelhecimento com o tempo, expondo a superfície metálica ao ambiente.²²

Dessa maneira, todas as estruturas metálicas enterradas, mesmo as bem revestidas, estão sujeitas à corrosão pelo solo. Atualmente, são utilizadas técnicas eletroquímicas *in situ* para o monitoramento da corrosão de tubulações enterradas com revestimento, entre elas a espectroscopia de impedância eletroquímica.²³

O método padrão de proteção catódica é isolar eletricamente a estrutura a ser protegida e aplicar um potencial de corrente direta, na maioria dos casos $-1V$ com relação ao eletrodo saturado de $Cu/CuSO_4$. Este potencial negativo previne a corrosão da estrutura. Em certos pontos ao longo da tubulação existem vários tipos de equipamentos elétricos, como motores, válvulas, medidores, compressores, equipamentos para monitoração, etc. Estes equipamentos são partes integrantes da tubulação protegida catodicamente, porém, quando estes equipamentos são aterrados, podem aumentar a demanda do sistema de proteção catódica. Esta perda de potencial pode ser compensada através de instalação de retificadores.²⁴

A proteção catódica dá-se através de dois processos principais: a galvânica ou por ânodos de sacrifício e por corrente impressa. Geralmente, dependendo do meio, é usado Mg puro ($-1,75V$) ou suas ligas ($-1,60V$), Zn ($-1,10V$), Al puro ($-0,8V$) ou suas ligas ($-1,05V$), por apresentarem potencial mais negativo na série galvânica, medidos em relação ao eletrodo saturado de $Cu/CuSO_4$, em solo neutro. Como ânodo de sacrifício, no caso de solos é comumente empregado Zn , envolvido por um leito composto de mistura de gesso, bentonita e sulfato de sódio, para aumentar a eficiência do ânodo. Assim, é facilitada a passagem de corrente elétrica do ânodo para o solo, evitada a formação de películas isolantes na superfície do ânodo e proporcionado o desgaste uniforme.²⁵

A proteção por corrente impressa se dá por fluxo de corrente elétrica contínua através do solo, dispersa através de ânodos inertes envolvidos por um material condutor de coque metalúrgico, podendo ser de grafite, ferro, chumbo ou titânio, de acordo com o tipo de solo.²⁵ Esta corrente é fornecida por uma fonte geradora que terá a potência e tensão necessárias para a proteção da estrutura metálica, em função da resistividade elétrica do solo, conforme a Figura 2.2.¹

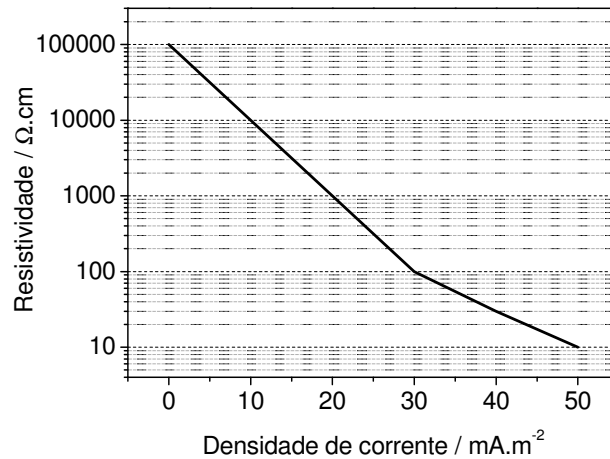


Figura 2. 2 Densidade de corrente de proteção do aço, em função da resistividade elétrica do meio ¹

A superproteção catódica de um material é ocasionada por densidade de corrente elevada aplicada sobre a estrutura e pode ser prejudicial, pois induz à liberação de hidrogênio o que pode ocasionar a fragilização do metal ou empolamento do revestimento.²⁵

Em termos do diagrama E (potencial)-pH de Pourbaix, proteger catodicamente significa, como mostra na Figura 2.3, polarizar o material até o seu potencial de eletrodo atingir a região de imunidade.²⁶

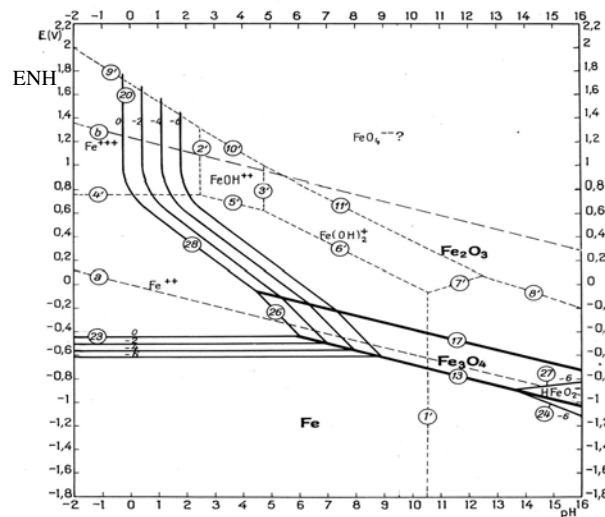


Figura 2. 3 Diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema Fe-H₂O a 25°C ²⁶

De acordo com o diagrama da Figura 2.3 observa-se que, segundo as condições de pH e de potencial, a oxidação do ferro pode conduzir a produtos solúveis (íons ferroso Fe²⁺, íons férrico Fe³⁺, íons hipoferroso HFeO₂⁻), ou a produtos insolúveis (hidróxido de ferro Fe(OH)₂,

instável frente a magnetita negra Fe_3O_4 e óxido férrico Fe_2O_3 , com distintos graus de hidratação, que é o principal componente da ferrugem). Considera-se que o ferro pode corroer-se em presença de solução quando a quantidade de ferro que esta pode dissolver é superior a um determinado valor, muito baixo (10^{-6} átomo-grama por litro, ou seja, 0,056 mg/L) e, por outro lado, o ferro torne-se passivo quando pode recobrir-se de um óxido insolúvel (por exemplo, Fe_2O_3).²⁶

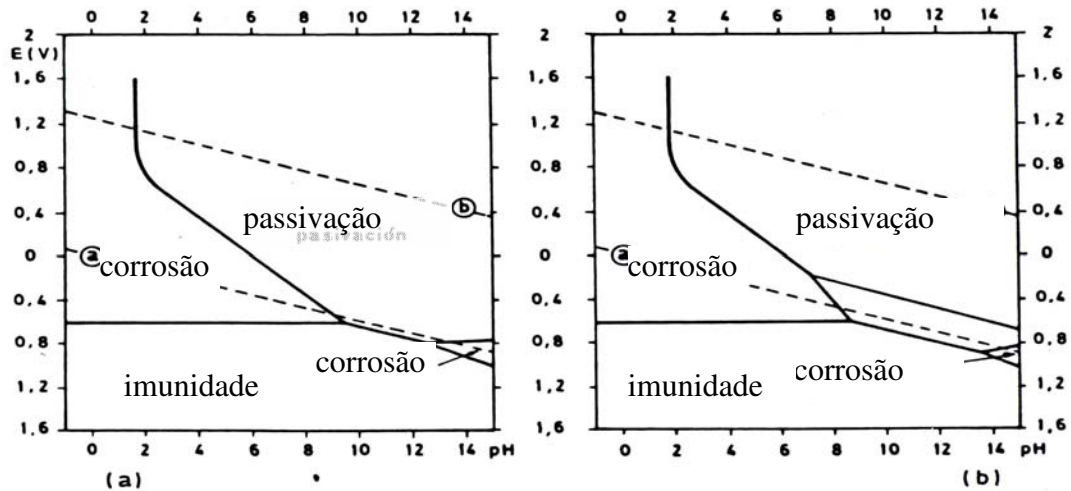


Figura 2. 4 Região de corrosão, de imunidade e de passivação do ferro a 25 °C. – (a) Admitindo a passivação por película de Fe_2O_3 – (b) admitindo a passivação por películas de Fe_2O_3 e de Fe_3O_4 ²⁷

Sagués²⁷ concluiu que a baixa velocidade de corrosão em condições em que são estáveis os produtos insolúveis Fe_2O_3 e Fe_3O_4 implica em que estes óxidos são suficientemente aderentes e impermeáveis para bloquear a corrosão do metal abaixo deles; dessa forma o metal está passivado. Observando-se os diagramas de Pourbaix, fica bastante clara a influência que a composição iônica do eletrólito e os potenciais eletroquímicos exercem sobre as possibilidades de ocorrência do fenômeno da corrosão. No entanto, deve-se lembrar que existem ainda diversas variáveis que introduzem modificações significativas nos valores de equilíbrio, como aquelas oriundas dos fenômenos de polarização anódica e catódica e de passivação do metal, que devem ser consideradas quando se pretende ter uma visão ampla do processo.²⁷

2.4 TRANSPORTE IÔNICO NO SOLO

O solo é composto por três fases físicas distintas, fase sólida, composta por partículas minerais formando uma estrutura porosa (os poros são denominados vazios, e os

elementos são denominados sólidos). Fase líquida, composta pela água. Fase gasosa, composta pelo ar, que se apresenta nos espaços vazios do solo.²⁸

Na fração inorgânica do solo os principais minerais encontrados são compostos dos ânions sulfato, cloreto, haleto, carbonato, sulfito, óxido, hidróxido, oxi-hidróxido, fosfato, silicato e aluminossilicato. Na fração orgânica do solo são encontrados resíduos orgânicos formados por tecidos de plantas e animais em vários estágios de decomposição, tecidos microbianos vivos, substâncias não húmicas, como aminoácidos, gorduras, carboidratos, e substâncias húmicas.²⁹

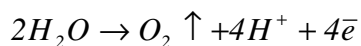
São diversos os fenômenos que afetam o transporte, o destino e a transformação de espécies iônicas no solo, sendo difícil e complexo o entendimento de como os íons podem ser mobilizados e o que acontece após sua mobilização. Os processos envolvidos no transporte de metais no meio poroso podem ser classificados como processos físicos e processos químicos, o primeiro descreve a movimentação física através do espaço poroso, já o segundo, está relacionado à interação íon-solo, isto é, à transferência dos íons da solução para as partículas sólidas ou vice-versa.³⁰

Tendo em vista uma célula eletroquímica convencional, durante um processo redox, deve-se considerar o movimento de cátions, ânions e qualquer outra espécie capaz de mover-se. A difusão é devida a um gradiente de concentração e a migração a efeito de campo elétrico. Assim, enquanto a difusão ocorre para todas as espécies, a migração afeta somente espécies carregadas, devido à existência de dipolos permanentes ou dipolos induzidos.³¹

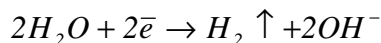
Segundo estudos de processos de remediação eletrocinética, os íons são capazes de migrar sob ação de um campo elétrico, devido à aplicação de corrente elétrica.³⁰⁻³²

O processo de remediação eletrocinética permite tirar partido de processos eletroquímicos e eletrocinéticos para promover a remoção de metais e de compostos orgânicos polares. Aplica-se ao solo uma corrente direta de baixa intensidade, na ordem de mA/cm² ou uma diferença de potencial elétrico na ordem de poucos volts por centímetro mediante a introdução de placas de eletrodos.³²

Acar³² determinou que a aplicação de corrente elétrica entre eletrodos no solo resulta na oxidação no ânodo e redução no cátodo (Equação 2.2).



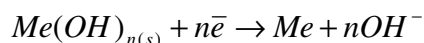
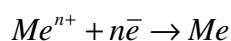
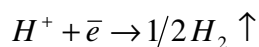
$$E_0 = -1,229V(\text{ânodo})$$



$$E_0 = -0,829V(\text{cátodo})$$

Equação 2.2

Onde E_0 potencial padrão de redução. Reações secundárias também podem ocorrer dependendo da concentração das espécies disponíveis (Equação 2.3).



Equação 2. 3

O tipo de reação de eletrólise depende da disponibilidade de espécies químicas e do potencial eletroquímico dessas reações. Reações de eletrólise geram um meio ácido no ânodo e alcalino no cátodo.

O pH irá evoluir para aproximadamente 14 no cátodo, e aproximadamente 2 no ânodo, dependendo da densidade de corrente aplicada e do tempo. O fluxo de espécies iônicas no solo em direção ao eletrodo controla a velocidade de reação e, portanto, origina a corrente faradaica I_f através do circuito externo. Esta corrente pode ser dividida em corrente difusional I_d e corrente migracional I_m , conforme a Equação 2.4. Estas correntes podem estar ao mesmo tempo em direções oposta ou na mesma direção. Isso dependerá da direção do campo elétrico e da carga da espécie eletroativa.

$$I_f = I_d + I_m$$

Equação 2. 4

Para um eletrodo imerso em uma solução eletrolítica, o fluxo de massa, na presença de um gradiente de concentração, pode ser derivado da primeira Lei de Fick, equação 2.5.

$$J_i(x) = -|z_i|D \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$$

Equação 2. 5

Na Equação 2.5, J_i é o fluxo de espécies de concentração C_i e carga z_i na direção x , e $\partial C_i / \partial x$ é o gradiente de concentração. D_i é um fator de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente de concentração, conhecido como coeficiente de difusão.³²

No processo de difusão, os constituintes moleculares ou iônicos, se deslocam sob a influência da sua energia cinética na direção dos gradientes de concentração. A Figura 2.5 mostra uma representação conceitual deste processo. Pode-se concluir então que a difusão cessa somente quando os gradientes de concentração se tornam desprezíveis.³³

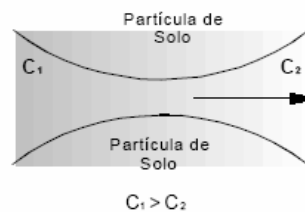


Figura 2. 5 Processo de difusão molecular no solo³³

Machado³⁴ estudou que na presença de um campo elétrico, os íons são transportados por migração. Todas espécies carregadas contribuem para o transporte migracional (Equação 2.6).

$$J_i(x) = -\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \quad \text{Equação 2. 6}$$

Na Equação 2.5, J_i é o fluxo de espécies de concentração C_i e carga z_i na direção x , e $\partial \phi_i / \partial x$ é o gradiente de campo elétrico, D_i é o coeficiente de difusão, F é a constante de Faraday, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

Para transporte linear, o fluxo total será dado pela Equação 2.7.

$$J_i(x) = -|z_i| D \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \quad \text{Equação 2. 7}$$

Considera-se um sistema linear com área seccional A , normal ao eixo do fluxo de massa. Então, J_i ($\text{moles.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) será igual a $-i_i / z_i F A$ ($\text{C.s}^{-1} / (\text{C.moles}^{-1}.\text{cm}^2)$), onde i_j é o componente de corrente em qualquer valor de x , vindo do fluxo de J . Em qualquer local da célula eletroquímica, durante a eletrólise, a corrente total (i), é feita das contribuições de todas as

espécies (Equação 2.4). Assim, é possível descrever que corrente para cada espécie num local é constituída pela corrente de migração (primeiro termo) e de difusão (segundo termo), conforme a Equação 2.8.

$$i = \frac{F^2 A}{RT} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \sum_i z_i^2 D_i C_i + FA \sum_i z_i D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 2.8}$$

Para um campo elétrico linear, $\partial \phi / \partial x = \Delta E / l$, onde $\Delta E / l$ é o gradiente (V/cm) vindo da diferença de potencial numa distância l .³⁴

Assim, ao se empregar a técnica de proteção catódica para controle da corrosão externa de dutos, a migração iônica ocorre pela ação do campo elétrico gerado devido à aplicação de densidades de corrente.

Junto ao cátodo, em presença de oxigênio e de água, passam a ocorrer reações químicas com produção de íons hidroxila (OH⁻), o que provoca alcalinidade junto à estrutura. A alta alcalinidade junto ao duto gera a carbonatação do solo, condição para o início da corrosão nos locais onde o revestimento apresenta falhas. O pH de precipitação do CaCO₃ a 25°C é da ordem de 9,4.³⁵

Outro fato importante, é que íons agressivos, como cloretos e sulfatos, são atraídos para o ânodo. Quanto maior a alcalinidade da solução, menor a capacidade de fixação de cloretos, uma vez que íons hidroxila e íons cloretos concorrem entre si frente à possibilidade de absorção. Destaca-se que a mobilidade iônica dos íons hidroxila é maior que dos íons cloreto.³⁵

Quanto ao grau de saturação dos poros, o teor de umidade é o principal fator que controla a propagação da corrosão, pois fixa a disponibilidade de oxigênio (a altas umidades relativas) e a resistividade elétrica (a baixas umidades).³⁶

2.5 AVALIAÇÃO DA CORROSÃO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Várias são as técnicas empregadas para a constatação e avaliação da corrosão; e entre as mais utilizadas encontram-se as técnicas eletroquímicas. Estas técnicas, além de analisarem a corrosão como um fenômeno eletroquímico, e por isso, apresentarem maior

confiabilidade, possuem a vantagem de serem rápidas. Além de poderem ser utilizadas tanto em laboratório como em campo.

2.5.1 Eletromigração

A intensidade da corrosão, entre outros fatores, está relacionada com a concentração de espécies iônicas presentes no solo.

O princípio da técnica é bem simples, eletrodos são inseridos no solo e valores de densidade de corrente elétrica aplicados em um determinado intervalo de tempo. As espécies iônicas presentes no solo irão migrar no sentido do eletrodo com carga oposta a sua.³⁷⁻³⁹

Entre as aplicações, pode-se citar a remediação, injeção de elétrons aceptores de nutrientes, bioremediação e remoção metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos que contaminam o solo.³⁷⁻³⁹

Reddy³⁷ *et al.* Estudaram a migração e metais pesados no solo durante a remediação eletrocinética. Experimentos laboratoriais foram procedidos em diferentes solos contaminados com cromo. Yang *et al.*³⁸ estimaram o coeficiente de difusão do cloreto a partir de testes de migração, utilizando corrente elétrica. Baraud e Tellier³⁹ determinaram a velocidade do íon na solução de solo durante a remediação eletrocinética. Este método, quando aplicado em escala de laboratório fornece resultados promissores.

É possível afirmar que a proteção catódica utilizada na proteção contra a corrosão de estruturas enterradas exerce modificações de composição no solo devido ao campo elétrico gerado pela passagem de corrente elétrica, semelhante aos processos de eletromigração.

2.5.2 Potencial de corrosão (E_{corr})

O potencial de corrosão consiste na medida da diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência, colocado em contato com o solo, onde o eletrodo de trabalho é constituído do material analisado. De acordo com os potenciais obtidos têm-se a probabilidade de ocorrer corrosão. Existe uma correlação entre o E_{corr} e a condição de haver corrosão. A medida E_{corr} é uma técnica não destrutiva, de fácil aplicação e não necessita de equipamentos caros. O E_{corr} está relacionado também com a textura do solo. A capacidade de

absorção de água pelo solo é fortemente dependente de sua textura. As areias retém menor quantidade de água do que solos mais finos, como argila. Por isso, embora a medida do E_{corr} seja muito utilizada no monitoramento da corrosão em eletrólitos sólidos, apresenta algumas limitações para solos com maior tendência à absorção de água. A presença de água nos poros pode reduzir a concentração de oxigênio, levando a resultados de E_{corr} mais negativos. Esses valores podem então levar a uma falha na interpretação dos resultados, conduzindo a conclusões errôneas sobre o risco de corrosão de uma estrutura, necessitando de uma técnica complementar.⁴⁰

2.5.3 Curvas de polarização

A técnica de curvas de polarização consiste na aplicação de sobrepotenciais em relação ao potencial de corrosão, tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo assim uma polarização no metal e medindo simultaneamente a corrente que circula entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. As curvas de polarização, permitem, pela observação da magnitude dos valores numéricos de corrente medidos e das formas que descrevem após plotadas, que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento.⁴¹

Através das curvas de polarização é possível obter informações sobre a morfologia do ataque (localizado ou generalizado), efeito de revestimentos protetores, informações de dados cinéticos (densidade de corrente) e termodinâmicos (potencial de corrosão).⁴²

2.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS*) é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido.⁴³ Qualquer propriedade intrínseca ou estímulo externo que influencie a condutividade de um sistema/material pode ser estudada por espectroscopia de impedância. Os parâmetros provenientes de um espectro de impedância resumem-se geralmente em duas categorias, aqueles pertinentes ao próprio material, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de

cargas, concentrações de equilíbrio das espécies carregadas, velocidade de geração/recombinação das mesmas; e aqueles pertinentes a uma interface eletrodo/material, tais como constantes de velocidade de reação de adsorção, capacitância de região de interface, e coeficientes de difusão de espécies neutras no próprio eletrodo.^{43,44}

A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade que um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. Pode ser representado por elementos de circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância.⁴⁴ O princípio desta técnica consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) a um eletrodo inserido num eletrólito.⁴³⁻⁴⁵ Compara-se, então a perturbação inicial (aplicada) com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando-se um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente. É importante salientar que a perturbação inicial é uma perturbação de potencial (DE), do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema e a resposta do eletrodo é uma corrente (DI), também senoidal, porém com uma diferença de fase f em relação ao sinal aplicado. Portanto, a impedância, que se representa por Z , mede a relação entre DE e DI.⁴⁵

O conceito básico envolvido em *EIS* é que uma interface pode ser vista como uma combinação de elementos de circuito elétricos passivos, i.e., resistência, capacitância e indutância. Quando uma corrente alternada é aplicada a estes elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm.⁴⁵

As principais vantagens desta técnica são: fornece informações sobre a cinética do processo, pela velocidade de corrosão; técnica precisa e reprodutiva, apropriada para ambientes de alta resistividade como é o caso do solo e do concreto; fornece dados a respeito do mecanismo de controle eletroquímico, indicando se o processo corrosivo se dá por ativação, concentração ou difusão; caracteriza o estado do duto e a morfologia da corrosão; técnica não-destrutiva e não-perturbativa, uma vez que sinais aplicados são de pequena amplitude, de forma que o potencial de corrosão não é alterado; permite o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo.^{43,45}

Para solos, a interpretação dos resultados pode ser uma tarefa difícil e a necessidade de um circuito equivalente que pode mudar conforme as condições do sistema, como

por exemplo, umidade relativa, temperatura e tamanho das partículas. Poucos estudos referem-se a medidas de *EIS* em solos. A correlação entre a resistência e a taxa de corrosão de estruturas enterradas no solo foi estudada teoricamente por Haruyama e Sudo.⁴⁶

Tetyuev e Kanoun^{47,48} utilizaram a técnica de *EIS* para caracterizar a corrosividade de tipos de solo *in situ*.

2.5.4.1 Interpretação dos dados

A interpretação das medidas de *EIS* geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação ou por meio de gráficos. O gráfico Z' (parte real) versus Z'' (parte imaginária), medido a diferentes frequências é chamado de “Nyquist”, diagrama de impedância ou espectro de impedância. Uma outra representação é chamada de “Bode”, que apresenta o logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) e o ângulo de fase como função do logaritmo da frequência.⁴⁹⁻⁵²

2.5.4.2 apresentação dos Resultados

Diagrama de Nyquist

O diagrama de Nyquist consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. O diagrama é um plano complexo de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de gera configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante. A Figura 2.6 mostra um diagrama de Nyquist típico, acompanhado de seu circuito equivalente.⁴⁹

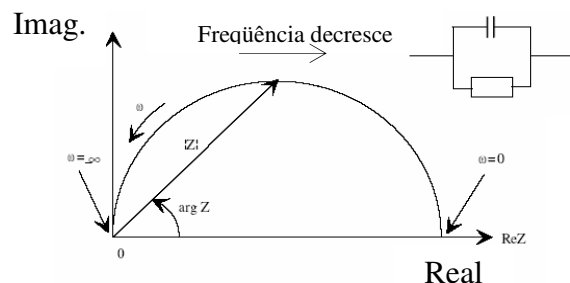


Figura 2. 6 Diagrama de Nyquist, com o vetor de impedância e o circuito equivalente ⁴⁹

O semicírculo da Figura 2.6 é característico de uma “constante de tempo”. Diagramas de impedância eletroquímica podem conter mais de uma constante de tempo.⁴⁹

Diagrama de Bode

O diagrama de Bode consiste de um plano de eixos ortogonais, nos quais se tem no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância ($\log|Z|$) em ohms (Ω) e o ângulo de fase (ϕ) em graus; e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log\omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas pelo logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz. Com a configuração $\log\omega$ versus $|Z|$ pode-se determinar R_s e R_t , de acordo com a Figura 2.7. Por meio de $\log\omega$ versus ângulo da fase, é possível a determinação da capacitância da dupla camada elétrica C_{dl} , sabendo-se que:

$$R_p = 2|Z| \cdot \tan \phi_{\max} \quad \text{Equação 2. 9}$$

$$\omega_{\max}^{\phi} = \frac{1}{C_{dl} R_p (1 + R_p / R_s)^{1/2}} \quad \text{Equação 2. 10}$$

onde:

R_s : Resistência da solução

R_p : Resistência de polarização

ϕ_{\max} : é o ângulo de fase máximo da impedância do sistema;

ω_{\max}^{ϕ} : é a frequência angular correspondente ao ϕ máximo; e

$|Z|$ é o módulo de impedância correspondente ao ϕ máximo.

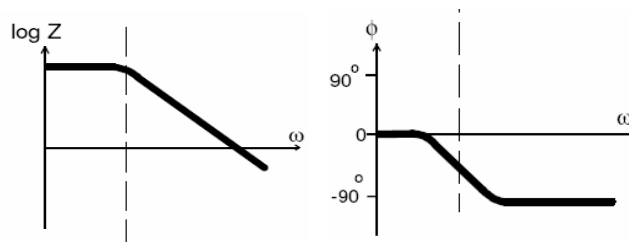


Figura 2. 7 diagrama de bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular ⁴⁹

2.5.4.3 Circuito Equivalente

A fim de apreciar a variação da impedância da célula eletroquímica com a frequência, é conveniente considerar um circuito equivalente hipotético, ou seja, uma combinação de elementos de circuito elétrico que se comporte de uma maneira similar ao eletrodo estudado.⁵⁰ O circuito equivalente proposto por Randles, Figura 2.8, tem uma larga aplicação em sistemas eletroquímicos. Nele, R_s representa a resistência da solução e do filme do produto de corrosão, que também é conhecido como a resistência ôhmica do eletrólito entre o ponto sensitivo de voltagem do eletrodo de referência e a interface eletrodo/eletrólito. R_p e C_{dl} representam a interface da corrosão: C_{dl} a capacitância da dupla camada elétrica resultante de íons e moléculas de água adsorvidos, devido à diferença de potencial entre o eletrodo de corrosão e a solução (ou eletrólito); e R_{tc} é a resistência à transferência de carga, que determina a taxa de reação de corrosão e é uma medida de transferência de cargas elétricas através da superfície do eletrodo.

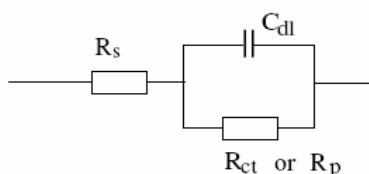


Figura 2. 8 Circuito equivalente simples do tipo Randles⁵⁰

Em alguns casos aparece o elemento impedância de Warburg, o qual é utilizado quando o processo corrosivo é controlado pelo transporte de massa por difusão de alguma substância envolvida nas reações. Na Figura 2.9 é mostrado um Diagrama de Nyquist com efeito da impedância de Warburg e seu circuito equivalente correspondente.^{49,50}

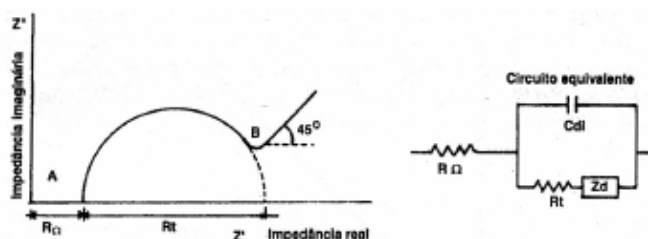


Figura 2. 9 Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional⁵⁰

Há também um outro componente utilizado na modelagem do circuito equivalente: o elemento de fase constante (CPE), o qual em substituição de um capacitor para

compensar a não homogeneidade do sistema.⁵⁰ Na Tabela 2.2 são apresentadas as expressões de impedância para os possíveis elementos de um circuito.⁵⁰

Tabela 2.3 Elementos de circuito

Elemento equivalente	Admitância	Impedância
R	$1/R$	R
C	$j\omega C$	$1/j\omega C$
L	$1/j\omega L$	$j\omega L$
W (Warburg infinito)	$Y_0\sqrt{(j\omega)}$	$1/Y_0\sqrt{(j\omega)}$
O (Warburg finito)	$[Y_0\sqrt{(j\omega)}]\coth(B\sqrt{(j\omega)})$	$\tanh(B\sqrt{(j\omega)})/[Y_0\sqrt{(j\omega)}]$
Q (CPE)	$j\omega C^n$	$1/Y_0(j\omega)^n$

O parâmetro n representa as dispersões relacionadas a não homogeneidade do sistema, representa o grau de perfeição do capacitor. Em um capacitor ideal, o valor de n é igual a 1.

2.5.4.4 Simulação

As medidas de impedância são analisadas por associação dos dados do espectro a um circuito equivalente. Frequentemente, mais de um circuito equivalente ajusta-se aos dados e fornece os valores dos elementos do circuito. Diversos autores utilizam programas de análise de dados para interpretar os espectros de impedância. Os programas mais conhecidos e utilizados atualmente são LEVM, por Macdonld⁴³ e Equivalent Circuit (EQUIVCRT) por Boukamp⁵¹.

Ambos baseiam-se no uso de um circuito equivalente como função modelo e a simulação necessita de valores iniciais adequados dos elementos de circuito para ajustar os parâmetros de simulação. O algoritmo varia os valores dos dados iniciais até atingir a melhor simulação.

2.5.4.5 Medidas de EIS em meio líquido e em meio sólido

Em meio sólido, o eletrólito apresenta características de resistividade elétrica consideravelmente mais altas do que as dos eletrólitos típicos (meio líquido comum, não confinado em uma rede de poros, como e o caso do solo e também do concreto). Efeitos capacitivos e resistivos na interface eletrodo/eletrólito podem ser consideravelmente distintos entre eletrólitos líquidos e não líquidos. Sabe-se que o sistema envolvendo eletrólitos sólidos é complexo e que ainda existem dúvidas sobre um modelo que realmente descreva de forma correta os processos eletroquímicos que envolvem interface eletrodo/eletrólito.⁵²

2.5.4.6 Emprego de soluções simuladas

A fim de evitar a queda ôhmica na polarização, facilitando o ensaio no estudo do processo de corrosão, é comum o emprego da célula eletroquímica em análise imersa em eletrólitos líquidos. Esses eletrólitos buscam reproduzir as mesmas características termodinâmicas de potencial e de pH, bem como a mesma composição química (ou pelo menos semelhante), da fase líquida presente nos poros do solo (eletrólito). O emprego de soluções simuladas pode levar a medidas errôneas, tendo em vista não serem levados em conta na análise parâmetros físicos tais como a resistividade elétrica e a geometria do poro.⁵²

2.5.4.7 Avaliação da resistência do revestimento orgânico por EIS

A proteção contra a corrosão de estruturas submersas e enterradas é freqüentemente realizada pela combinação de revestimentos orgânicos e proteção catódica (PC). A PC provoca alcalinização localizada na superfície do duto podendo acelerar a degradação/descolamento do revestimento orgânico. Informações a respeito de processos de degradação de revestimentos orgânicos podem ser obtidos por medidas eletroquímicas e, particularmente, a técnica de *EIS* é a mais adequada devido as vantagens já citadas.⁵³

Thu, Takenouti e Touzain⁵³ estudaram o processo de envelhecimento de quatro diferentes tipos de revestimentos orgânicos sob proteção catódica em água do mar e monitoraram seus respectivos tempos de degradação por *EIS*. Mattos e Margarit⁵⁴ estudaram os aspectos relacionados a processos de degradação de revestimentos orgânicos sob proteção catódica. Touzain, Thu e Bonnet⁵⁵ realizaram testes acelerados de degradação do revestimento a partir da

criação de defeitos artificiais da ordem de alguns milímetros. Assim, a superfície metálica estará em contato direto com o eletrólito (solo ou água) e reações catódicas serão facilitadas especialmente quando PC é aplicada.

2.5.4.8 Estudo da corrosividade de solos por EIS

A técnica de *EIS* é extensivamente usada para estudar corrosão com o objetivo de determinar taxas de corrosão e definir mecanismos de degradação. No meio científico existem muitas dúvidas sobre o entendimento e a interpretação dos resultados de *EIS* aplicada a eletrólitos não aquosos. A maioria dos estudos refere-se a medidas realizadas em concreto.⁵⁶⁻⁶¹

Às vezes, apesar dos desenvolvimentos crescentes na interpretação dos espectros de *EIS*, eles revelam a presença de características difíceis explicar. Estas incluem a presença de ramos de baixa frequência, semicírculos deslocados e efeitos de altas frequências.⁵⁶

O monitoramento *in situ* da eficiência da proteção catódica de concreto reforçado foi estudado por Pruckner *et al.*⁵⁷

Blanco, Bautista e Takenouti⁵⁸, determinaram o circuito equivalente que determina o comportamento do aço inoxidável em meios simulados de solução contida nos poros do concreto. Este circuito consiste de duas constantes de tempo. Olesen *et al.*⁵⁹ determinaram os coeficientes de difusividade em solos em função de características físicas dos solos. Medidas de impedância em sistemas com elevada resistividade foram estudadas por Orazem *et al.*⁶⁰

A partir de um espectro de impedância é possível determinar as constantes de tempo associadas aos efeitos interfaciais.⁶¹ Em sólidos, as propriedades de transporte são afetadas pela microestrutura do material. Os espectros de impedância apresentam características diretamente relacionadas à microestrutura.⁶²

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Amostras metálicas

O metal utilizado como corpo de prova para o estudo das modificações de composição do solo pela aplicação de densidades de corrente de proteção catódica ($i_{\text{catódica}}$) e para os ensaios EIS em meio simulado de solo foi o aço API 5L X56 com revestimento do tipo *Coal tar* fabricado pela CONFAB e fornecido pela COSIPA. Este aço é empregado para a construção de dutos petroquímicos. As composições nominal e química, sendo esta determinada por Espectrometria de Emissão Ótica, são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 Composição nominal e química (% peso) do aço API 5L X56

Material	Composição Nominal (máx.)															
	C	Mn	P	S	Si	Al	Ca									
API 5L X56	0,26	1,35	0,03	0,03	0,035	0,03	0,03									
	Composição Química															
API 5L X56	Mn	W	Si	C	Cu	Ni	Cr	Nb	Al	Mo	Ca	V	Ti	P	S	Fe
	1,04	0,3	0,2	0,15	0,1	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,001	Bal.

As amostras metálicas foram preparadas utilizando-se uma cortadeira marca Buehler modelo Isomet 1000, lixas marca Struers, politriz marca Struers modelo DP-10 e pasta de diamante para polimento metalográfico de 1 e $\frac{1}{4}$ μm marca Arotec. Para a secagem das amostras foram empregados água destilada e deionizada, álcool comum 96° das marcas Top Glass e FBC Química Ltda. e ventilação fria, proveniente de secador marca Philips.

3.1.2 Solos

O efeito da aplicação de proteção catódica corrosão nas modificações de composição de solos foi feito tanto para condições de campo e laboratoriais. Coletou-se uma amostra de solo a qual ficou aderida ao duto. A amostra foi coleta e acondicionada em sacos plásticos.

Coletou-se uma nova amostragem de solo na mesma região onde estes blocos de solo aderiram a um duto para os ensaios laboratoriais. Esta coleta foi efetuada a aproximadamente 200 m do local a 1,00 m de profundidade. A coleta realizada em um ponto mais afastado teve como objetivo estimar valores de concentração não influenciados pela corrente catódica, este valor de concentração de íons foi determinado como sendo a concentração inicial, ou seja, a concentração normalmente encontrada no solo, sem sofre influências externas. Para a amostragem, a preparação, o transporte e a armazenagem destas amostras foram empregados cilindro plástico com uma das extremidades cortada em diagonal, espátulas e pás plásticas, sacos plásticos com fechamento hermético, repartidor de amostras, peneiras de 4,8mm e 19,1mm, gral de ágata, balança analítica da marca Marte, bandejas plásticas e dessecador grande de vidro. Para monitorar o pH utilizou-se papel indicador da marca Merck.

Para a obtenção dos extratos aquosos de solos foram empregados água destilada e deionizada, frascos plásticos de 200 mL com tampa, agitador magnético marca Fisatom modelo 752A, espátulas, provetas e copos plásticos com graduação, balança analítica da marca Marte e equipamento medidor de pH marca Mettler Toledo modelo 340.

3.1.3 Ensaios Eletroquímicos

Para a realização de todos os testes eletroquímicos foi utilizado um potenciostato AUTOLAB Electrochemical Instruments fabricado pela Echo Chemie BV modelo PGSTAT30 combinado com um sistema de aquisição de dados. Os ensaios de eletrólise do solo foram realizados em célula de três eletrodos. Utilizou-se uma amostra de aço API 5L X56 como eletrodo de trabalho; aço inoxidável AISI 304, como contra-eletrodo; e eletrodo de calomelano saturado envolto em papel filtro úmido, em solução saturada de cloreto de potássio, como eletrodo de referência. Este apresenta potencial de equilíbrio de +250mV em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). A célula eletroquímica consistia de uma cuba retangular de material acrílico, com dimensões de “14 x 5 x 3,cm”, tendo uma aresta móvel, para a remoção seqüencial de fatias de solo. O eletrodo de referência ficava em compartimento lateral da célula, de forma a não estar no caminho das linhas de corrente.

A técnica de *EIS* foi utilizada para avaliar o comportamento do aço API 5L X56 com e sem a presença de revestimento orgânico(*coal tar*). Os ensaios foram procedidos em célula de três eletrodos (Figura 3.1). Utilizaram-se como eletrodos de trabalho o aço API 5L X56 com e

sem revestimento; platina, em forma de rede, como contra-eletrodo; e eletrodo de calomelano saturado, em solução saturada de cloreto de potássio, como eletrodo de referência. Foi também utilizado o reagente químico NaOH anidro P.A. marca Merck e condutivímetro digital portátil com padrões para calibração da marca Lutron. A solução de NaOH utilizada nos ensaios foi de 1M.

Os experimentos de EIS no solo foram procedidos em célula de dois eletrodos em forma de placas de aço inoxidável AISI 316 com dimensões de 3 x 5 cm colocados em lados opostos da célula eletroquímica.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo de amostras metálicas

Amostras de aço API 5L X56 com cerca de 15 cm² de área total foram utilizadas nos ensaios de aplicação de $i_{\text{catódica}}$ e 1,0 cm² de área total nos ensaios de avaliação da resistência do revestimento. Todas as amostras foram lixadas em lixas d'água de grana 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000, 2400 e 4000, polidas até 1µm e em seguida a ¼ µm, lavadas, secadas e armazenadas em dessecador sob vácuo. As amostras de aço API 5L X56 foram caracterizadas por microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) após os ensaios de aplicação de corrente de proteção catódica e EIS.

3.2.2 Perfis de concentração

Os perfis de concentrações das espécies iônicas e de pH no solo foram avaliados tanto para condições de campo quanto para condições simuladas em laboratório. Na condição de campo, simplesmente selecionou-se uma amostra de solo aderido separou-se em fatias de 2 mm a partir da superfície do duto sendo a distância máxima igual a 100 mm. A amostra foi fatiada utilizando serra de ourives, e destas fatias foram pesadas 0,5g, depois se adicionou 150 mL de água destilada e deionizada seguida de agitação por 1 hora, decantação e filtração. Nos ensaios laboratoriais, o perfil de concentração foi determinado para diferentes valores de $i_{\text{catódica}}$, considerando-se valores aplicados na prática (10 a 50 mA.m⁻² – 1 a 5 µA.cm⁻²), os quais baseiam-se na resistividade elétrica do solo. Para que a condição de campo possa ser reproduzida em escala laboratorial, muito tempo seria necessário, por isso foram necessários testes acelerados de

aplicação de $i_{\text{catódica}}$. Os valores aplicados foram de 0,1; 0,5; 1; 1,5 e 2 mA.cm⁻² em tempos de aplicação distintos da ordem de 1, 6, 12, 24 e 48 horas. Após cada ensaio, as amostras foram fatiadas e os extratos aquosos preparados. Também foi analisado um extrato aquoso de solo sem aplicação de $i_{\text{catódica}}$ $[X^{z+}]_0$. As medidas foram realizadas a 25°C.

À amostra de solo foram previamente adicionados 15% em peso de água destilada e deionizada para facilitar transporte iônico no solo, após, o solo homogeneizado foi compactado na célula eletroquímica. Este procedimento está de acordo com as NBR's 7182: Solo ensaios de compactação e 6457: Amostras de solo – preparo para ensaios de compactação e caracterização. Após os ensaios as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Solos do Departamento de Agronomia da UFRGS para a realização de caracterização pelos testes de pH (potenciometria), teor de íons sulfato (espectrofotometria de absorção molecular / Hg((CN), Fe(NO₃)₃), teor de íons cloreto (turbidimetria) e teor de metais (Fe, Na, Ca, K, Mg, Al) por espectrometria de absorção atômica. De posse dos dados de concentração, plotou-se os dados e obteve-se o perfil de concentração e de pH das espécies iônicas.

3.2.3 Avaliação do comportamento do aço API 5L X56 com e sem revestimento

Os ensaios eletroquímicos em meio alcalino foram realizados em NaOH 1M (pH=14) com o objetivo de simular a alcalinidade localizada junto ao duto decorrente da proteção catódica. Os processos de degradação do revestimento e o comportamento do aço API 5L X56 em meio alcalino foram realizados durante trinta dias. Mediram-se os espectros de impedância do aço API 5L X56 com e sem revestimento orgânico do tipo *coal-tar* em contato com o eletrólito. Durante este período, mediu-se a condutividade do eletrólito. As medidas foram realizadas a 25°C e na presença de oxigênio na célula descrita na Figura 3.1.

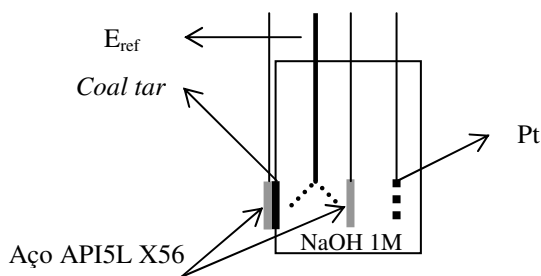


Figura 3. 1 Célula eletroquímica das medidas de EIS do aço API 5L X56 com e sem revestimento orgânico

3.2.4 Avaliação da corrosividade dos solos

Foram realizadas análises granulométricas nas amostras de solo selecionadas utilizando-se granulômetro a laser e análise de superfície específica por adsorção de nitrogênio baseado na equação de BET. Ambas análises foram efetuadas no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) na UFRGS. Também foram efetuadas micrografias das amostras de solo por MEV. As medidas de *EIS* foram realizadas na célula eletroquímica citada anteriormente (Figura 3.2). Placas de aço inoxidável AISI 316 foram colocados em lados opostos da célula o qual foi aplicado o sinal elétrico em 5 cm de amostra de solo. As medidas foram realizadas 25°C, na umidade relativa ambiente. Esta configuração foi adotado pois em ensaios preliminares observou-se que o ocorria difusão de íons do eletrodo de referência para o solo, interferindo nas medidas de impedância. Além disso, para eliminar qualquer contribuição faradaica devido à condutividade dos eletrodos foram intercaladas duas camadas de filme de policloreto de vinila (PVC) com 10 µm de espessura entre o solo e os eletrodos de aço inoxidável AISI 316, conforme mostra a Figura 3.2.

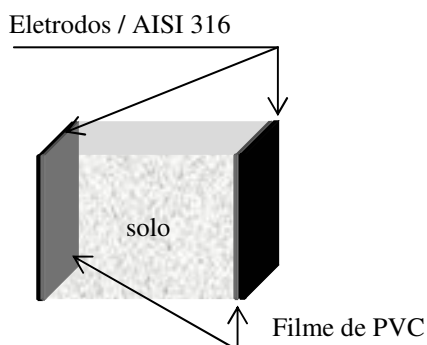


Figura 3. 2 Representação esquemática do arranjo experimental para as medidas de *EIS*

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PERFIS DE CONCENTRAÇÃO

Inicialmente estudou-se as modificações de composição do solo pela passagem de corrente de proteção catódica para um caso aplicado de campo. Para tanto, foram coletadas amostras de solo os quais aderiram a um duto, “patações”. Mostra-se na Figura 4.1 o local e o duto do qual foi coletada a amostra de solo. O duto operou durante cerca de 20 anos ligado a um retificador autoregulável cuja faixa de trabalho variava de 8 a 15A, a tensão para a obtenção da corrente era de -30 mV, a profundidade do duto 0,75 m e o revestimento do tipo alcatrão de hulha (*coal tar*). Em 4.1a, é mostrado uma vista superior do duto e do “patação” de solo aderido. Este “patação” foi removido, 4.1b. Percebe-se com a remoção do “patação” a presença de produtos de corrosão na superfície do duto, conforme mostra a Figura 4.1c. A amostra de solo a qual foi fatiada a cada 2 mm em laboratório é mostrada na Figura 4.1d, na Figura está destacado o revestimento, correspondente à concentração junto a superfície do duto.

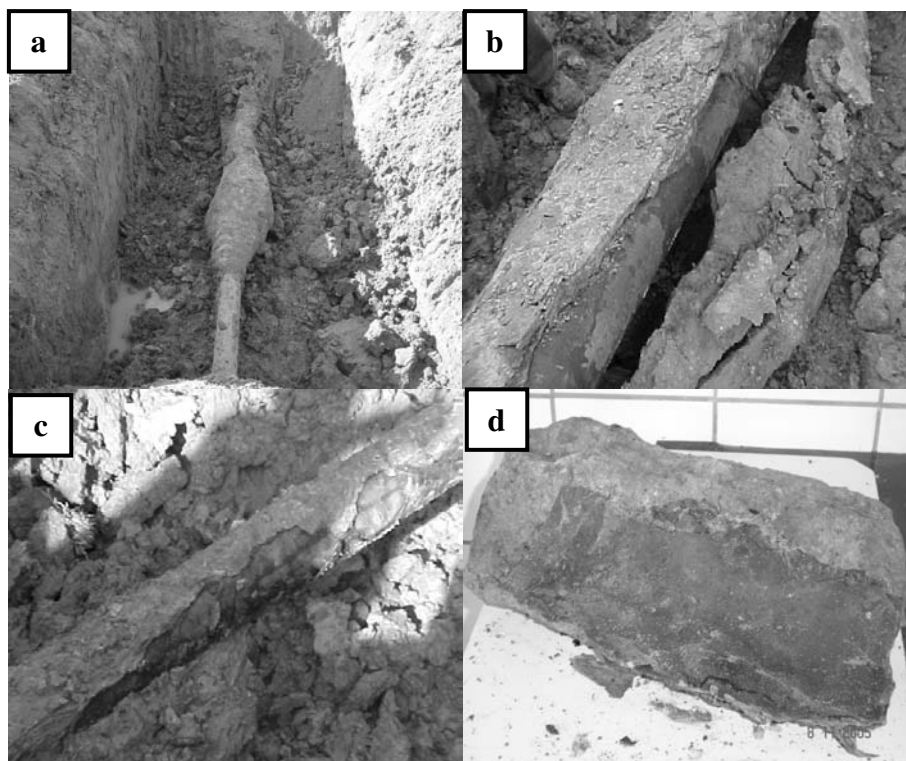
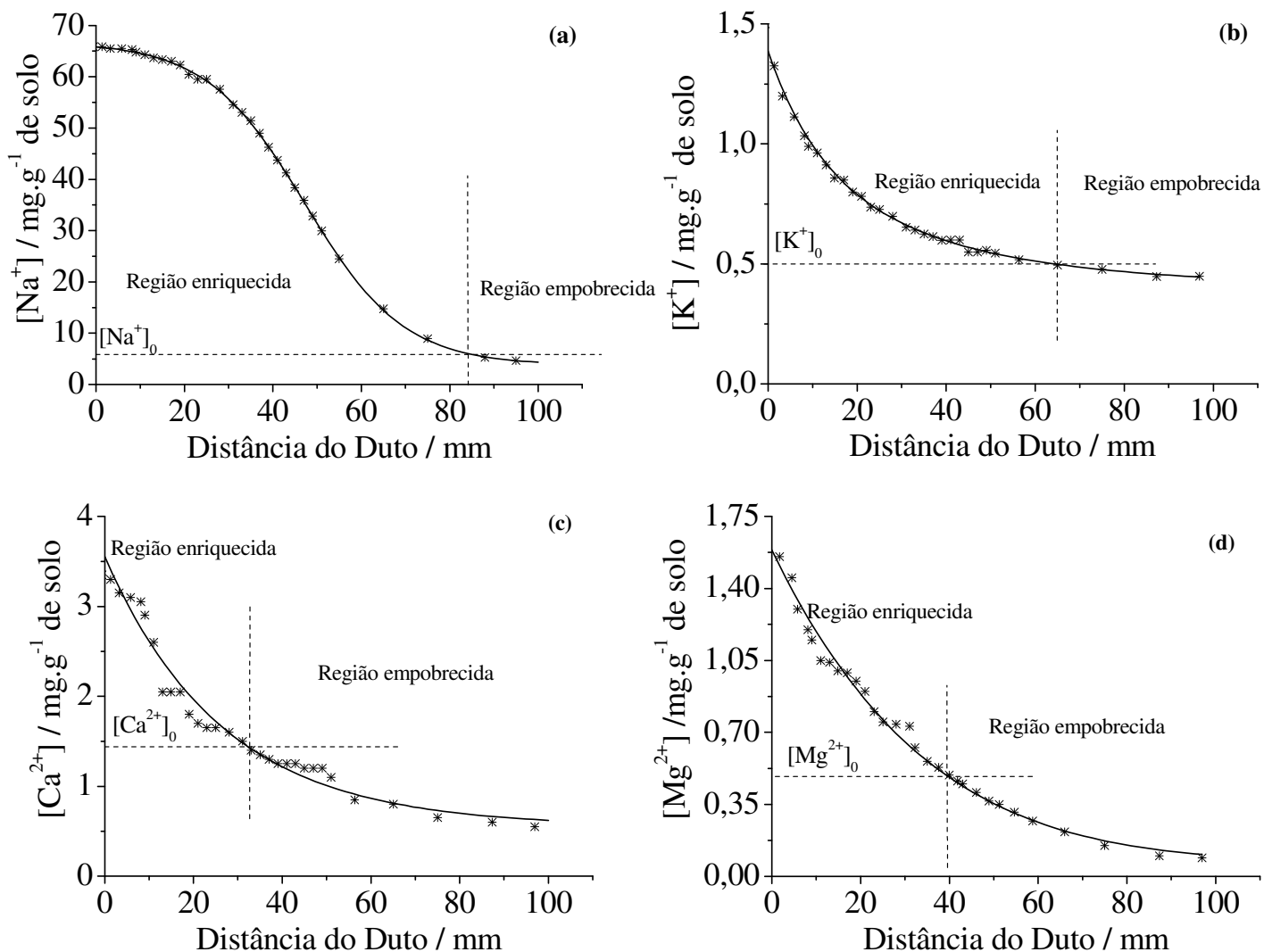


Figura 4. 1 Situação de campo de solo aderido a um duto com proteção catódica aplicada (a) e (b) bloco de solo e remoção (c) processo corrosivo e (d) a amostra coleta para análise química

Na Figura 4.2 são apresentados os perfis de concentração de cátions monovalentes Na^+ e K^+ (a, b), cátions polivalentes Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} (c, d, e) e de ânions Cl^- e SO_4^{2-} (f, g) e do pH (h). Também é indicada a concentração inicial e pH, em solo a uma distância de 200 m do duto que se supôs não estar influenciada pela passagem de i, na prática indicada por $[\text{Z}^{\text{n}\pm}]_0$. Observa-se que a espessura das regiões empobrecida no caso de ânions e enriquecida no caso de cátions difere para cada íon. Considerou-se que o intervalo entre as regiões enriquecidas/empobrecidas compreenderia a concentração na superfície, influenciada pela passagem de corrente, e a concentração inicial não influenciada pela passagem de corrente.



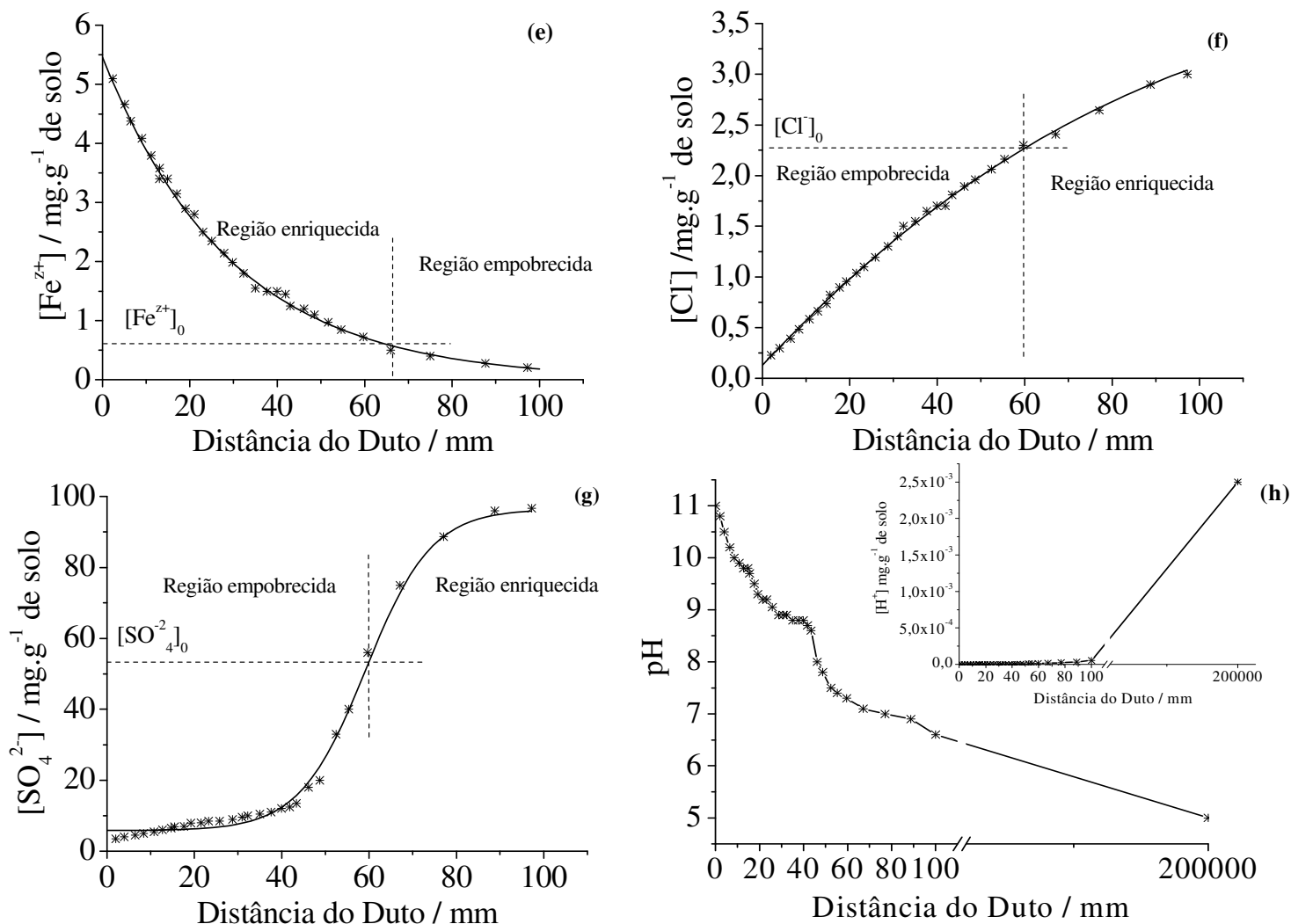


Figura 4. 2 Perfis de concentração e de pH do solo aderido ao duto

A Tabela 4.1 apresenta as concentrações superficiais, as distâncias enriquecidas ou empobrecidas, o enriquecimento ou empobrecimento superficial e o fator de enriquecimento ou empobrecimento superficial. A distância enriquecida ou empobrecida corresponde a distância a qual a concentração inicial não é influenciada pela passagem de corrente, indicada por $[Z^{n\pm}]_0$, foi atingida. O fator de enriquecimento ou empobrecimento superficial corresponde à razão entre a concentração final, no cátodo, $[Z^{n\pm}]$, e a concentração não influenciada pela passagem de corrente, $[Z^{n\pm}]_0$.

Tabela 4.1 Resultados experimentais dos perfis de concentração do “patacão” de solo

Íon	$d_{\text{empob./enriq}}$ mm	Enriquecimento superficial $[C_0]$ mg.g ⁻¹ de solo	Fator enriquec./empobrec. superficial $[C_f/C_0]$
Na ⁺	83	66	11
K ⁺	63	1,35	2,7
Ca ²⁺	31	3,5	2,5
Mg ²⁺	40	1,6	2,6
Fe ^{z+}	68	5,7	9,5
Cl ⁻	60	0,18	0,08
SO ₄ ²⁻	62	8	0,15
H ⁺	>>>100	10 ⁻¹²	2,3

Observa-se que os íons H⁺ são os principais transportadores de corrente e a região empobrecida em H⁺ muito excede a espessura do “patacão” recolhido. Uma estimativa de região afetada pela migração de H⁺ e sua redução pode ser obtido por extrapolação gráfica, obtendo-se um valor de cerca de 200000 mm, muito superior aos outros íons. Caso o movimento dos íons seja apenas devido a migração, isto é, desprezando-se o fluxo difusivo e também ignorando em um primeiro momento o consumo de H⁺ na superfície do duto com a $i_{\text{catódica}}$ aplicada poderia-se estimar os números de transporte de cada íon, desde que se calcule a quantidade enriquecida ou empobrecida de íons pela integração dos perfis de concentração (Figura 4.3) por meio de

$\int_0^x (C_i - C_{0,i}) dx$, sendo $C_{0,i}$ a concentração inicial da espécie iônica “i” não influenciada pela passagem de corrente, C_i a concentração final na superfície, influenciada pela passagem de corrente de proteção catódica (ver Tabela 4.1) e x corresponde a distância a qual $C_i = C_{0,i}$.

Considerando-se que a massa de certo íon i, m_i , passando por uma superfície unitária transportando uma densidade de carga q, durante um tempo t, teremos pela lei de Faraday:

$$m_i = \bar{m}_i \frac{\int_0^t i dt}{z_i F}$$

Equação 4.1

Considerando-se t_i constante no tempo (esta é uma suposição grosseira, pois t depende da concentração do íon, a qual está variando) teremos que 4.2:

$$t_i = \frac{m_i}{\bar{m}_i} \cdot \frac{z_i F}{\int_0^t i dt} \quad \text{Equação 4. 2}$$

Por outro lado, dos perfis: $C_i=f(x)$ temos que a massa migrada de íons i por unidade de área será:

$$m_i = \int_0^x (C_i - C_{0,i}) dx \quad \text{Equação 4. 3}$$

m_i pode ser obtido dos gráficos de perfis de concentração, pela integração da área sob a curva entre C e C_0 . A Lei de Stokes considera a densidade real fixa do solo igual a $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$.⁶²

Sendo a carga transportada pelo íon i :

$$q_i = \frac{m_i}{\bar{m}_i} (z_i F) \quad \text{Equação 4. 4}$$

Assim, a Equação 4.2 pode ser reescrita como:

$$t_i = q_i \int_0^t i dt \quad \text{Equação 4. 5}$$

Como a soma dos $t_i=1$, da Equação 4.5 temos:

$$\sum t_i = \frac{\sum q_i}{\int_0^t i dt} \quad \text{Equação 4. 6}$$

$$\therefore \sum q_i = \int_0^t i dt$$

Das Equações 4.5 e 4.6:

$$t_i = \frac{q_i}{\sum q_i} \quad \text{Equação 4. 7}$$

$$\therefore t_i = \frac{(m_i / \bar{m}_i) \cdot z_i F}{(\sum m_i / \bar{m}_i) \cdot F}$$

Aplicando-se a equação 4.7 para o H^+ :

$$t_{H^+} = \frac{q_{H^+}}{\sum q_i}$$

Isolando-se o q_{H^+} :

$$\begin{aligned} q_{H^+} &= t_{H^+} \cdot \sum q_i = t_{H^+} \cdot (q_1 + q_2 + q_3 + \dots) + t_{H^+} \cdot q_{H^+} \\ q_1 + q_2 + q_3 + \dots &= \sum q_i' \\ \sum q_i &= \sum q_i' + q_{H^+} \end{aligned}$$

Equação 4. 8

Então:

$$\sum q_i' = \frac{(q_{H^+} - t_{H^+} \cdot q_{H^+})}{t_{H^+}}$$

Equação 4. 9

Ou:

$$q_{H^+} = (\sum q_i') \cdot \frac{t_{H^+}}{(1-t_{H^+})}$$

Equação 4. 10

Das Equações 4.7 e 4.10, temos:

$$t_i = \frac{q_i}{(\sum q_i') + (\sum q_i') \cdot \left(\frac{t_{H^+}}{1-t_{H^+}} \right)} = \frac{q_i}{\sum q_i' \cdot \left(1 + \frac{t_{H^+}}{1-t_{H^+}} \right)}$$

Equação 4. 11

Demonstra-se que:

$$\left(1 + \frac{t_{H^+}}{1-t_{H^+}} \right) = \frac{1-t_{H^+} + t_{H^+}}{1-t_{H^+}} = \frac{1}{1-t_{H^+}}$$

Equação 4. 12

Logo a Equação 4.11 será:

$$t_i = \frac{q_i}{\sum q_i} (1-t_{H^+})$$

$$\therefore \frac{t_i}{\sum t_i} = \frac{q_i}{\sum q_i}$$

Equação 4. 13

$\frac{t_i}{\sum t_i}$: número de transporte relativo do íon i.

Onde:

m_i : massa do íon i por unidade de área

\bar{m}_i : massa molar do íon i

t_i : número de transporte do íon i

z_i : carga do íon i

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

q_i : carga do íon i

Pela Equação 4.13 é possível estimar o número de transporte relativo de cada íon, desde que se conheça a massa ou número de moles de todos os íons envolvidos. Deve-se considerar que os íons H⁺ são consumidos no cátodo. Por isso, o número de transporte calculado é relativo ao H⁺. A massa e o número de transporte dos íons são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2 Massa e números de transporte das espécies iônicas do “patacão” de solo

Íon	$m_i = \int_0^x (C_i - C_{0,i}) dx / \text{g.cm}^{-2}$	$\frac{t_i}{\sum t_i}$
Na ⁺	76,4	0,7
K ⁺	0,3	0,0015
Ca ²⁺	0,7	0,007
Mg ²⁺	0,6	0,01
Fe ²⁺	2,3	0,025
Cl ⁻	1,8	0,01
SO ₄ ²⁻	60,9	0,26

Os números de transporte para o SO₄²⁻ e para o Na⁺ são mais elevados porque esses íons apresentam maiores variações de concentrações.

Para os ensaios laboratoriais, os perfis de pH em função da aplicação de $i_{\text{catódica}}$ são mostrados na Figura 4.3. Observou-se que nos ensaios laboratoriais, para correntes próximas a 2 mA.cm⁻² o pH alcança 14 em 24 horas (Figura 4.3a). Acidificação correspondente é observada no ânodo. Como os extratos aquosos do solo foram preparados e analisados imediatamente, obtiveram-se valores mais altos de pH comparando-se com os valores de campo onde a análise ocorreu após 20 dias após a coleta. O pH inicial, ou seja, o pH do solo sem aplicação de $i_{\text{catódica}}$, é

atingido a 100 mm do cátodo para aplicação de $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. No gráfico destacam-se as regiões enriquecidas e empobrecidas para o ensaio de aplicação de 24 de $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este valor de corrente é apresentado pois a partir dele não se observaram variações significativas nos valores de pH.

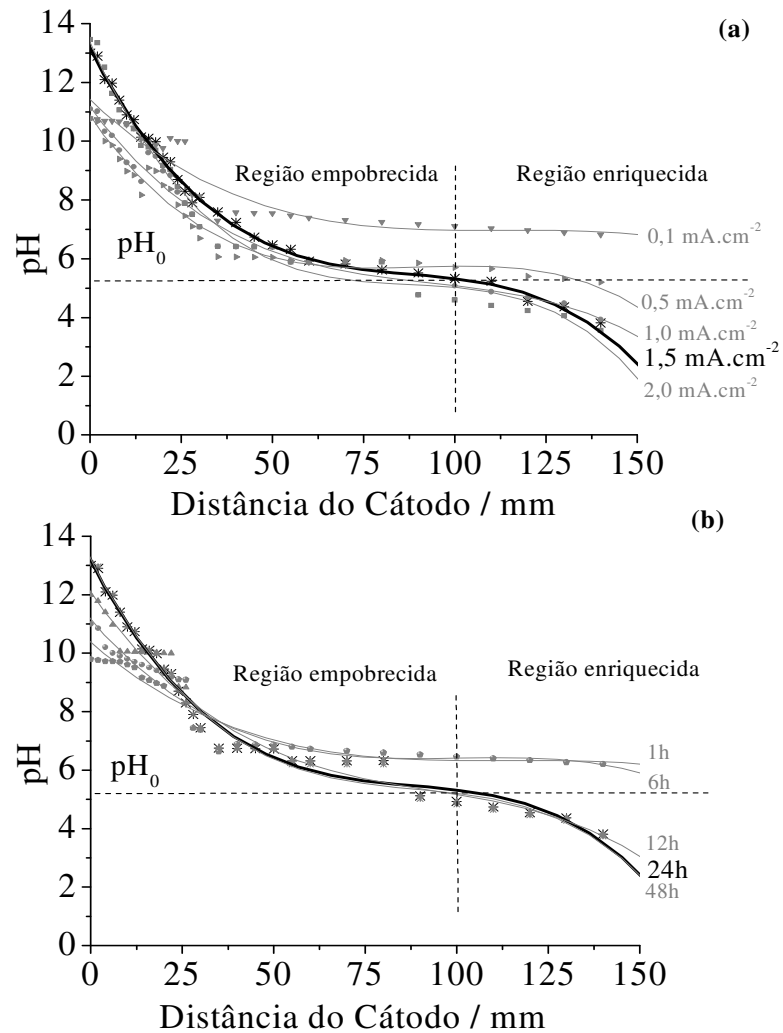


Figura 4. 3Valores de pH dos ensaios laboratoriais (a) 24 horas de aplicação de $i_{\text{catódica}}$ 0,1; 0,5, 1, 1,5 e 2,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e (b) $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 1, 6, 12, 24 e 48 horas de aplicação de $i_{\text{catódica}}$

Na Figura 4.4, são apresentados os valores de pH extrapolados para superfície do cátodo, primeiramente analisou-se o a variação do pH no tempo para $i_{\text{catódica}}$ igual a $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (4.3a) e depois a variação de $i_{\text{catódica}}$ durante 24 horas (4.3 b).

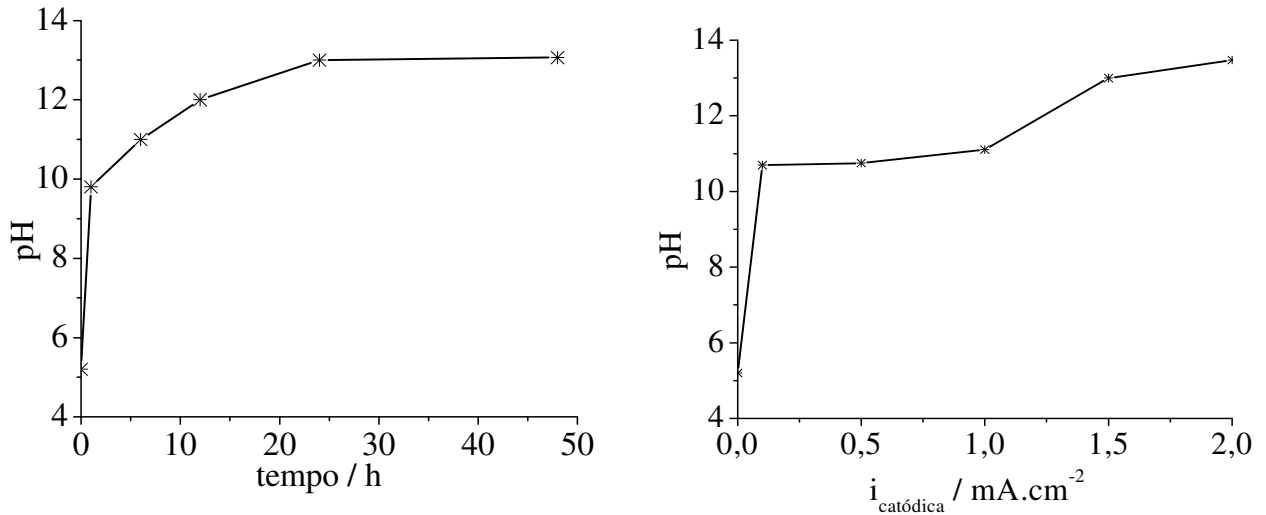
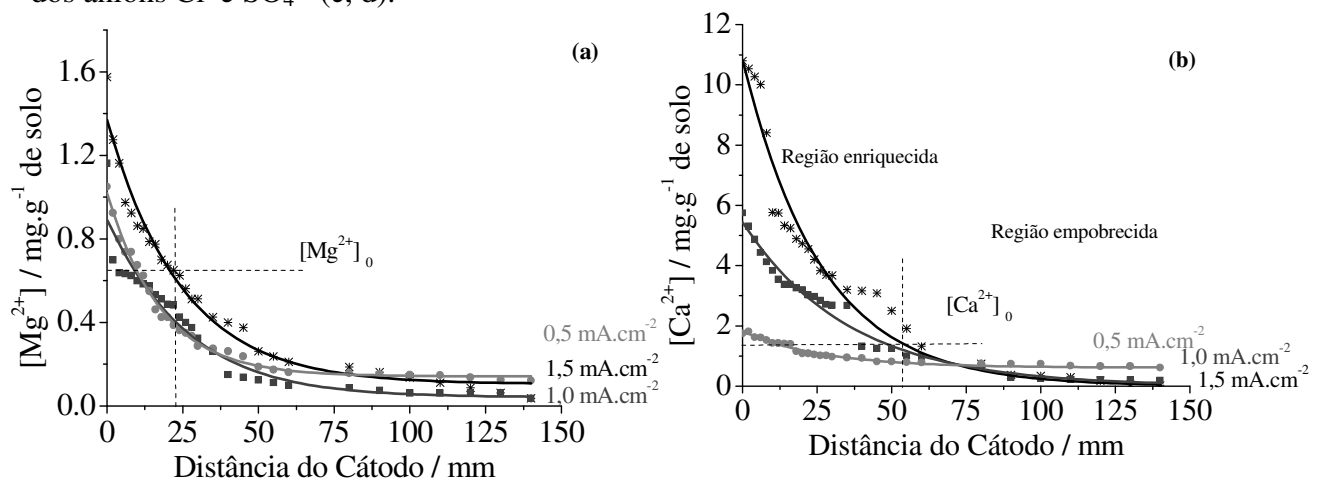


Figura 4. 4 Valores extrapolados de pH para a superfície do duto para (a) aplicação de $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ em função do tempo de aplicação e (b) 24 horas de aplicação de $i_{\text{catódica}}$

Observa-se que a partir de 24 horas de aplicação de $i_{\text{catódica}}$ não ocorre variação significativa no perfil de pH, Supõe-se que neste momento, o sistema atinge um estado estacionário (4.4 a). Para os valores estabilizados a 24 h, observou-se (Figura 4.4 b), que há um salto de pH na superfície para $i_{\text{catódica}}$ igual à aproximadamente $1,25 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Para 24 horas de aplicação $i_{\text{catódica}}$ igual a $0,5$; $1,0$ e $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ durante 24 horas, determinou-se os perfis de concentração (Figura 4.5) dos cátions bivalentes Mg^{2+} e Ca^{2+} (a,b) e dos ânions Cl^- e SO_4^{2-} (c, d).



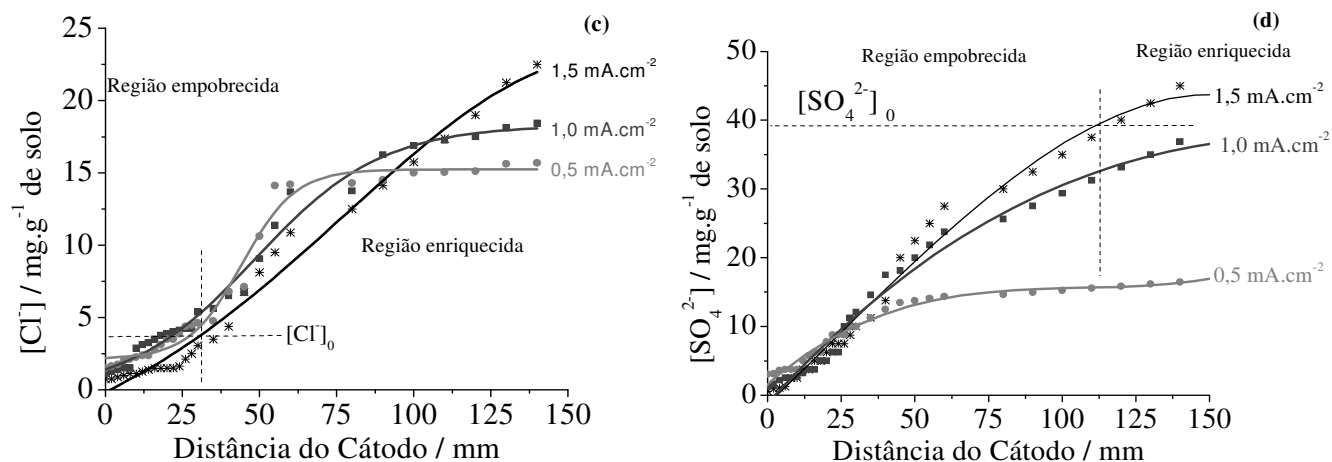


Figura 4.5 Perfis de concentração para os ensaios de aplicação de $i_{\text{catódica}}$ durante 24 horas

A Tabela 4.3 apresenta as concentrações superficiais, as distâncias enriquecidas (cátions) ou empobrecidas (ânions), o enriquecimento ou empobrecimento superficiais, os fatores de enriquecimento ou empobrecimento, as massas (Equação 4.3) e os números de transporte (Equação 4.13) dos íons, medidos para o ensaio laboratorial de aplicação de $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ durante 24 horas.

Tabela 4.3 Resultados experimentais do ensaio laboratorial de aplicação de $i_{\text{catódica}}=1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ por 24 horas

Íon	$d_{\text{empob./enriq}}$ mm	Enriquecimento superficial $[C_0]$ mg.g^{-1} de solo	Fator enriqec./empobrec. superficial $[C/C_0]$	$m_i = \int_0^x (C_i - C_{0,i}) dx$ g.cm^{-2}	$\frac{t_i}{\sum t_i}$
Ca^{2+}	53,3	1,35	2,10	3,24	0,12
Mg^{2+}	21,5	10,89	7,66	0,160	0,01
Cl^-	31,2	2,4	0,64	1,77	0,04
SO_4^{2-}	112,76	5	0,125	52,49	0,8
H+	100	10^{-11}	2,8	5,71	

A seguir, na Tabela 4.4 faz-se uma comparação dos valores de número de transporte relativo para os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} e para os ânions Cl^- e SO_4^{2-} medidos na situação de campo de laboratório.

Tabela 4. 4 Comparação entre os números de transporte para os ensaios em situação de campo e laboratorial

Parâmetro	$\frac{t_i}{\sum t_i}$ campo	$\frac{t_i}{\sum t_i}$ laboratório
Ca ²⁺	0,007	0,1
Mg ²⁺	0,01	0,01
Cl ⁻	0,01	0,04
SO ₄ ²⁻	0,3	0,8

Observam-se valores de número de transporte da mesma ordem de grandeza para os íons Mg²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻. Para o cátion Ca²⁺, o número de transporte determinado neste estudo em campo apresentou um valor de cerca de 100 vezes menor. Isto se deve ao fato de que em campo houve a carbonatação do Ca²⁺, dessa forma seu transporte no solo ficou mais lento.

A variação do pH nos eletrodos resulta da eletrólise da água. A solução torna-se ácida no ânodo porque os íons hidrogênio são produzidos e o gás oxigênio é liberado, e a solução torna-se básica no cátodo, onde os íons hidróxido são gerados e o gás hidrogênio é liberado. Segundo determinações de Pedrazzoli⁶³, no ânodo, o pH cai até abaixo de 2, e aumenta até acima de 12 no cátodo, dependendo da corrente total aplicada, A movimentação da frente ácida por migração resulta na dessorção das espécies iônicas no solo. As medidas do presente trabalho elevam este limite de pH a 14 no cátodo.

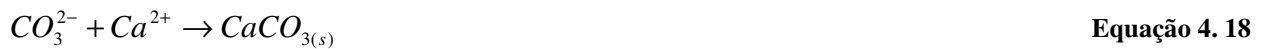
A alcalinidade elevada eleva a concentração de Na⁺, K⁺, Fe³⁺/Fe²⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺, As duas últimas espécies iônicas tendem a formar depósitos de calcáreo nas estruturas enterradas. Os depósitos se formam na superfície do cátodo.⁴⁴ Na superfície catódica, em presença de oxigênio, a principal reação de redução é descrita por:



Nos casos onde o potencial é mais negativo do que o potencial do eletrodo de hidrogênio, a produção de hidrogênio é descrita pela Equação 4.15:



Se há um acréscimo da concentração de íons OH^- , acima dos valores de equilíbrio, como consequência das reações descritas nas Equações 4.14 e 4.15, então as reações descritas nas Equações 4.16 a 4.18 são possíveis:



Hidróxido de Magnésio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, também pode contribuir para formação do depósito.

Se por um lado à proteção catódica provoca alcalinização local levando à formação de depósitos, íons agressivos como Cl^- e SO_4^{2-} migram para longe da superfície do cátodo. A velocidade com que os íons Cl^- e SO_4^{2-} são removidos é diretamente proporcional ao valor da corrente que atravessa o solo. Mesmo diminuindo a agressividade do solo ao redor do duto, os solos em contato com ânodos serão mais agressivos.

Na Figura 4.6 são mostradas micrografias do aço API 5L X56 sem revestimento (eletrodo de trabalho) após 24 horas de aplicação de $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, em laboratório, mostrados anteriormente na Figura 4.5. Observa-se um ataque localizado ao aço sob a forma de produtos de corrosão distribuídos em forma de rede. A rede tem uma abertura de cerca de $500 \mu\text{m}$, compatível com a granulometria do solo. Logo, há locais na superfície do aço em contato com o solo sobre a qual se acumula eletrólito em razão da higroscopicidade. A corrosão é provocada pela alta alcalinidade do duto. O pH da região catódica aumenta. Portanto, no caso de metais anfóteros (Al, Zn, Sn, Pb, etc.) corroem.

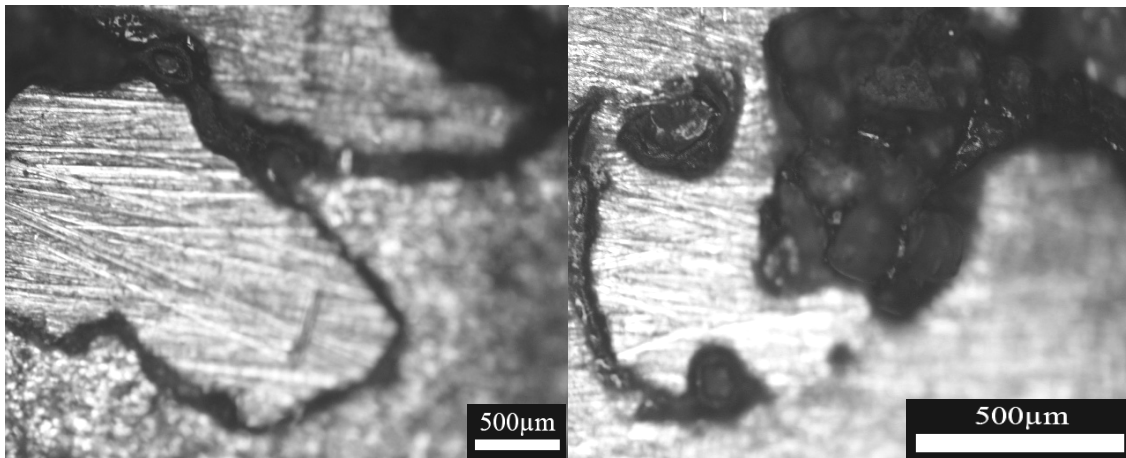


Figura 4. 6 Micrografias do ataque localizado ao aço API 5L X56 após aplicação de $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ durante 24 h

4.2 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DO AÇO API 5L X56 COM E SEM REVESTIMENTO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Na Figura 4.7 esta representada uma micrografia do revestimento orgânico do tipo *coal tar* após 20 anos de operação com proteção catódica aplicada. Observam-se poros na ordem de grandeza de $200 \mu\text{m}$.

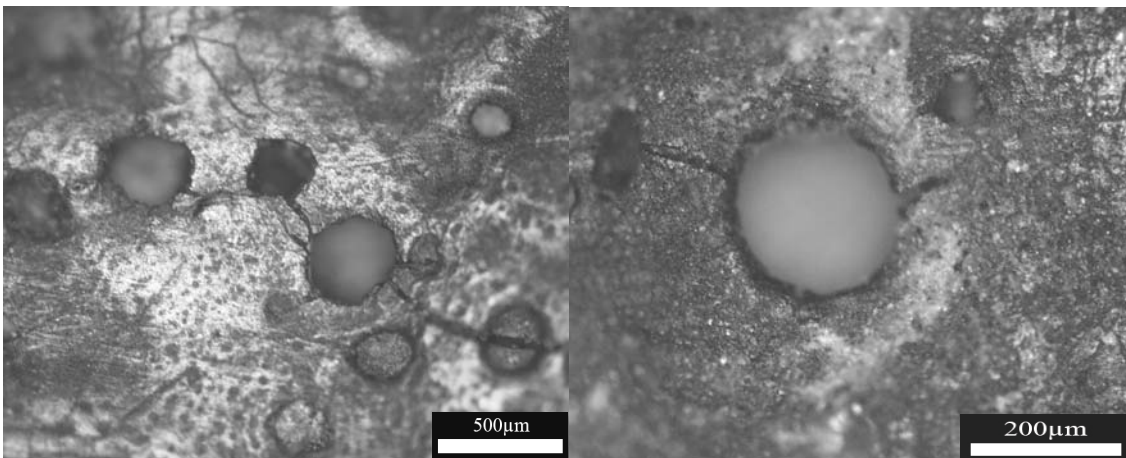


Figura 4.7 Revestimento orgânico do tipo *coal tar*, com falhas após 20 anos de operação com proteção catódica aplicada

As medidas de pH superficial junto ao duto indicaram que valores até 14 podem ser estimados por extrapolação em função da proteção catódica. Além disso, outros fatores contribuem para degradação do revestimento ao longo do tempo, tais como danos mecânicos provocados pelo solo e correntes de interferência. Por isso, para avaliar o processo de degradação

do revestimento orgânico e estudar o comportamento do aço em meio altamente alcalino, foram efetuadas medidas de curvas de polarização e *EIS* em solução de NaOH 1M em meio aerado.

4.2.1 Técnicas eletroquímicas de avaliação da corrosão

Para avaliar a corrosão foram utilizadas as técnicas de curva de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.2.1.1 Curva de polarização do aço API 5L X56 sem revestimento

A Figura 4.8 mostra a curva voltamétrica realizada sobre o aço API 5L X56 na solução de NaOH 1M na velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} , imediatamente após a imersão do aço na solução. Os potenciais de corrosão obtidos para os diferentes tempos de imersão estão destacados.

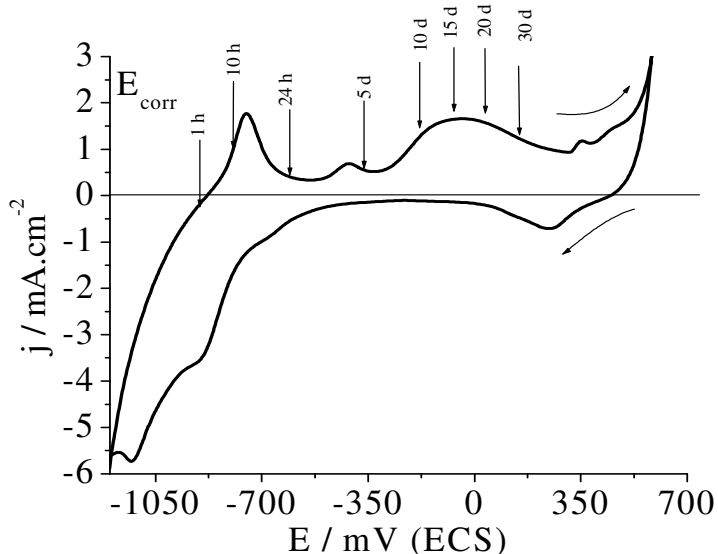
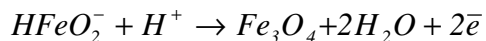


Figura 4. 8 Voltametria do aço API sem revestimento em NaOH 1M a 1 mV.s^{-1} e 25°C , aerado. Evolução do E_{corr}

Observa-se um deslocamento do E_{corr} no sentido de potenciais mais positivos, desde -500 para 160 mV durante os 30 dias de imersão em NaOH. Na primeira hora de imersão o valor de E_{corr} concorda bem com o valor de E para $i=0$, conforme o voltamograma (Figura 4.8). Da Figura 4.8, pode-se observar a presença de picos de oxidação da base metálica, na varredura direta seguido da reação de oxidação da água, produzindo O_2 . Na varredura inversa, pico em alto potencial, provavelmente da redução de algum óxido, seguido da redução do O_2 e da H_2O .

De acordo com o Diagrama de Pourbaix (Figura 2.4), para o Fe em solução alcalina ocorrem as seguintes reações em potenciais mais negativos do que -0,5 V (ECS):



Equação 4. 19

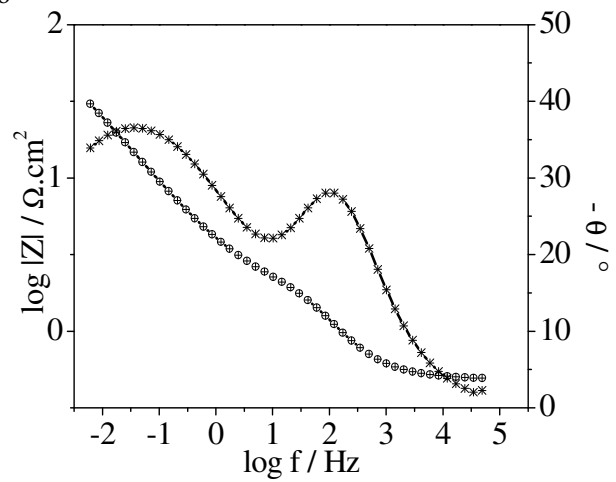
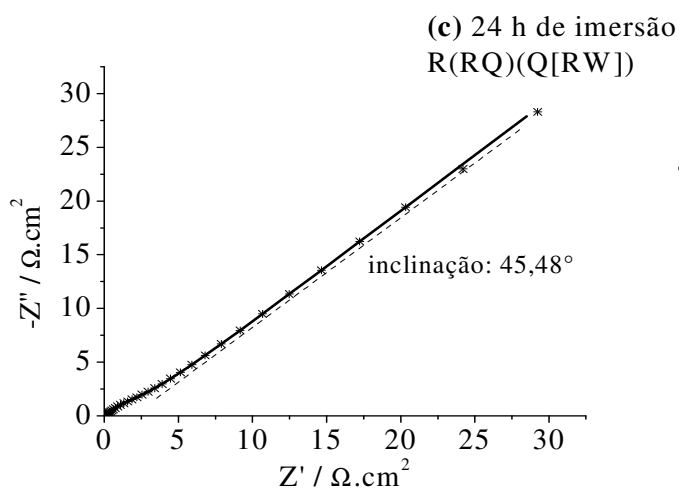
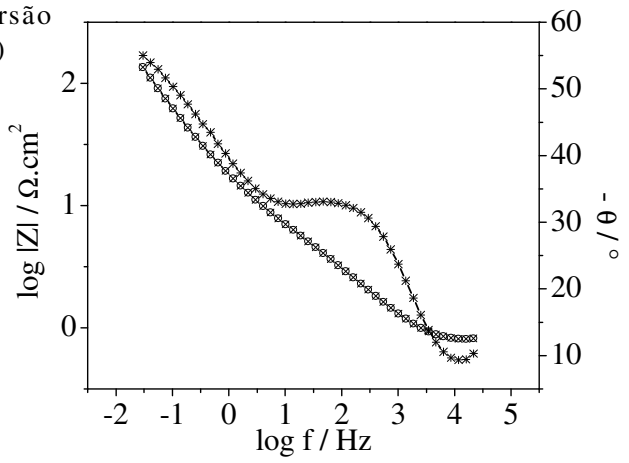
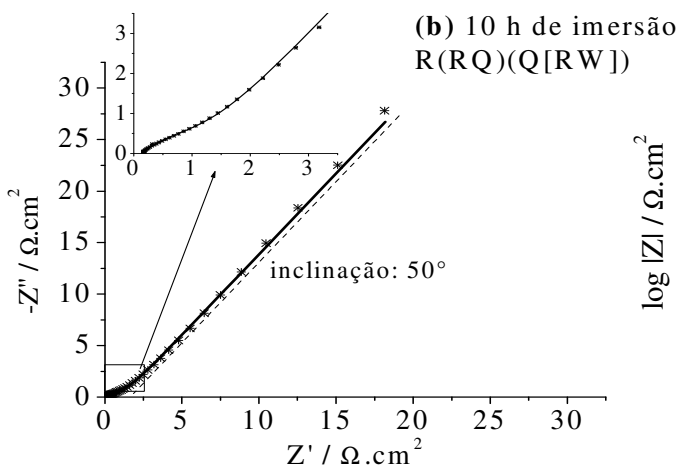
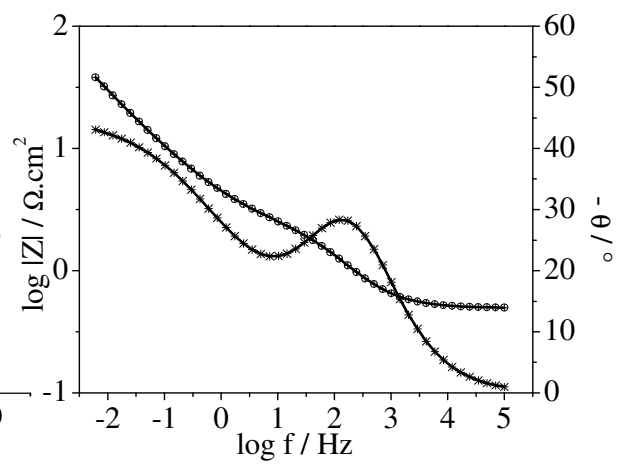
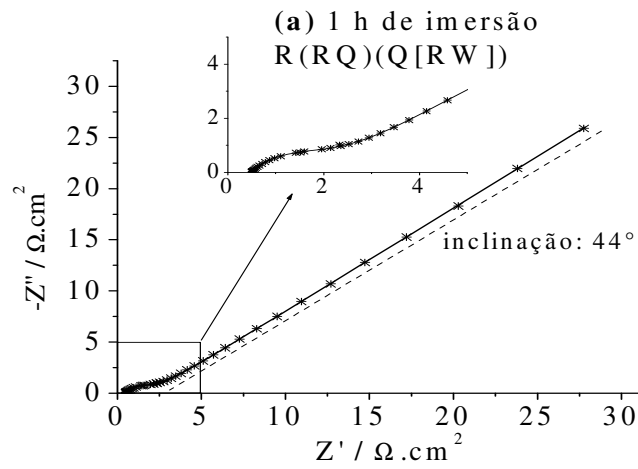
Melato⁶⁴ determinou que nos aços, em meio fortemente alcalino, ocorre um processo de corrosão no intervalo de potenciais de -200 a -500 mV (ECS). Embora a potenciais mais positivos possam formar-se óxidos de elementos constituídos da liga, estes não garantem a completa passivação da superfície metálica. Para o aço inoxidável AISI 316, em soluções de NaOH, ocorre dissolução metálica a qual se acentua em solução mais concentrada.

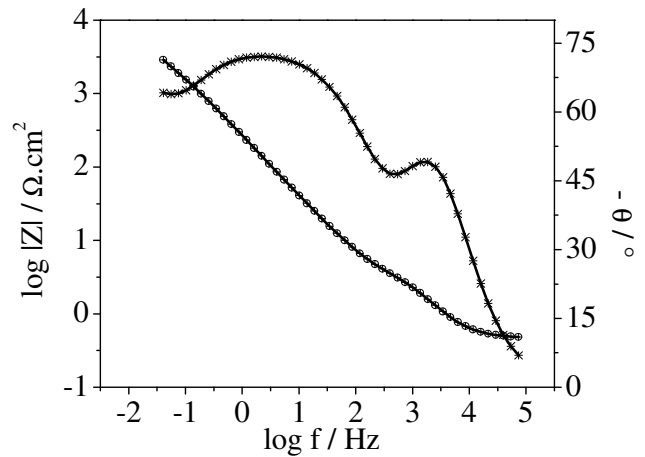
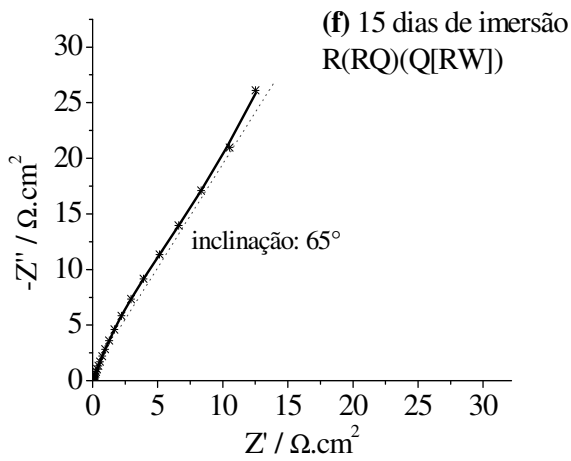
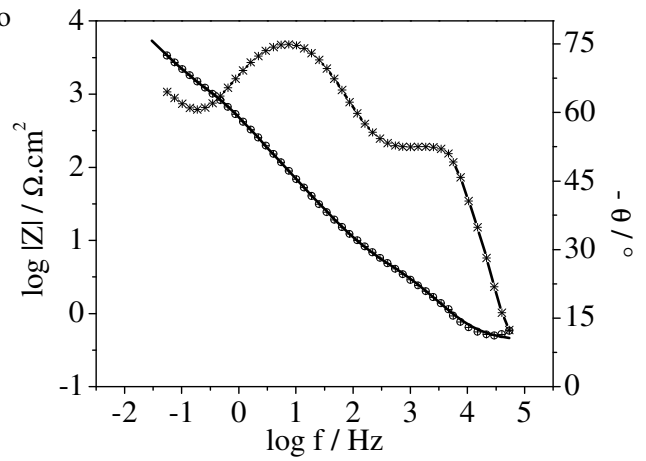
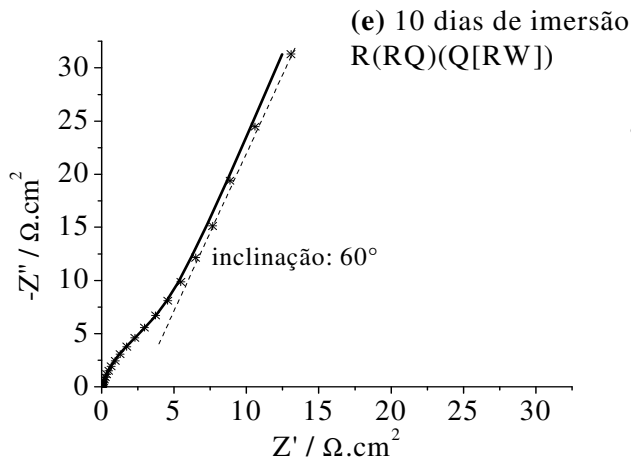
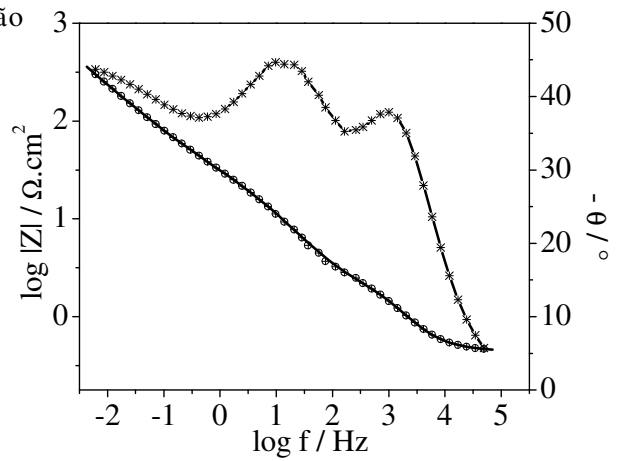
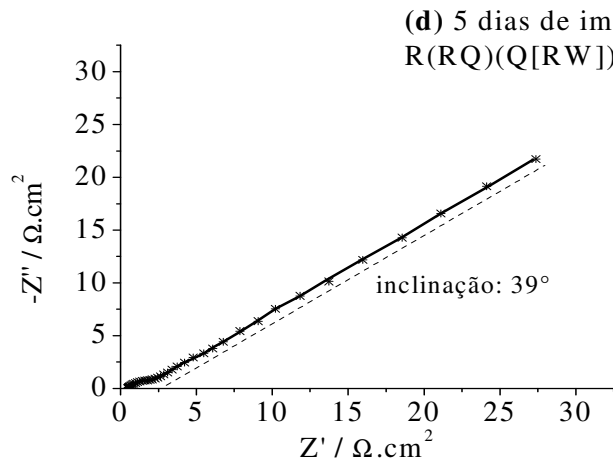
4.2.1.2 Medidas de EIS do aço API 5L X56 sem revestimento

Os espectros de impedância foram medidos em função do tempo de imersão no eletrólito (NaOH 1M) para o aço API 5L X56 com e sem revestimento orgânico (*coal tar*).

Com o uso da técnica *EIS* procurou-se analisar os processos difusionais e a presença de camadas de passivação. Após coleta dos resultados das medidas experimentais, procurou-se adaptar um modelo de circuito elétrico que melhor representasse os resultados obtidos. As medidas de *EIS* foram realizadas em um intervalo de frequências de 10^{-2} Hz (baixa frequência) a 10^5 Hz (alta frequência). A amplitude do sinal foi de 10 mV. Obtiveram-se os espectros de impedância eletroquímica do aço API 5L X56 e do revestimento orgânico na solução de NaOH 1M durante 30 dias. Os resultados são representados graficamente através de Diagramas de Nyquist, impedância imaginária ($-Z''$) versus impedância real (Z') e Diagramas de Bode, módulo de impedância ($|Z|$) e ângulo de fase ($-\theta$) versus o log frequência (f).

Na Figura 4.9, são apresentados os espectros de impedância para 1 hora, 10 horas, 24 horas, 5 dias, 10 dias, 15 dias, 20 dias e 30 dias de imersão do aço API 5L X56 em NaOH 1M, a circuito aberto.





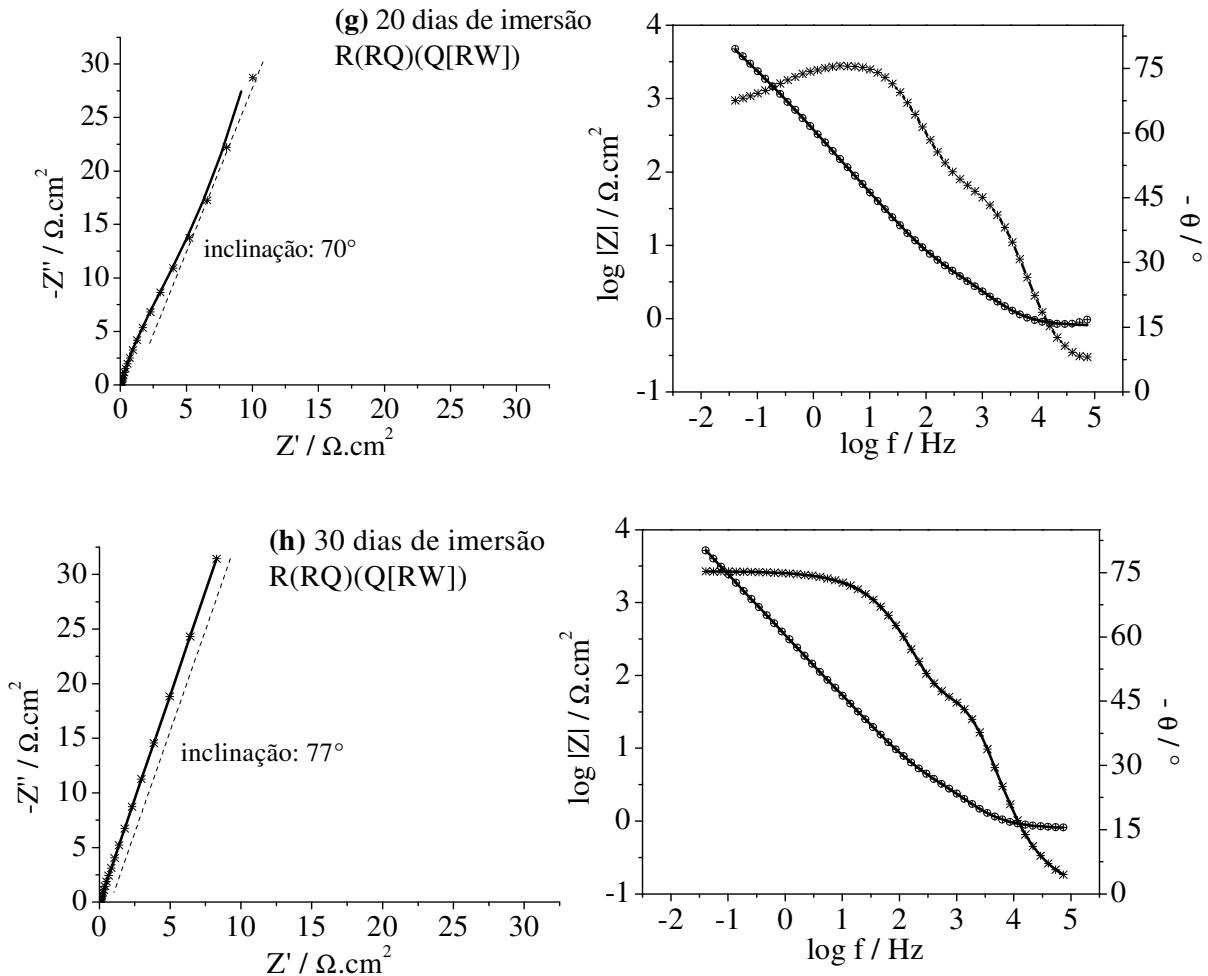


Figura 4. 9 Evolução dos espectros de impedância obtidos para o aço API 5L X56 sem revestimento imerso em solução alcalina

A partir dos Diagramas de Bode já é possível à 1 hora de imersão verificar a existência de 2 circuitos RC's. O Diagrama de Nyquist correspondente mostra um arco capacitivo seguido uma reta de cerca de 45° de inclinação, típica de controle por difusão. Portanto, simulou-se estes e os demais diagramas com um RC em paralelo com C[RW] pra reações controladas por difusão. A fim de compensar eventuais heterogeneidades do sistema, os capacitores foram substituídos por CPE's. Arcos capacitivos caracterizam constantes de tempo (τ). Analisando-se os diagramas de Bode, foi possível dizer que com o aumento do tempo de imersão, as constantes de tempo tendem a valores da mesma ordem de grandeza. Esta diferença é mais nítida na observação da evolução do ângulo de fase ($-\theta$) no diagrama de Bode. Através da análise dos diagramas de Nyquist, observa-se que o aço encontra-se na zona ativa/passiva. Pelos diagramas de Nyquist, observa-se que a inclinação da componente difusiva aumenta então ocorre a transição

do controle ativo/passivo para controle por migração. Os valores simulados estão na Tabela 4.5. Observa-se valores muito altos de capacitância que decaem com o tempo.

Tabela 4.5 Parâmetros obtidos da simulações dos espectros de impedância do aço API 5L X56 sem revestimento em diferentes tempos de imersão em NaOH

Parâmetro	1h	10h	24h	5 dias	10 dias	15 dias	20 dias	30 dias
$R_s/\text{Ohm.cm}^2$	0,50	0,51	0,55	0,61	0,68	0,74	0,85	0,90
$R_p/\text{Ohm.cm}^2$	1,41	1,51	1,65	1,85	1,99	2,49	2,95	3,17
$R_{tc}/\text{Ohm.cm}^2$	34,48	58,4	67,7	79,42	91,1	92,14	93,64	98,96
$Q_p/\text{F.cm}^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$
n	0,65	0,57	0,77	0,85	0,57	0,87	0,84	0,84
$Q_{tc}/\text{F.cm}^{-2}$	$9,5 \times 10^{-4}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-4}$
n	0,90	0,65	0,50	0,70	0,24	0,86	0,88	0,83
$W/\text{Ohm.cm}^2$	$1,39 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-3}$	$2,43 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-3}$	$4,25 \times 10^{-3}$	$5,24 \times 10^{-3}$
τ_1/s	0,011	0,012	0,013	0,014	0,015	0,016	0,019	0,020
τ_2/s	0,033	0,047	0,055	0,057	0,059	0,062	0,064	0,067

Os valores obtidos para as medidas de R_s estão associados à resistência entre a solução e o eletrodo de referência e a solução mantendo-se à distância entre o capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho R_s , tendendo a valor da mesma ordem de grandeza.

Assim, deduz-se que, τ_1 é constante em torno de 0,01 e 0,020 s. τ_2 apresenta valores mais elevado do que τ_1 , o que é típico de controle por difusão. A inclinação da reta a baixas frequências em Z'' e Z' cresce para valores de até 77° em 30 dias. Isto é típico de controle difusional passando para controle por transferência de carga e migração em pico ativo, na qual R_p é praticamente infinita. Maiores alterações nas constantes de tempo são devido à diminuição da capacitância. A significação física não é clara. Em valores de pH próximos a 14, espera-se que a camada passiva de Fe se torne crescentemente solúvel.

Na Figura 4.10 são apresentadas micrografias do aço API 5L X56 imerso em NaOH 1M em diferentes tempos de imersão. Foi observado um severo ataque corrosivo com o aumento do tempo de imersão.

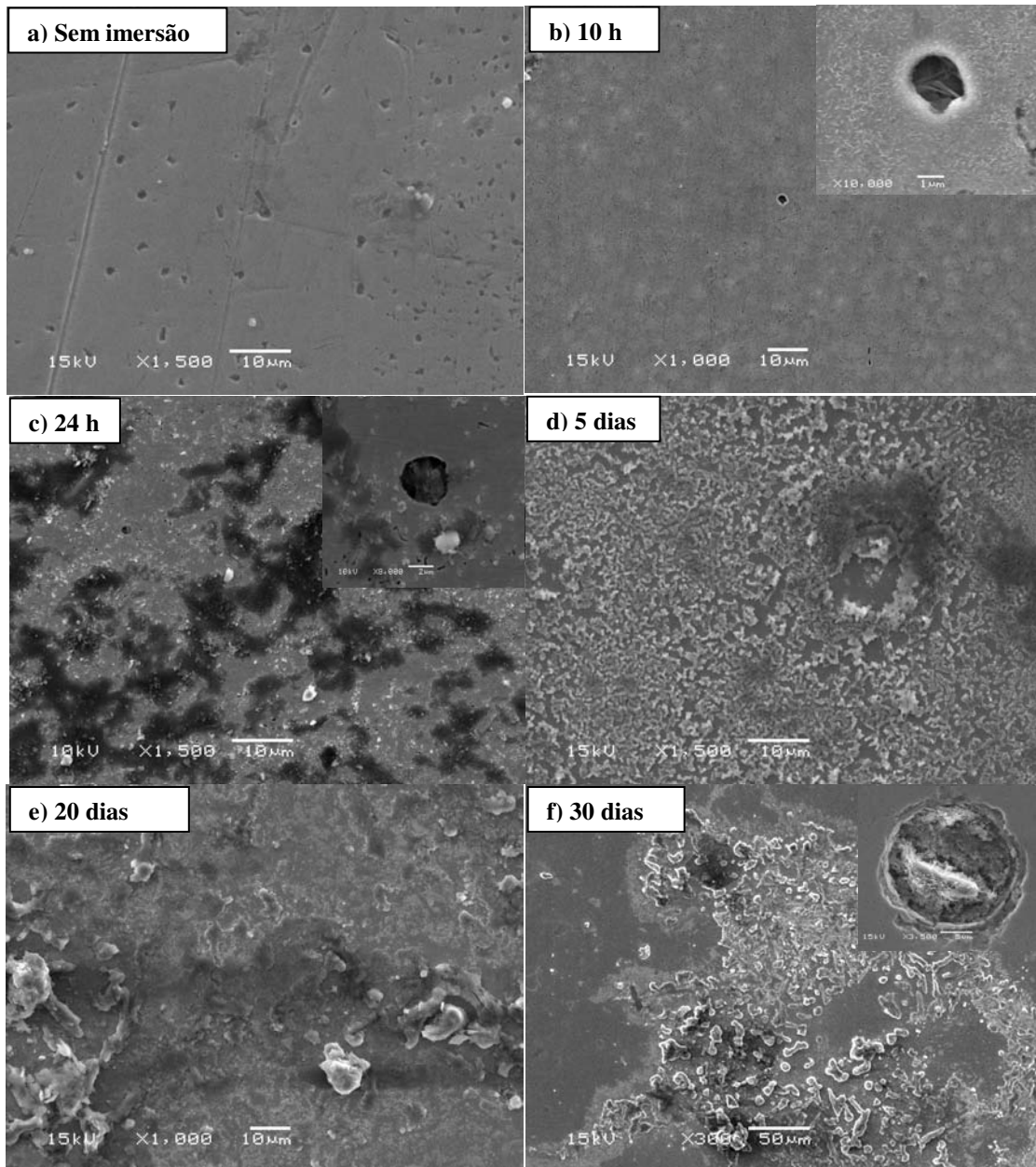


Figura 4. 10 Micrografias do aço API 5L X56 em diferentes tempos de imersão em NaOH

Observa-se um ataque corrosivo ao aço a partir de 24 horas de imersão em NaOH, como foi determinado em trabalhos anteriores, o ataque ocorre preferencialmente nas inclusões do aço. Rodrigues⁶⁵, observou o ataque as inclusões do aço API 5L X56 em ácidos húmicos. A corrosão do aço API ocorre por pites associados a inclusões complexas.

4.2.1.3 Curva de Polarização do aço API 5L X56 com revestimento

A Figura 4.11 mostra a curva voltamétrica realizada sobre aço API 5L X56 com revestimento na solução de NaOH 1M na velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} , imediatamente após o contato com a solução alcalina. Os potenciais de corrosão obtidos para os diferentes tempos de imersão estão destacados.

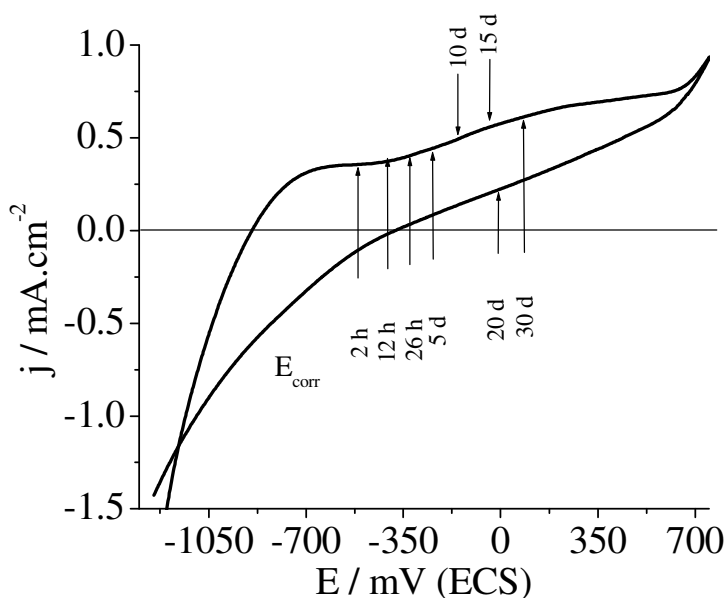
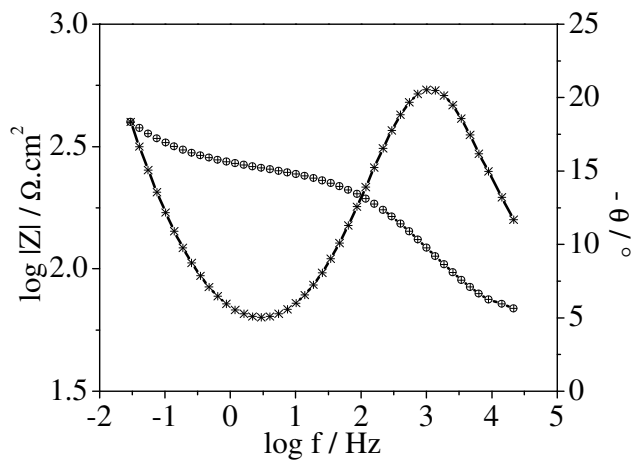
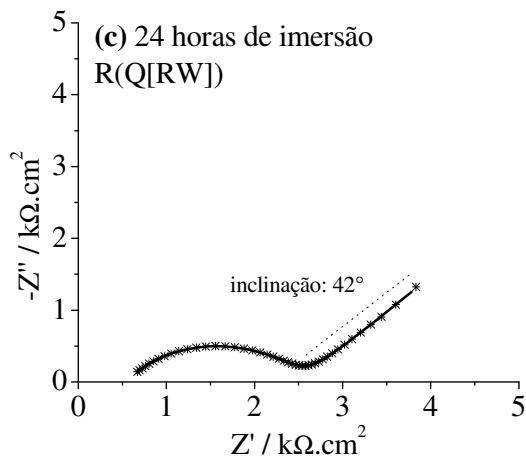
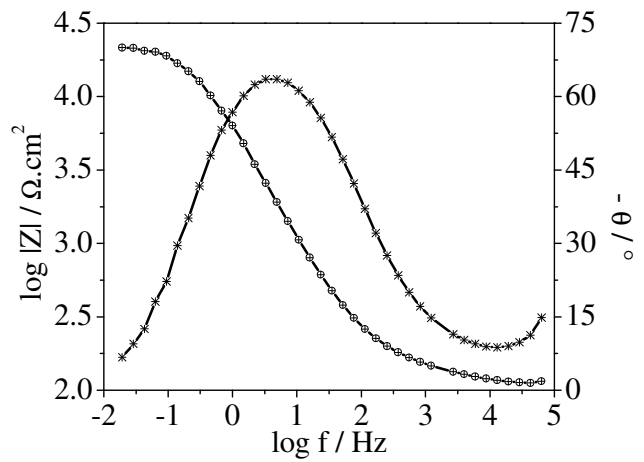
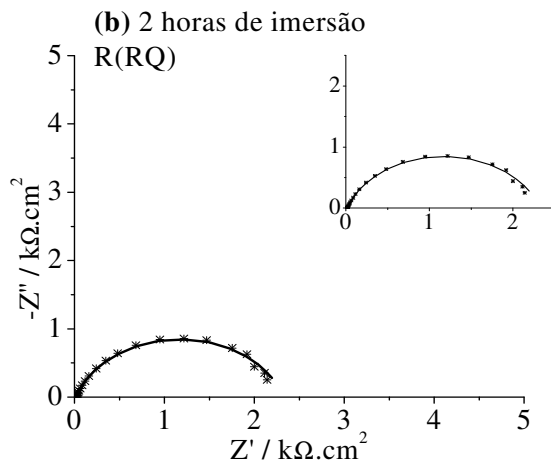
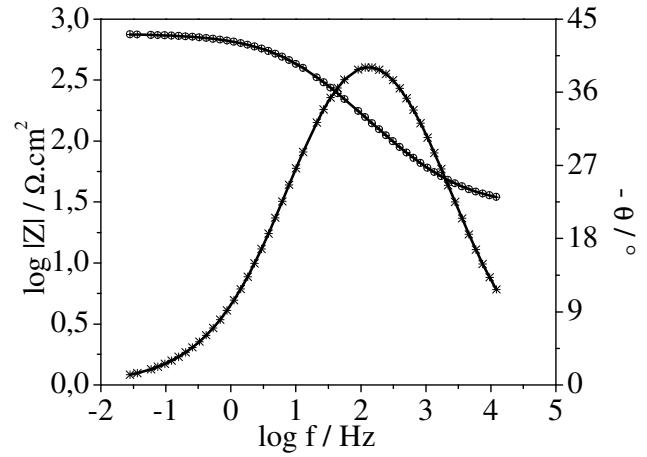
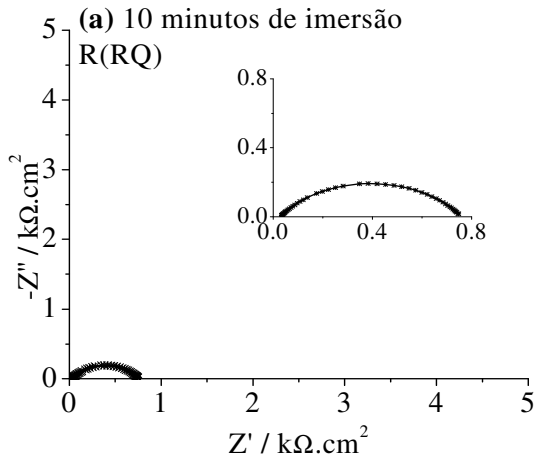


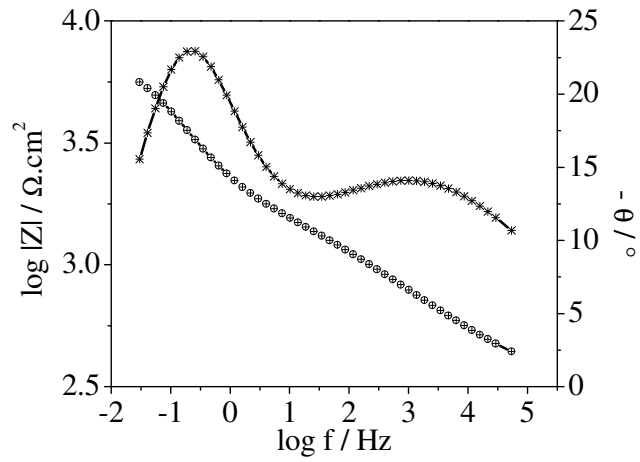
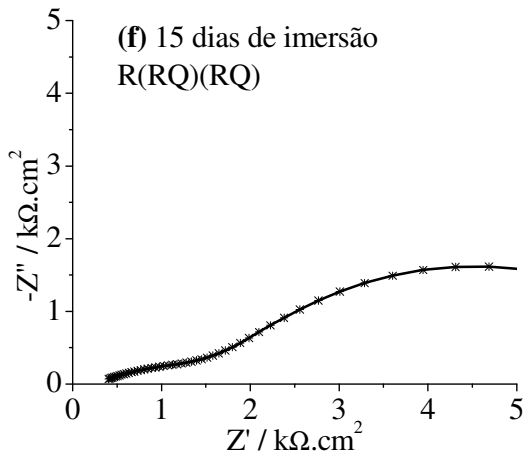
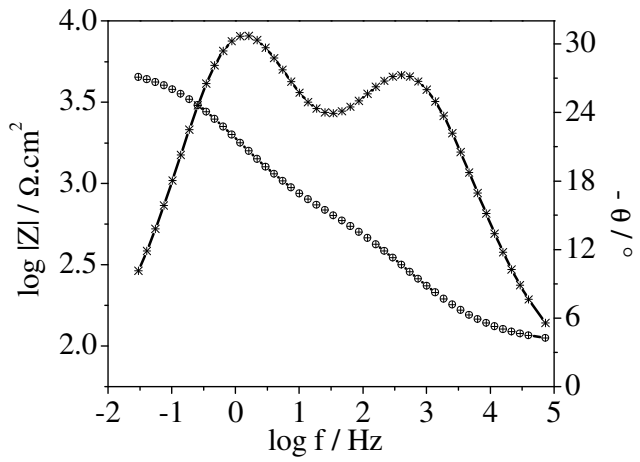
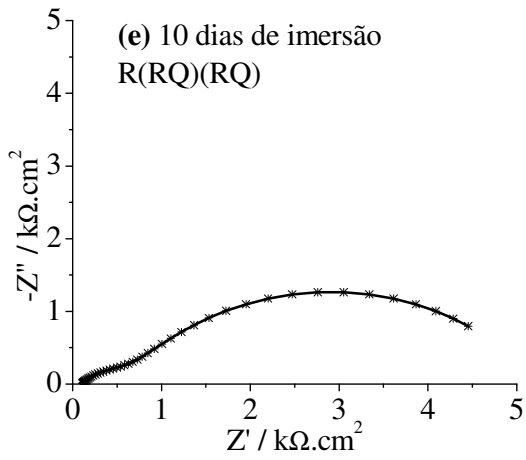
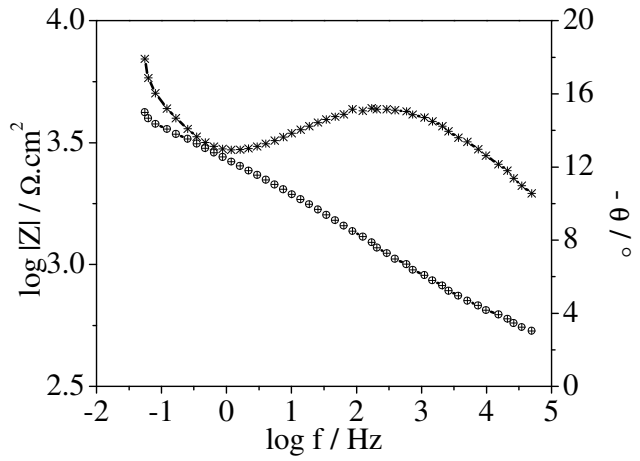
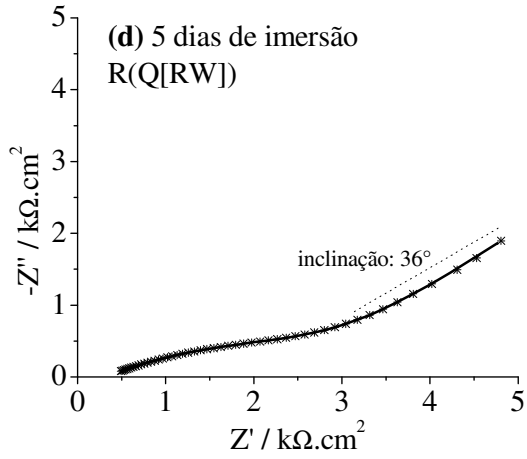
Figura 4. 11 Voltametria do aço API com revestimento orgânico em NaOH 1M a 1 mV.s^{-1} e 25°C , aerado

Observa-se um deslocamento do E_{corr} no sentido de potenciais mais positivos, desde -700 para 200 mV durante os 30 dias de imersão em NaOH. Não foram observados tantos picos quanto apresentou o aço sem revestimento, possivelmente o revestimento inibe reações.

4.2.1.4 EIS do aço API 5L X56 com revestimento

Na Figura 4.12, são apresentados os espectros de impedância para 2 horas, 12 horas, 26 horas, 5 dias, 10 dias, 15 dias, 20 dias e 30 dias de contato do revestimento orgânico em NaOH 1M.





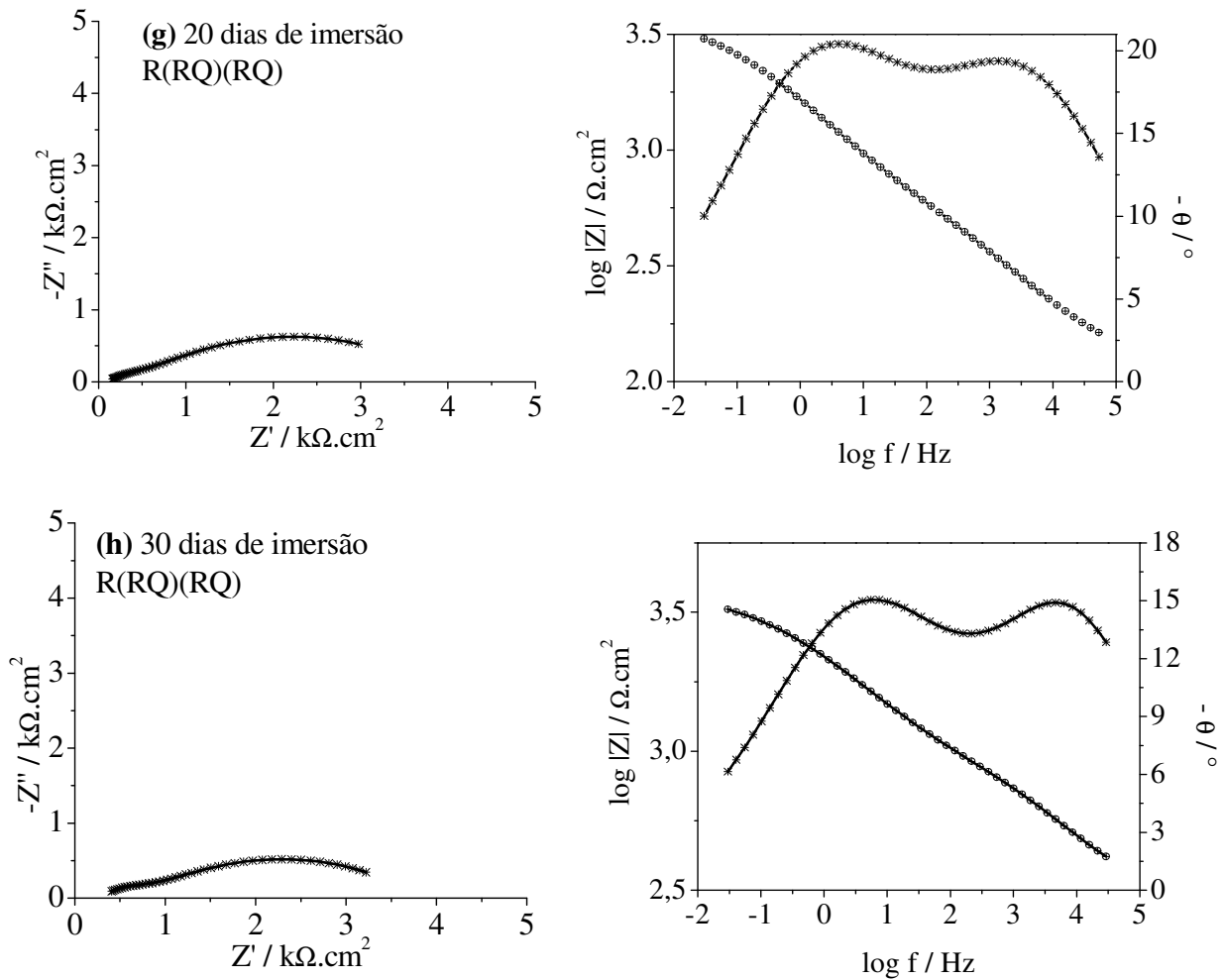


Figura 4. 12 Evolução dos espectros de impedância obtidos para o aço API 5L X56 com revestimento orgânico em solução alcalina

De acordo com os diagramas de Nyquist e Bode obtidos para o revestimento orgânico, observou-se que nos estágios iniciais que o sistema apresentou um comportamento semelhante, capacitivo com uma constante de tempo RC. Este comportamento pode ser representado pela combinação de R_s , atribuído a resistência da solução em série com uma combinação em paralelo de CPE_1 , associado à capacitância do revestimento e R_p , referente à resistência do filme relacionada à condução iônica através do revestimento. Entre 2 e 24 h de imersão, Figura 4.12b e 4.12c, detectou-se o início do controle por difusão. efeitos microscópicos no revestimento servem de caminho para a difusão de íons, as reações na interface metal/revestimento iniciam imediatamente após a imersão no eletrólito. Com o aumento do tempo de imersão mais eletrólito irá penetrar no revestimento. Dessa forma, o transporte de íons para a superfície do metal será maior acelerando o processo corrosivo.

O circuito equivalente para metal revestido, em processo de corrosão sob o revestimento pode ser representado pela combinação de duas constantes de tempo, sendo a primeira constante associada os poros do revestimento e a segunda constante associada às reações de corrosão. C1 e C2 foram substituídas por um CPE devido às heterogeneidades na superfície do revestimento ou a difusão não uniforme. A seguir, na Tabela 4.6 estão descritos os valores de simulação dos ensaios de impedância eletroquímica.

Tabela 4. 6 Parâmetros obtidos da simulações dos espectros de impedância do aço API 5L X56 com revestimento em diferentes tempos de imersão em NaOH

Parâmetro	2 h	12 h	26 h	5 dias	10 dias	15 dias	20 dias	30 dias
R_s kOhm.cm ²	0,03	0,01	0,54	0,31	0,10	0,26	0,10	0,27
R_p kOhm.cm ²	0,73	2,43	2,02	4,00	0,54	1,81	0,40	0,52
Q_p F.cm ²					4,59	5,40	3,50	3,05
n	$1,1 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$6,2 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-5}$	$8,7 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$
R_{tc} kOhm.cm ²	0,62	0,76	0,58	0,29	0,58	0,32	0,43	0,49
Q_{tc} F.cm ²					$1,7 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$
n_2					0,64	0,66	0,43	0,41
W kOhm.cm ²			0,001	0,006				
τ_1 / s	0,01	0,09	0,13	0,04	0,02	0,16	0,03	0,01
τ_2 / s					0,78	1,91	0,94	0,58

Para 10 dias de imersão, as diferenças entre as constantes de tempo são mais evidenciadas, isto pode estar associado a menor resistência dos poros (τ_1) em relação à resistência de polarização mais elevada (τ_2) e o conseqüente ataque corrosivo.

Monitorou-se a condutividade da solução de NaOH ao longo das medidas, conforme mostra a Figura 4.13. A condutividade decaiu abruptamente em 10 dias. Observou-se uma diminuição progressiva na condutividade da solução de NaOH de 19,57 a 17,75 mS.cm⁻¹. A condutividade da solução estabilizou em 15 dias, 17,75 mS.cm⁻¹.

No mesmo período, para os espectros de impedância observou-se mudanças, o surgimento de mais uma constante de tempo. Possivelmente, esta constante de tempo está associada à degradação contínua do revestimento o que tornou a solução mais viscosa, além disso, observou-se que ao longo das medidas a cor da solução tornou-se avermelhada, possivelmente devido aos produtos de corrosão do aço API 5L X56. Produtos coloidais de corrosão diminuem a condutividade da solução.

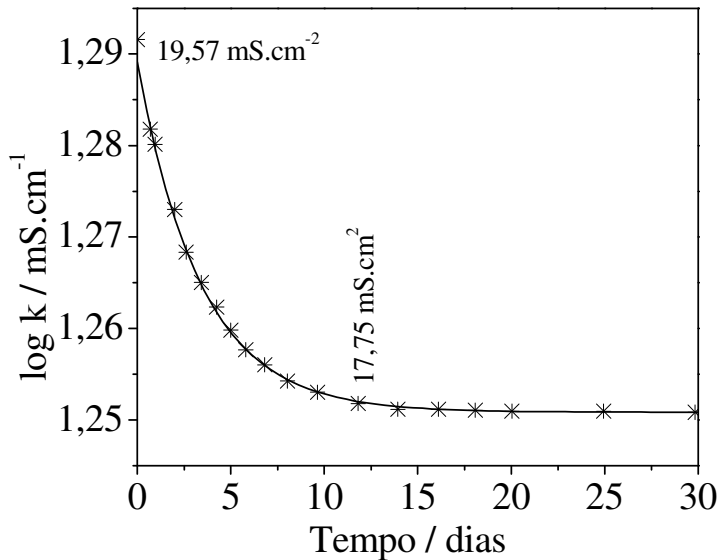


Figura 4. 13 Perfil de condutividade as solução de NaOH 1M durante 30 dias

4.3 CORROSIVIDADE DOS SOLOS

Com o intuito de avaliar a corrosividade dos solos e a influência de suas características físico-químicas e estruturais nesta agressividade, foram realizados os seguintes ensaios de caracterização: análise granulométrica, MEV, análise química e *EIS*. Para estudar a influência da microestrutura do solo, foram selecionados três solos com características granulométricas distintas, desde um solo predominantemente argiloso até um solo totalmente arenoso. Rodrigues⁶⁵, em sua tese de doutorado desenvolvida no Laboratório Eletrocorr, estudou estes mesmos solos e verificou uma influência marcante da umidade relativa (UR) atmosférica sobre a condutividade dos solos.

4.3.1 Análise Granulométrica

A medida do tamanho das partículas constituintes dos solos estudados é representada pela curva de distribuição granulométrica, conforme a Figura 4.14. Na abscissa há o logaritmo do tamanho das partículas, nas ordenadas à esquerda, a porcentagem retida acumulada, à direita a porcentagem que passa. A porcentagem retida acumulada representa a quantidade relativa maior que determinado diâmetro, por outro, a porcentagem passante representa a porcentagem de solo menor que determinado diâmetro.

Os solos foram classificados de acordo com o tamanho das partículas e a nomenclatura adotada para cada tipo de solo baseou-se no elemento predominante seguido do elemento secundário, conforme Ceddia.⁶²

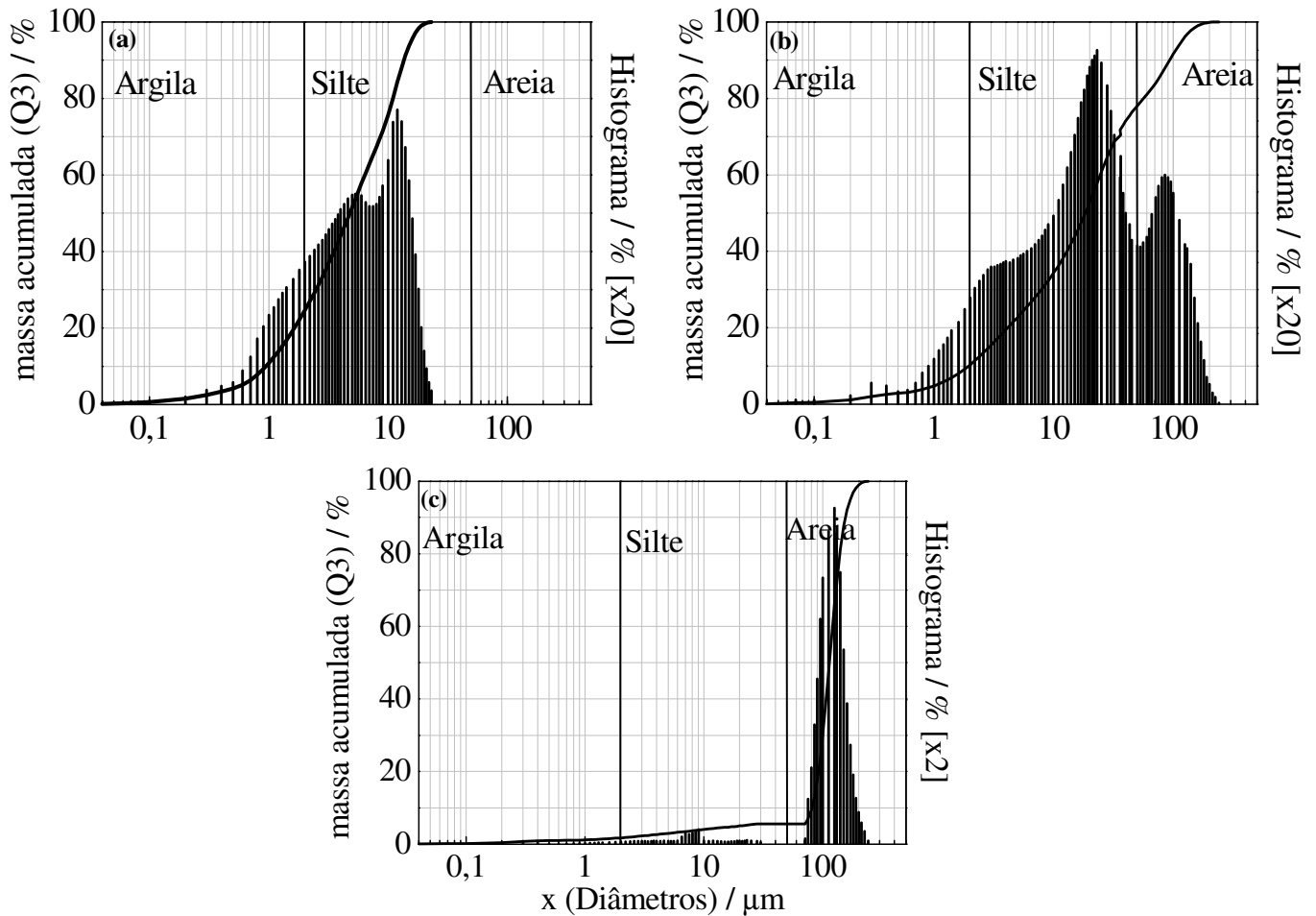


Figura 4. 14 Análise granulométrica dos solos analisados (a) solo silte argiloso (b) solo silte arenoso (c) solo arenoso

Na Tabela 4.7 são sumarizados os dados retirados da análise granulométrica bem como a nomenclatura adotada para identificar os solos em estudo.

Tabela 4.7 Classificação dos solos quanto a granulometria

Solo	Silte argiloso	Silte arenoso	Arenoso
Diâmetro a 10% (μm)	0,94	1,95	80,83
Diâmetro a 50 % (μm)	4,78	18,37	113,80
Diâmetro 90% (μm)	13,62	92,98	155,24
Diâmetro médio (μm)	6,22	32,74	113,22

Nenhum dos solos analisados é do tipo “puro”, isto é, constituído na sua totalidade de uma única granulometria, os três solos apresentam certa percentagem de areia, de silte e de argila. Na Figura 4.15 são apresentadas micrografias dos solos. O solo silte argiloso (Figura 4.15a), claramente apresenta partículas bem menores do que os solos silte (Figura 4.15b) e o solo arenoso (Figura 4.15c). Os espaços vazios entre as partículas de solo são relativamente maiores para o solo arenoso.

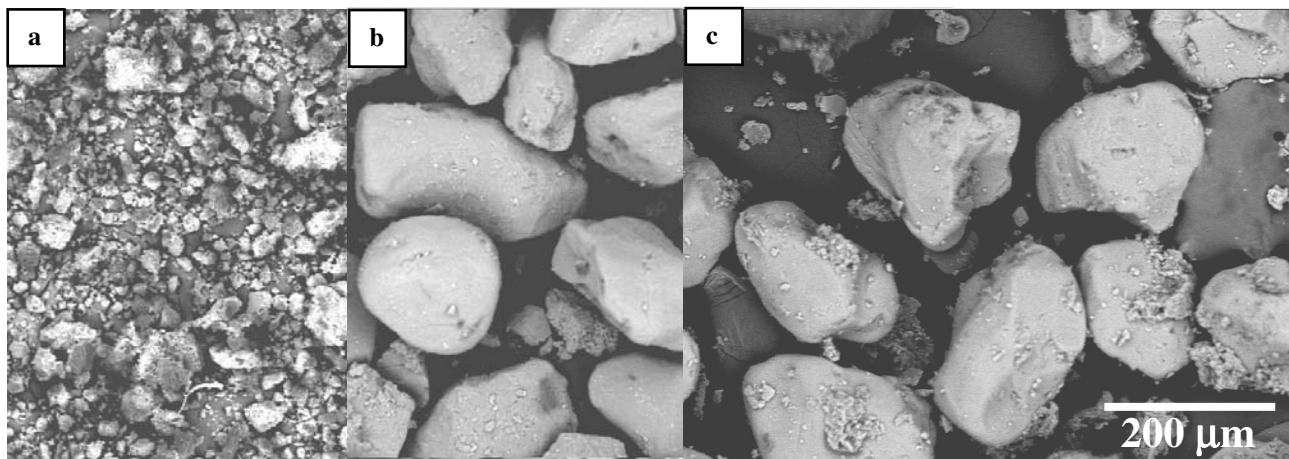


Figura 4.15 Micrografias dos solos (a) silte argiloso (b) silte arenoso(c) arenoso, Imagens por elétrons retroespalhados (BEI)

A coesão e o diâmetro das partículas são funções da tensão superficial. Solos arenosos apresentam baixa coesão enquanto as partículas argilosas apresentam alta coesão. Quanto menor for a partícula de solo, maior será o número de contatos e de cargas na superfície gerando maior interação entre as partículas e maior tensão superficial proporcionando maior coesão. Solos arenosos, desta forma, apresentam baixa coesão e adesão enquanto solos argilosos apresentam alta coesão e adesão, conforme a norma ARMY TM 5-818-1 (1983).⁶⁶

A textura do solo tem grande importância no estudo dos solos, pois esta determina os fenômenos de superfície as quais influenciam tanto as propriedades físicas como químicas do

solo. Na Tabela 4.8, são apresentados os resultados da análise de superfície específica dos solos. Observa-se que a superfície específica aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. As medidas de superfície específica foram retiradas da inclinação da curva de BET. Anexou-se a Tabela 4.8 os diâmetros médios obtidos da análise granulométrica.

Tabela 4. 8 Área superficial e diâmetro médio dos solos

Solo	Área superficial m ² .g ⁻¹	Diâmetro médio / μm
Silte argiloso	26,48	6,22
Silte arenoso	1,628	32,74
Areia	1,211	113,22

No sistema solo a parte ativa do solo e que determina uma série de reações físico-químicas são as partículas coloidais, as quais devido ao seu tamanho reduzido são responsáveis pelos fenômenos de superfície. Logo, o tipo de material coloidal e a quantidade destes determinam a superfície específica do solo. Dessa forma, espera-se que os solos argilosos são mais agressivos.

4.3.2 Análise química

Na Tabela 4.9 observam-se as propriedades físico-químicas dos solos. Verifica-se que o pH varia na faixa de 5,2 e 6,6. Os maiores teores de íons SO₄²⁻ e íons Cl⁻ estão presentes no solo arenoso. Observando-se os teores de cátions constata-se que o solo silte argiloso apresentou as maiores concentrações de cátions Al, K e Mg, os quais fazem parte da composição dos argilominerais.

Tabela 4. 9 Quadro de características físico-químicas das amostras de solos

Amostra de Solo	pH	SO ₄ ²⁻ *	Cl ⁻ *	Fe *	Al *	Na *	Mg *	Ca *	K *
Silte argiloso	5,2	15	14	19	37	66	1103	65	1,6
Silte arenoso	6,6	21	24	7,1	14	127	1093	366	0,2
Arenoso	5,5	53	46	0,8	19	35	260	164	0,1

* mg.kg⁻¹ de solo

4.3.3 EIS

As medidas de *EIS* para solos foram realizadas em célula de dois eletrodos. Ambos consistindo de aço inoxidável AISI 316. Uma placa foi conectada ao terminal do eletrodo de trabalho e a outra placa aos terminais do contra-eletrodo e referência em curto circuito (Figura 3.2). Esta configuração foi escolhida pois em medidas realizadas com eletrodo de referência de calomelano saturado houve migração da solução do eletrodo para o solo, interferindo nas medidas que não apresentaram reprodutibilidade.

Aplicou-se um potencial de sinal alternado em torno do potencial de circuito aberto, com variação do espectro de frequência na aplicação do sinal. A variação de frequência foi de 10^{-2} Hz a 10^5 Hz. A amplitude do sinal foi de 10 mV. Os espectros de impedância eletroquímica são apresentados nas Figura 4.17 a 4.20. Os resultados são representados graficamente através de Diagramas de Nyquist e Diagramas de Bode.

Os experimentos foram efetuados com e sem a introdução da resistência do filme de PVC em série com o solo e os eletrodos de aço inoxidável AISI 316. Os resultados esperados correspondem à impedância do sistema eletrodo eletrólito na presença de uma barreira elétrica (iônica e eletrônica) em ambas faces da amostra. Nóvoa^{67,68} utilizou esta configuração para medidas de impedância em concreto. Mediu-se separadamente o espectro de impedância do filme de PVC (Figura 4.17), colocando-se em contato direto os eletrodos revestidos com o filme.

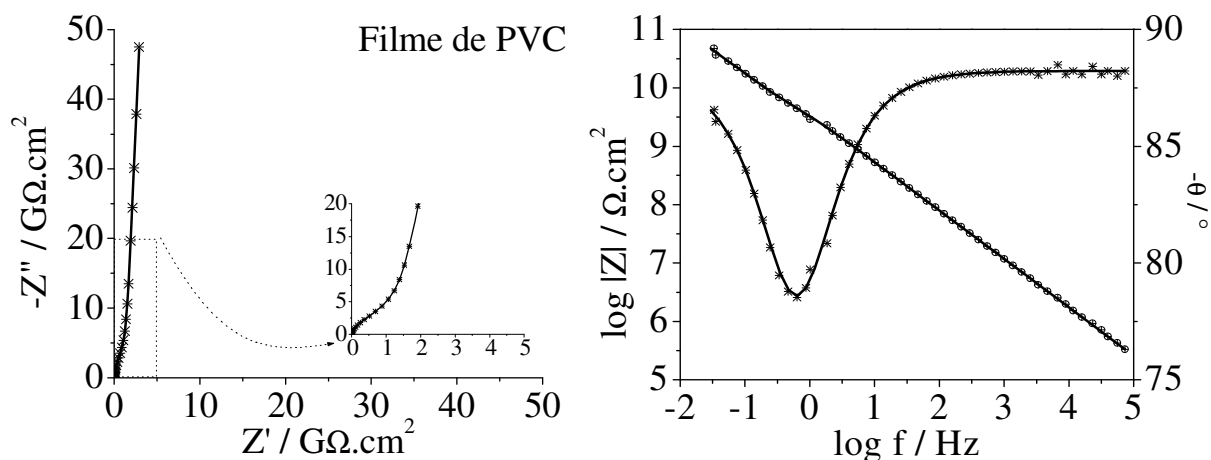


Figura 4. 16 Espectro de impedância para o filme de PVC a 25°C em umidade relativa ambiente (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode

Pode-se dizer que o filme apresenta comportamento predominantemente capacitivo. O mesmo comportamento foi encontrado por N6voa^{67,68} para filme de poli6ster. As medidas procedidas no solo com e sem filme de PVC s6o apresentadas nas Figuras 4.18 a 4.20.

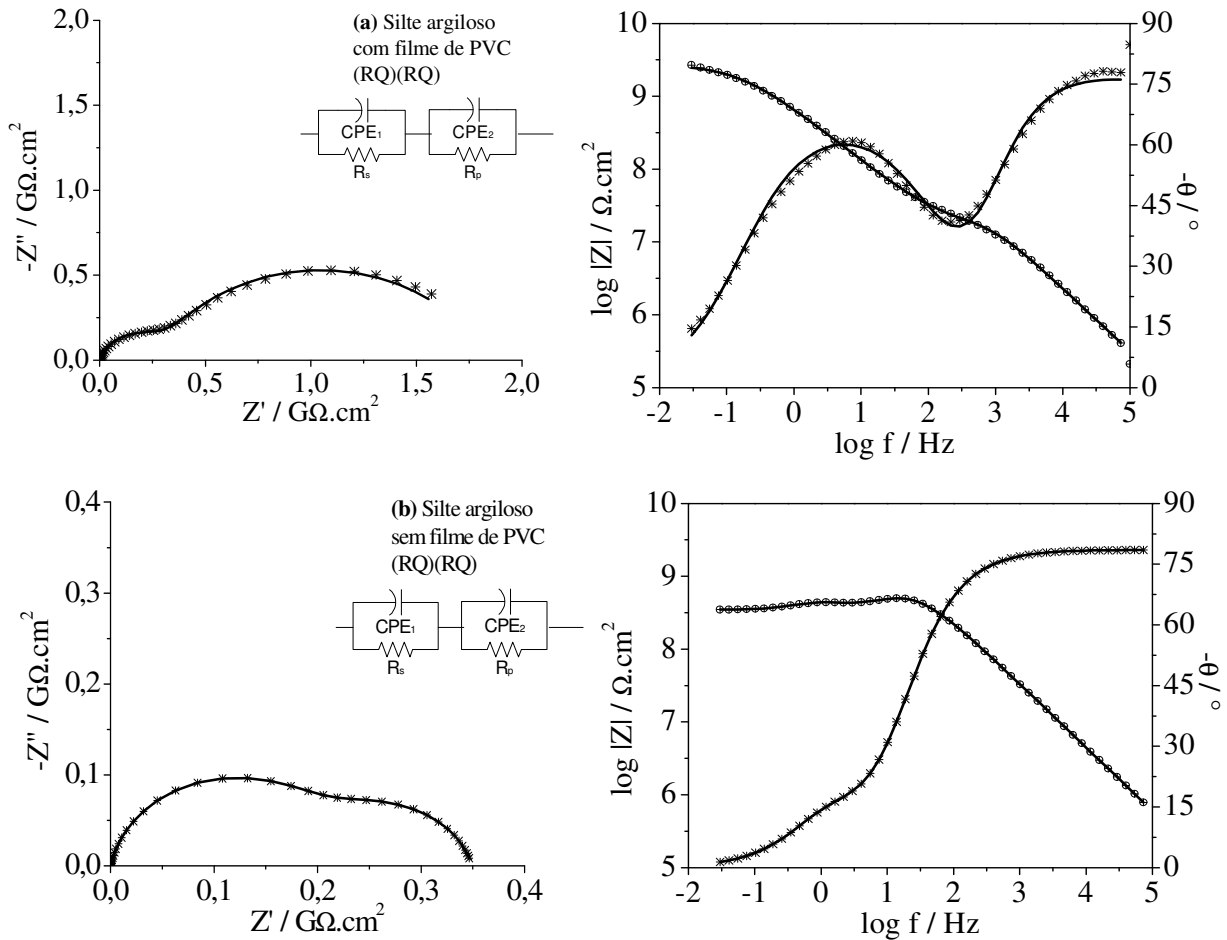
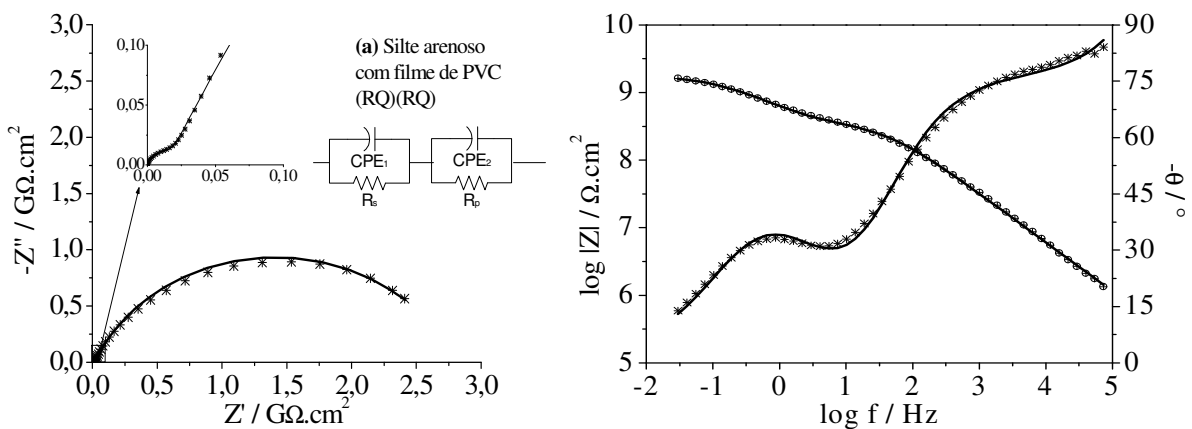


Figura 4. 17 Espectros de imped6ncia para o solo silte argiloso (a) na presen7a de filme de PVC na interface solo eletrodo (b) aus6ncia do filme de PVC



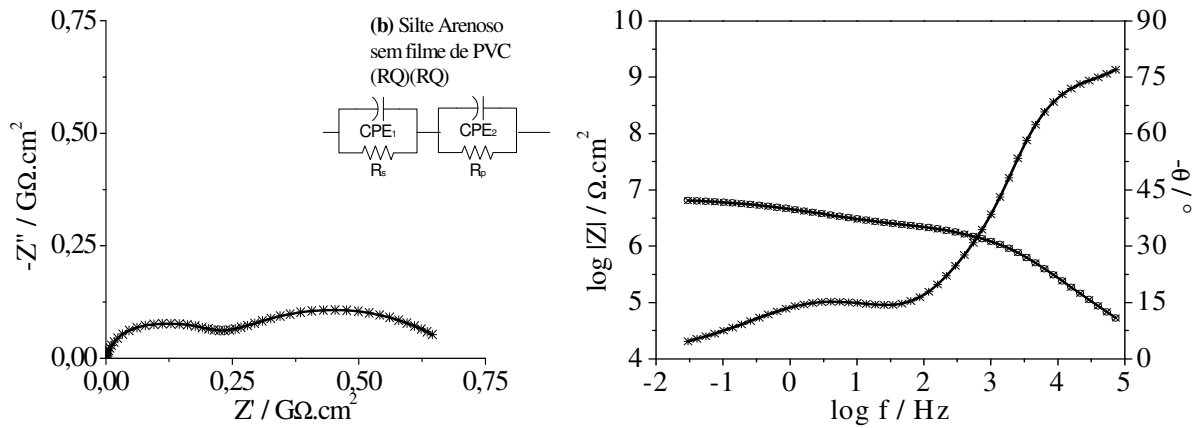


Figura 4. 18 Espectros de impedância para o solo silte arenoso (a) na presença de filme de PVC na interface solo eletrodo (b) ausência do filme de PVC

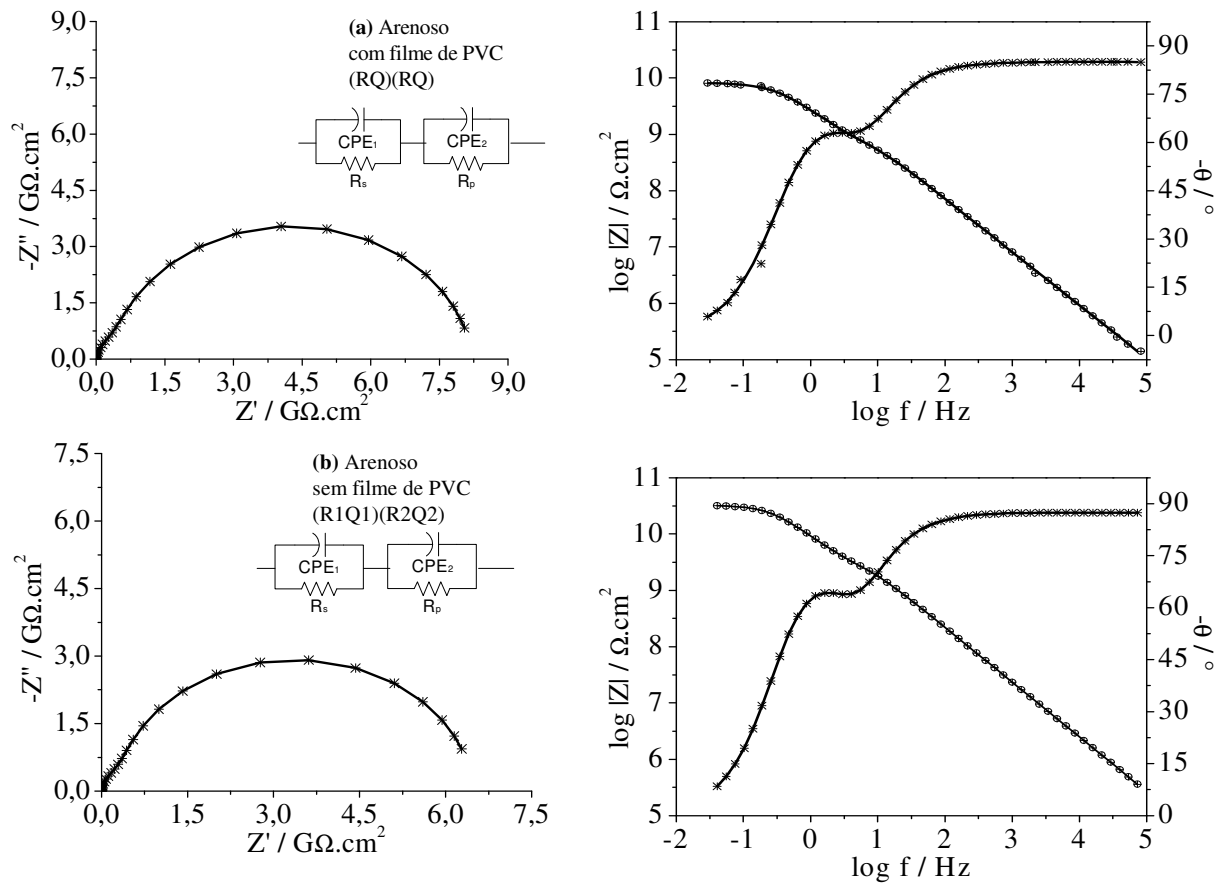


Figura 4. 19 Espectros de impedância para o solo arenoso (a) na presença de filme de PVC na interface solo eletrodo (b) ausência do filme de PVC

Nos diagramas de Nyquist obtidos, observa-se que os espectros apresentam características semelhantes, dois arcos incompletos em regiões distintas de frequências. A estes arcos estão relacionadas constantes de tempo, representadas por elementos de circuito elétrico resistor em paralelo com capacitor.

As características típicas deste tipo de espectro, em todos os casos é descrita como R_s , sendo atribuído a todo volume de material (“bulk”), a fase líquida, a fase sólida e a interface entre estas duas fases. Esta interface possui impacto significativo no comportamento elétrico do material. O primeiro arco é definido pela capacitância C_1 . Então está relacionado a permissividade do meio ou a capacidade de orientação em campo elétrico aplicado. O segundo arco é definido pela resistência R_p e a capacitância C_2 corresponde aos processos eletroquímicos na interface eletrodo/material. Loche *et al.* fez esta associação no estudo da migração de cloretos em pastas de cimento. Diferenças na composição da solução presentes nos poros irão determinar os parâmetros deste arco.⁶⁹ Os parâmetros simulados para os circuitos equivalentes são mostrados na Tabela 4.10.

Tabela 4. 10 Parâmetros obtidos da simulações dos espectros de impedância dos solos

Parâmetro	Silte argiloso	Silte argiloso +PVC	Silte arenoso	Silte arenoso +PVC	Arenoso	Arenoso +PVC	PVC
$R_s / \text{GOhm.cm}^2$	31,1	4,4	0,3	0,2	45,8	54	
$Q_1 / \text{F.cm}^{-2}$	$4,8 \times 10^{-13}$	$5,9 \times 10^{-13}$	$2,4 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-12}$	$5,3 \times 10^{-13}$	$3,9 \times 10^{-13}$	$7,3 \times 10^{-13}$
n1	0,87	0,9	0,8	1,9	0,98	0,6	0,9
$R_p / \text{GOhm.cm}^2$	21,0	21,6	0,7	41,9	927	1180	19,5
$Q_2 / \text{F.cm}^{-2}$	$1,7 \times 10^{-11}$	$8,0 \times 10^{-12}$	$3,9 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-11}$	$6,3 \times 10^{-13}$	$4,3 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-12}$
n2	0,8	0,8	0,8	0,7	0,9	0,9	1
$R1Q1 / \text{s}$	$1,5 \times 10^{-02}$	$2,5 \times 10^{-03}$	$7,2 \times 10^{-04}$	$2,9 \times 10^{-04}$	$2,4 \times 10^{-02}$	$2,1 \times 10^{-02}$	
$R2Q2 / \text{s}$	0,2	0,2	0,3	0,9	0,6	0,5	0,03

Pode-se dizer que na presença de filme ocorre uma redução das constantes de tempo. Isto significa que o filme de PVC diminui os possíveis efeitos interfaciais (faradaicos e microestruturais) que possam ocorrer na superfície do eletrodo. Observam-se diferenças de ordem de grandeza entre as medidas na presença e na ausência de filme de PVC. O intervalo de frequências da formação das constantes de tempo varia significativamente.

Para o solo silte argiloso, na presença de filme de PVC, observa-se a formação do primeiro arco entre 3kHz e 68Hz e um segundo entre 14,72Hz e 30 mHz. Intervalos menores para a formação dos arcos foram encontrados na ausência de filme. Neste caso, o primeiro arco formou-se entre 1,86 kHz e 7,47 Hz, já o segundo arco entre 1,2 e 30 mHz.

Para o solo silte arenoso a mesma característica foi observada, sendo a formação do primeiro arco ocorrendo entre 4,66 kHz e 0,7kHz e o segundo 86,7 Hz e 30 mHz, na presença de filme de PVC. Já na ausência 73,6 kHz e 86,7 Hz para o primeiro arco e 34 Hz e 30 mHz para o segundo.

No solo arenoso, detectou-se que a diferença entre o intervalo de frequências de formação dos arcos é pequena. Na presença de filme o primeiro arco formou-se entre 0,4 kHz e 10,15 Hz e na ausência de filme a 0,4 kHz e 5 Hz, O segundo, 4,05 Hz e 30 mHz na presença de filme e 2 Hz a 30 mHz na ausência.

Os solos arenosos apresentam baixa coesão entre as partículas enquanto as partículas argilosas têm alta coesão. Com isso, é aparente que partículas menores terão maior área superficial do que a mesma massa de partículas maiores. Isto causa influência direta na definição do arco de alta frequência. Quanto maior o tamanho das partículas maior será a impedância do sistema, conseqüentemente menor será a condutividade (deslocamento para valores maiores de impedância real).

5. CONCLUSÕES

Correntes catódicas geram alcalinização local junto ao duto gerando regiões empobrecidas e enriquecidas de espécies iônicas o que torna o meio menos agressivo para corrosão local e conseqüentemente mais agressivo para o ânodo.

Foi comprovado por *EIS* que o aço API 5L X56 tem comportamento ativo/ passivo inicialmente controlado por difusão e após por transferência de carga ($R_p \rightarrow \infty$).

O revestimento (*coal tar*) não é resistente ao pH alcalino.

O eletrólito penetra nos poros do revestimento acumulando na interface metal/revestimento, inicialmente o processo é controlado por difusão e após ocorre passivação do aço sob o revestimento.

O solo apresenta comportamento predominantemente capacitivo, isto é, tem a capacidade de armazenar carga na superfície das partículas. Solos argilosos têm menor tamanho das partículas e maior superfície específica, portanto armazenam mais carga.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DUTRA, C. D. Proteção Catódica: Técnica de Combate a Corrosão, 3ed, Rio de Janeiro: Interciência, 1999.
- [2] NOBREGA, C.A.; CHANG, H. K. Avaliação Preliminar da Corrosividade de Solo com o Emprego de Resistividade Elétrica em uma Planta Industrial Utilizada para Armazenamento de Derivados de Petróleo, São Paulo, UNESP, Geociências, v, 22, N, Especial, 2003, p, 83-93.
- [3] JUCÁ, J. F. T. Unsaturated Soils, Volume 3, Recife: Balkema, 2004.
- [4] IEC, Sistemas de Proteção Catódica, Rio de Janeiro: 1994.
- [5] CHIN D. T.; SABDE G. M. Modeling transport process and current distribution in a cathodically protected crevice, Corrosion, 56 (2000): 783-793 AUG 2000.
- [6] EID, N.; ELSHORBAGY, W.; LARSON, D. Electro-migration of nitrate in sandy soil, Journals of Hazardous Materials, 79 (2000): 133-149.
- [7] SILVERMAN, D. C. Primer on the AC impedance technique. Electrochemical Techniques. Houston, National Association of Corrosion Engineers, p73-79, 1986.
- [8] GOMES, L. P. Diagnóstico de Corrosão e Proteção Catódica em Tubulações Enterradas de Plantas Industriais, Boletim Técnico da IEC – Instalações e Engenharia de Corrosão Ltda, nº, IEC-SPD001-IT-001, 30p.
- [9] GENTIL, V. Corrosão 2ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983.
- [10] Fundamentos de Química do Solo, 1ed. Porto Alegre: Editor Egon José Meurer, 2000, 174p.
- [11] Espínola, F.C. Comparação de métodos da infiltração da água no solo, 1977, 88 p.
- [12] ROBERGE, P. R. Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1999.

- [13] Festugato, L. O uso da relação porosidade/teor de cimento na estimativa da resistência à compressão de um solo artificialmente cimentado In: Salão de Iniciação Científica (17, : 2005 : Porto Alegre, RS), Livro de resumos, Porto Alegre: UFRGS, 2005, p.266, resumo 100.
- [14] SONG, G.L.; CAO, C.N.; LIN, H.C. A new technique for correlation of underground corrosion, Corrosion Science 51, nº7 (1995) 491-497.
- [15] LEVLIN, E. - Water and waste pipes – 2001-12-17
- [16] UHLIG, H. The Corrosion Handbook. Editora John Wiley & Sons. New York. 1948.
- [17] OSELLA, A.; FAVETTO, A. Effects of Soil Resistivity on Currents Induced on Pipelines, Journal of Applied Geophysics 44 (2000) 303-312.
- [18] OGUZIE, E. E.; AGOCHUKWU, I. B.; ONUCHUKWU, A. I. Monitoring the Corrosion Susceptibility of Mild Steel in Varied Soil Textures by Corrosion Product Count Technique, Materials Chemistry and Physics 84 (2004) 1-6.
- [19] LEVLIN, E. Aeration Cell Corrosion of Carbon Steel in Soil: *In Situ* Monitoring Cell Current and Potential, Corrosion Science 38 (1996) 2083-2090.
- [20] MAGALHÃES, F.C.; BAPTISTA, W.; PENNA, M.O., Critérios de avaliação da corrosividade de solos por bactérias redutoras de sulfato, In: 6º Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Salvador-Brasil, 2002.
- [21] Kouloumbi N. *et al.* Study of the effect of AC-interference on the cathodic protection of a gas pipeline, Anticorrosion Methods and Materials, 49, nº5 (2002) 335-345.
- [22] PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas, 1ed, São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993, v. 2, 356p.
- [23] ALODAN, M.; ALMUTAIRI, G.; ABDULALEEM, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy Applications in Pipeline Corrosion Monitoring, In: Congresso Latino Americano de Corrosão, Fortaleza-Brasil, 2006.
- [24] TACHICK, H. N. Electrical Isolation Method Improves Cathodic Protection, Materials Performance 36 (1997) 14-17.

- [25] Shipilov, S.A.; MAY, I. Structural integrity of aging buried pipelines having cathodic protection, Engineering Failure Analysis xx (2005) xxx-xxx.
- [26] POURBAIX, M. Atlas d'équilibres électrochimiques a 25°C, editora Cauthier – Villars & Cie, Paris, (1963) 307 – 321.
- [27] SAGUÉS, A. A. Technical note: equivalent circuits representing the impedance of corroding interface, Corrosion 44 (1987) 555-557.
- [28] MACANHÃO, P.; LIMA, M. Experimentos de solos Conhecendo a composição do solo e suas diferentes texturas, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR, 2005.
- [29] STEVENSON, F. J. Humus Chemistry, Genesis, Composition Reactions, 2ed, New York: John Wiley, 1994, 250p.
- [30] DELGADO, C. W. Mecanismos de Transporte de Metais Pesados, Salvador; UFBA, 1991.
- [31] GIROTTO, E. M. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos, Campinas; Unicamp 1998.
- [32] ACAR, Y. B. Principles of electrokinetic remediation, Environ. Sci. Technol. 27 n° 13 (1993).
- [33] ROHRS, J., LUDWIG G., RAHNER D. Electrochemically induced reactions in soils—a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils? Part 2: remediation experiments with a natural soil containing highly chlorinated hydrocarbons. Electrochimica Acta 47 (2002) 1405–1414.
- [34] MACHADO, S. A. Ultramicroeletrodos teoria e aplicação, São Paulo; IQ-UFSCar, 2006.
- [35] CASCUDO, O. O controle da Corrosão em armaduras de concreto armado: Inspeção e técnicas eletroquímicas, Pini, São Paulo, 1997.

- [36] SILVA, F. G. Estudo de concretos de alto desempenho frente a ação de cloretos, São Carlos 2006, Tese (Doutorado em Engenharia) – Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais da UFSCar.
- [37] REDDY *et al.* Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis, Journal of Hazardous Materials, B84 (2001) 279-296.
- [38] YANG *et al.* Estimation of the chloride diffusion from migration test using electrical current, Construction and Building Material, xxx (2006) xxx-xxx.
- [39] BARAUD, F.; TELLIER S. Íon velocity in soil solution during electrokinetic remediation, Journal of Hazardous Materials, 56 (1997) 315-332.
- [40] FREIRE, K. R. Avaliação de desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto, Curitiba 2005, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais da UFPR.
- [41] ANDRADE, C.; FELIU, S. Fundamentos teóricos de la corrosion, In: Corrosión y Protección Metálicas, Coord., Carmen Andrade; Sebastián Felio, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, p. 3-25.
- [42] FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. Corrosion Engineering. Editora MC Graw Hill. 2 ed. Singapura. 1978.
- [43] MACDONALD, J. Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems, New York, U,S,A: John Wiley & Sons, 1987.
- [44] MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques, Cement & Concrete Composites 25 (2003) 1-12.
- [45] LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications, New York, 1999.
- [46] HARUYAMA, S.; SUDO, S. Electrochemical Impedance for a large structure in soil, Electrochimica Acta, 38 (1993) 1857-1865.

- [47] TETYUEV, A.; KANOUN O. Method of soil moisture measurement by impedance spectroscopy with soil type recognition for in-situ applications, Technisches Messen, 73 (2006) 404-412.
- [48] TETYUEV, A.; KANOUN O. Soil moisture measurement with impedance spectroscopy Technisches Messen, 71 (2004) 475-485.
- [49] SILVERMANCl, D. C. Primer on the AC impedance technique. Electrochemical Techniques. Houston, National Association of Corrosion Engineers, p73-79, 1986.
- [50] KEDDAM, M. et al. An equivalent electrical circuit of macrocell activity in facing electrodes embedded in cement mortar. Corrosion Science 1994; v.36, n.º7, p.1155-1166.
- [51] BOUKAMP, A. B. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation, J, Electrochem. Soc. 142 (1995).
- [52] GONZALEZ, J. A. *et al.* Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates – II Other Electrochemical techniques applied to corrosion of steel in concrete, Corrosion Science 25 (1985) 519- 530.
- [53] THU, Q. L.; TAKENOUTI, H.; TOUZAIN, S. EIS characterization of thick flawed organic coatings aged under cathodic protection in seawater, Electrochimica Acta 51 (2006) 2491–2502.
- [54] MATTOS, O. R.; MARGARIT I.C.P. About coatings and cathodic protection: Properties of the coatings and influencing dalamination and cathodic protection criteria, Electrochimica Acta (1998) 363-371.
- [55] TOUZAIN, S.; THU, Q. L.; BONNET, G. Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests, Progress in Organic Coatings 52 (2005) 311–319.
- [56] BOUKAMP, B.A. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances, Solid State Ionics 169 (2004) 65-73.

- [57] PRUCKNER *et al.* In-situ monitoring of the efficiency of the cathodic protection of reinforced concrete by electrochemical impedance spectroscopy, Electrochimica Acta 41 (1996) 1233-1238.
- [58] BLANCO, G.; BAUTISTA A.; TAKENOUTI H. EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions, Cement and Concrete Composites 28 (2006) 212-219.
- [59] OLESEN, T. *et al.* Constant slope impedance factor model for predicting the solute diffusion coefficient in unsaturated soil, Soil Science 166 n°2 (2001).
- [60] Orazem *et al.* The error of impedance spectra for systems with a large ohmic resistance with respect to the polarization impedance, J. Electrochem. Soc. 143 n° 12 (1996) 3881-3890.
- [61] Orazem *et al.* Electrochimica Acta, 38 (1993), 1903.
- [62] CEDDIA, M. B. Propriedades morfológicas do solo, Rio de Janeiro; UFRJ, 2005.
- [63] PEDRAZZOLI, C. Remediação Eletrocinética de Metais em Resíduos Sólidos Industriais, Paraná, 2003, 1-12p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da UFPR.
- [64] MELATO, A. I. Behavior of stainless steel anodes in alkaline media, Corr. Prot. Meter., 25 n° 4 (2006) 108-113.
- [65] RODRIGUES, L. M. Estudo da corrosão do aço para duto API 5L X56 em solos do RS, Porto Alegre, 2006, 97p, Tese (Doutorado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Mias Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.
- [66] Soil and Geology Procedure for Foundation Design of Buildings and Others Structures, ARMY TM 5-818-1 WASHINGTON DC 1983.
- [67] NÓVOA, X. R. *et al.* Impedance measurement on cement paste Cement and Concrete Research 27 (1997) 1191-1201.
- [68] NÓVOA X. R. *et al.* Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste, Electrochimica Acta 51 (2006) 1831-1841.

[69] LOCHE, J. M.; AMMA, R. A.; DUMARGUE, P. Influence of the migration of chloride ions on the electrochemical impedance spectroscopy of mortar paste, Cement and Concrete Research 35 (2005) 1797-1803.