



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



**Dissertação de Mestrado**

**“Avaliação do desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado em extratos aquosos de solo”**



**Autora: Isabela Maria Ferreira Lopes**  
**Orientadora: Profa. Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira**



**Dezembro de 2012**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Isabela Maria Ferreira Lopes

“Avaliação do desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado em extratos aquosos de solo”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia de Superfícies  
Orientadora: Profa. Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira

Ouro Preto, Dezembro de 2012

L864a      Lopes, Isabela Maria Ferreira.  
Avaliação do desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado em extratos aquosos de solo [manuscrito] / Isabela Maria Ferreira Lopes. – 2012.  
xi, 81 f.: il. color.; grafs.; tabs.

Orientadora: Profª Drª. Rosa Maria Rabelo Junqueira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT.

Área de concentração: Engenharia de Superfície.

1. Corrosão - Teses. 2. Aço galvanizado - Teses. 3. Energia elétrica - Transmissão - Teses. 4. Linhas elétricas - Postes e torres - Teses. 5. Solos - Teses.  
I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 669.14.018.8

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)



**REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**UFOP - CETEC - UEMG**  
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



**“Avaliação do Desempenho Frente à Corrosão de Um Aço Galvanizado em Extratos Aquosos de Solo”**

**Autor(a): Isabela Maria Ferreira Lopes**

Dissertação defendida e aprovada, em 18 de dezembro de 2012, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Profª Rosa Maria Rabelo Junqueira (Doutora) – Orientadora  
REDEMAT / Centro Tecnológico de Minas Gerais

Profª Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman (Doutora)  
CDTN-Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Profª Vanessa de Freitas Cunha Lins (Doutora)  
Universidade Federal de Minas Gerais

Engº Jefferson Rodrigues de Oliveira (Mestre)  
CENPES/Petrobras-Centro de Pesquisas e Desenvolvimento/Petrobras

*“Ainda bem que sempre existe outro dia.  
E outros sonhos. E outros risos. E outras pessoas. E outras coisas...”*

*Clarice Lispector*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primordialmente a **Deus**, pela oportunidade de crescimento intelectual e espiritual durante essa etapa, e por ter me guiado até um caminho que me permitiu conhecer pessoas tão especiais. “Ele é meu refúgio e minha fortaleza. Nele confiarei”.

Agradeço aos **meus pais, Anael e Iêda e minha irmã, Leana**, que mesmo longe estiveram presentes todos os dias. Mãe, obrigada por me ensinar que persistência e a força de vontade nos levam a caminhos altos, do sucesso. Pai, obrigada por me mostrar que a tranquilidade, a serenidade e a sinceridade, nos fazem seguir caminhos mais positivos, que nos levam à satisfação e à paz interior. Irmã, obrigada pelo incentivo, pela torcida e pelo carinho. Eu amo vocês com todo o meu coração.

À professora, orientadora e amiga **Rosa Junqueira** agradeço acima de tudo, por essa oportunidade que não poderia ter surgido em momento melhor, e que me proporcionou crescimentos pessoal e profissional imensuráveis. Sou extremamente grata pela confiança depositada desde o início do trabalho, pelo suporte e pelo incentivo. Muito Obrigada!

Agradeço também imensamente às pessoas que foram imprescindíveis para execução do trabalho. À **Larissa** por toda a ajuda e estímulo, pelo carinho e pelas palavras certas nas horas certas. À **Carol** e à **Lourdes**, por todo o suporte técnico e pelo incentivo, tolerando minhas reclamações e desespero diários com palavras reconfortantes e carinhosas. À **Célia** agradeço pelos melhores conselhos e pela torcida e carinho diários, sem esquecer da interseção ao Flávio para ajudar nas análises de MEV, muito obrigada aos dois. Agradeço também imensamente ao **Gastón** e ao **Eric**, pela contribuição na discussão dos resultados.

Aos amigos **Flávia, Adir, Laurini, Dani e Vilela**, agradeço imensamente pelo interesse, respeito, carinho e pela torcida que sempre demonstraram por mim e pelo meu trabalho. Vocês são grandes amigos que com certeza contribuíram muito para que os meus dias de tanto esforço e dedicação se tornassem mais leves e equilibrados.

Agradeço também imensamente à CEMIG, ao CETEC, ao Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Superfícies, à REDEMAT e à CAPES, por todo apoio e suporte, que foram imprescindíveis para a execução do trabalho.

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	OBJETIVOS .....	3
2.1.	Objetivo Geral.....	3
2.2.	Objetivos Específicos.....	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1.	Solo: Aspectos Gerais .....	4
3.2.	O solo como Meio Corrosivo.....	6
3.3.	Critérios de Classificação da Agressividade dos Solos .....	9
3.4.	Técnicas Eletroquímicas: Aspectos gerais.....	12
3.4.1.	Resistência à Polarização Linear (RPL) .....	12
3.4.2.	Extrapolação das Tangentes de Tafel .....	15
3.4.3.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	16
3.5.	Aplicação de técnicas eletroquímicas no estudo da corrosão pelo solo.....	21
3.6.	Utilização de Recobrimentos na Proteção Contra a Corrosão pelo Solo.....	28
4.	PARTE EXPERIMENTAL .....	31
4.1.	Caracterização do Aço Galvanizado.....	31
4.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	31
4.1.2.	Difração de Raios X (DRX) .....	32
4.2.	Caracterização dos Solos .....	32
4.2.1.	Caracterização da Textura dos Solos.....	32
4.2.2.	Caracterização dos Solos quanto à Agressividade .....	33
4.3.	Preparação e Caracterização dos Extratos de Solo .....	35
4.3.1.	Amostragem dos Solos .....	35
4.3.2.	Preparação dos Extratos Aquosos de Solo .....	36
4.3.3.	Caracterização dos Extratos de Solo .....	37
4.4.	Ensaio Eletroquímicos.....	37

4.4.1.	Ensaio de EIE, RPL e Extrapolação das Tangentes de Tafel.....	38
4.4.2.	Monitoramento da Corrosão por EIE .....	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
5.1.	Caracterização do Aço Galvanizado .....	40
5.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	40
5.1.2.	Difração de Raios X (DRX) .....	43
5.2.	Caracterização dos Solos .....	44
5.2.1.	Caracterização da Textura dos Solos.....	44
5.2.2.	Caracterização dos Solos quanto à Agressividade .....	45
5.2.3.	Caracterização dos Extratos de Solo .....	47
5.3.	Ensaio Eletroquímico.....	49
5.3.1.	Estudo da Estabilização do Potencial de Circuito Aberto .....	49
5.3.2.	Ensaio de EIE, RPL e Extrapolação das Tangentes de Tafel.....	51
5.3.3.	Monitoramento da Corrosão por EIE .....	60
6.	CONCLUSÕES .....	75
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	78



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Exemplo de perfil de um solo. Fonte: Press <i>et al.</i> , 2006. ....	5
Figura 3.2 - Método gráfico para a classificação do solo de acordo com a porcentagem de partículas presentes. Fonte: Serra, 2006. ....	5
Figura 3.3 - Modelo em multiescala para o estudo do processo corrosivo de metais ferrosos no solo segundo Cole e Marney (2012). Fonte: Cole e Marney (2012) adaptado. ....	7
Figura 3.4 - Curva de polarização e extrapolação de Tafel do ferro em meio ácido. Fonte: Roberge, 1999 adaptado. ....	16
Figura 3.5 - Circuito equivalente proposto para um processo simples de dissolução de um metal. ....	18
Figura 3.6 - Plano de coordenadas retangulares para a representação da impedância, também chamado de diagrama de Nyquist. Fonte: Macdonald, 1987. ....	20
Figura 3.7 – Diagramas ilustrativos das representações dos resultados de impedância pelos diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode. Fonte: McCafferty, 2010 adaptado. ....	20
Figura 3.8 - Perfis e mudanças nos diagramas de Nyquist obtidos no estudo da corrosão do aço galvanizado em contato com o solo realizado por Serra (2006). ....	23
Figura 3.9 – Micrografia e composição da seção transversal de um aço galvanizado a quente. Fonte: Graham <i>et al.</i> , 1980. ....	29
Figura 4.1 – Ilustração da amostragem de solo para a preparação do extrato. Fonte: Góes <i>et al.</i> - CETEM, 2004 - adaptado. ....	36
Figura 5.1 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície do perfil de aço galvanizado como recebido. (a) e (c) Imagens de elétrons retroespalhados (b) e (d) Imagens de elétrons secundários. ....	40
Figura 5.2 - Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) de uma amostra de aço galvanizado. ....	41
Figura 5.3 - Pontos analisados da superfície de um perfil do aço galvanizado como recebido. Imagem de elétrons retroespalhados. ....	41
Figura 5.4 – Perfil de aço galvanizado na condição recebida. Imagem de elétrons retroespalhados. ....	42
Figura 5.5 - Variação da concentração de zinco ao longo da seção transversal do aço galvanizado em estudo. Imagem de elétrons retroespalhados. ....	43
Figura 5.6 – Difratoograma obtido de um perfil de aço galvanizado como recebido. ....	44

Figura 5.7 - Aspecto dos extratos dos solos obtidos a partir dos solos (a) Jaguará – São Simão e (b) Neves – Três Marias. ....	45
Figura 5.8 - Relação entre resistência e umidade para os solos Jaguará - São Simão e Neves - Três Marias.....	47
Figura 5.9 - Exemplos do comportamento das amostras de aço galvanizado em contato com os extratos de solo em estudo durante a medida do potencial de circuito aberto (PCA) por 24 horas. (a) Jaguará – São Simão. (b) Neves – Três Marias. ....	49
Figura 5.10 – Curvas típicas de variação do potencial de circuito aberto das amostras de aço galvanizado em contato com extratos de solo e utilizando eletrodos de referência de calomelano e de platina. (a) Jaguará – São Simão. (b) Neves – Três Marias. ....	50
Figura 5.11 - Eletrodos de aço galvanizado com diferentes rugosidades utilizados nos ensaios eletroquímicos. ....	50
Figura 5.12 - Diagramas de Nyquist obtidos a partir dos extratos dos solos (a) Jaguará – São Simão e (b) Neves – Três Marias com eletrodos de calomelano e de platina como referência. ....	52
Figura 5.13 - Circuitos equivalentes propostos para o comportamento do aço galvanizado nos extratos dos solos (a) Neves – Três Marias e (b) Jaguará – São Simão. ....	52
Figura 5.14 - Eletrodos de aço galvanizado após os ensaios Impedância e Polarização nos extratos dos solos (a) Jaguará – São Simão e (b) Neves – Três Marias. ....	53
Figura 5.15 - Diagrama de Nyquist obtido para o ensaio realizado no extrato do solo Jaguará - São Simão submetido à filtração em membrana de 0,45 $\mu\text{m}$ . ....	53
Figura 5.16 - Gráficos <i>i versus E</i> obtidos utilizando eletros de calomelano e de platina como referência. (a) Jaguará – São Simão. (b) Neves – Três Marias. ....	57
Figura 5.17 - Curvas Logi <i>versus E</i> obtidas utilizando eletrodos de calomelano e de platina como referência. (a) Jaguará – São Simão. (b) Neves – Três Marias. ....	59
Figura 5.18 - Diagramas de Nyquist obtidos com (a) 1 (b) 7 (c) 35 e (d) 70 dias de contato do aço galvanizado com o extrato do solo Jaguará - São Simão.....	61
Figura 5.19 - Diagramas de Bode obtidos pelo ensaios de impedância realizados no aço galvanizado em contato com o extrato do solo Jaguará - São Simão durante 1, 7, 35 e 70 dias. ....	62
Figura 5.20 - Eletrodos de aço galvanizado após 70 dias de contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão. (a) eletrodo com as partículas do solo aderidas (b) eletrodo sem as partículas do solo aderidas e com produto de corrosão branco. ....	62
Figura 5.21 – Difratoograma do eletrodo de aço galvanizado após 70 dias de contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão.....	63

Figura 5.22 – Pontos analisados da superfície de um perfil do aço galvanizado que ficou em contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão durante 70 dias. Imagem de elétrons retroespalhados.....	64
Figura 5.23 - Monitoramento da condutividade e do pH do extrato do solo Jaguará - São Simão durante 70 dias. ....	65
Figura 5.24 - (a) Diagrama de Nyquist obtido no primeiro dia de contato do aço galvanizado com o extrato do solo Neves – Três Marias. (b) Circuito equivalente proposto pelo ajuste do diagrama mostrado em (a).....	67
Figura 5.25 - (a) Diagrama de Nyquist obtido a partir do sétimo dia de contato do aço galvanizado com o extrato do solo Neves – Três Marias. (b) Circuito equivalente proposto pelo ajuste do diagrama mostrado em (a).....	68
Figura 5.26 - (a) e (b) Diagramas de Nyquist obtidos com 35 e 100 dias, respectivamente, de contato do aço galvanizado com o extrato do solo Neves – Três Marias. (c) Circuito equivalente proposto pelo ajuste dos diagramas mostrados em (a) e (b). ....	69
Figura 5.27 - Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de EIE após 1, 7, 35 e 105 dias de contato do aço galvanizado com o extrato de solo.....	70
Figura 5.28 - Eletrodos de aço galvanizado após 105 dias de contato com o extrato do solo Neves – Três Marias. (a) eletrodo com as partículas do solo aderidas (b) eletrodo sem as partículas do solo aderidas e com produto de corrosão branco.....	71
Figura 5.29 – Difratoograma do eletrodo de aço galvanizado após 105 dias de contato com o extrato do solo Neves –Três Marias. ....	71
Figura 5.30 – Pontos analisados da superfície de um perfil do aço galvanizado que ficou em contato com o extrato do solo Neves – Três Marias durante 105 dias. Imagem de elétrons retroespalhados.....	72
Figura 5.31 - Monitoramento da condutividade e do pH do extrato do solo Neves – Três Marias durante 105 dias. ....	73

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Critérios para a avaliação da corrosividade dos solos (Trabanelli <i>et al.</i> , 1972; Magalhães <i>et al.</i> , 2002; Loureiro, 2005; Serra, 2006; Oliveira, 2007; Ferreira <i>et al.</i> , 2007; Silva e Brasil, 2010; Noor, 2011; Barbalat <i>et al.</i> , 2012).....	11
Tabela 3.2 - Composição química das soluções sintéticas de solo utilizadas por Benmoussa <i>et al.</i> , 2006.....	24
Tabela 3.3 - Composição química da solução sintética de solo utilizada por Wu <i>et al.</i> ; 2010.25	
Tabela 3.4 - Composições químicas das soluções sintéticas de solos utilizadas por Liu <i>et al.</i> ; 2010.....	26
Tabela 4.1 - Métodos utilizados pela empresa MINIMAX na caracterização dos parâmetros que influenciam na agressividade dos solos.....	33
Tabela 4.2 - Parâmetros de avaliação da corrosividade do solo segundo Steinrath. Fonte: Trabanelli <i>et al.</i> , 1972. ....	34
Tabela 4.3 – Classificação da agressividade dos solos de acordo com o índice total calculado a partir da Tabela 4.2. Fonte: Trabanelli <i>et al.</i> , 1972.....	35
Tabela 5.1 – Pontos analisados (Figura 5.3) por EDS da superfície de um perfil do aço galvanizado.....	42
Tabela 5.2 - Classificação dos dois solos em estudo, quanto à classe textural. ....	44
Tabela 5.3 - Parâmetros obtidos para a classificação da agressividade dos solos segundo Steinrath ( <i>apud</i> Trabanelli, <i>et al.</i> , 1972). ....	46
Tabela 5.4 - Agressividade dos solos Jaguará – São Simão e Neves – Três Marias segundo Steinrath ( <i>apud</i> Trabanelli <i>et al.</i> , 1972). ....	46
Tabela 5.5 - Parâmetros pH e Condutividade medidos nos extratos de solo Jaguará – São Simão e Neves – Três Marias.....	48
Tabela 5.6 - Composição química dos extratos de solo Jaguará – São Simão e Neves – Três Marias.....	48
Tabela 5.7 - Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE utilizando eletrodo de calomelano no extrato do solo Jaguará – São Simão. ....	54
Tabela 5.8 - Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE utilizando eletrodo de platina no extrato do solo Jaguará – São Simão.....	54
Tabela 5.9 - Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE utilizando eletrodo de calomelano no extrato do solo Neves – Três Marias.....	55

Tabela 5.10 - Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE utilizando eletrodo de platina no extrato do solo Neves – Três Marias. ....	55
Tabela 5.11 - Resistência à polarização ( $R_p$ ) obtidos pelo método de resistência à polarização linear para os solos Jaguará – São Simão e Neves – Três Marias com eletrodos de referência de calomelano e de platina. ....	56
Tabela 5.12 – Densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) obtidos pelo método de extrapolação das tangentes de Tafel para os extratos dos solos Neves –Três Marias e Jaguará – São Simão utilizando eletrodos de referência de calomelano e de platina. ....	58
Tabela 5.13 – Pontos analisados (Figura 5.22) por EDS da superfície de um perfil do aço galvanizado que ficou em contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão durante 70 dias. ....	64
Tabela 5.14 – Médias dos parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE de duas amostras de aço galvanizado em contato com o extrato do solo Jaguará - São Simão durante 1, 7, 35 e 70 dias.....	65
Tabela 5.15 – Pontos analisados (Figura 5.30) por EDS da superfície de um perfil do aço galvanizado que ficou em contato com o extrato do solo Neves – Três Marias durante 105 dias. ....	72
Tabela 5.16 - Média dos parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE de duas amostras de aço galvanizado em contato com o extrato do solo Neves – Três Marias durante 1, 7, 35 e 105 dias.....	73

## LISTA DE NOTAÇÕES

$\eta_a$  - Polarização por Ativação

$\eta_c$  - Polarização por Concentração

$\eta_\Omega$  - Polarização Ôhmica

$\rho$  - Densidade

$\omega$  - Frequência Angular

$\Phi$  - Ângulo de Fase

$\chi^2$  - Qui - Quadrado

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica

AWWA - American Waters Work Association

B - Coeficiente de Stern – Geary

$b_a$  - Coeficiente Anódico de Tafel

$b_c$  - Coeficiente Catódico de Tafel

C - Capacitância

$C_{dc}$  - Capacitância da Dupla Camada

CEMIG - Companhia Energética de Minas Gerais

CEPEL - Centro de Pesquisa de Energia Elétrica

CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

DCE - Dupla Camada Elétrica

DRX - Difração de Raios X

E - Potencial

$E_{corr}$  - Potencial de Corrosão

ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

$E_w$  - Equivalente em Peso

f - Frequência com que a Corrente Alternada Oscila

GT - Geração e Transmissão

$i$  - Densidade de Corrente

$i_{corr}$  - Densidade Corrente de Corrosão

j - Número Complexo ( $j^2 = -1$ )  
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura  
NACE National Association Corrosion Engineering  
NSIT - National Institute of Standards and Technology  
PCA - Potencial de Circuito Aberto  
PIB - Produto Interno Bruto  
Ps - Massa do Solo Seco  
Pu - Massa do Solo Úmido  
Rp - Resistência à Polarização  
RPL - Resistência à Polarização Linear  
SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial  
t - Tempo  
TC - Taxa de Corrosão  
Wu - Teor de Água no Solo Úmido  
Z - Impedância  
Z<sub>C</sub> - Impedância do Capacitor  
Z<sub>Im</sub> - Parte Imaginaria da Impedância  
Z<sub>L</sub> - Impedância do Indutor  
Z<sub>real</sub> - Parte Real da Impedância

## RESUMO

Os sistemas de transmissão de energia elétrica estão constantemente sujeitos à agressividade do solo, o que pode resultar em problemas sérios de corrosão que afetam a integridade estrutural dos mesmos. Existe um grande número de fatores, intrínsecos e extrínsecos aos solos, que dificultam o entendimento do mecanismo de corrosão de estruturas metálicas enterradas. Esses fatores são considerados críticos isoladamente, e ao agirem em conjunto podem levar a problemas ainda mais graves de corrosão. O principal objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado, material largamente empregado em torres de transmissão de energia elétrica, em extratos aquosos de dois solos. A primeira etapa do trabalho constituiu em caracterizar os solos, os extratos provenientes dos mesmos, e o material metálico estrutural empregado. Em uma segunda etapa, foram aplicadas técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica visando o estudo do desempenho frente à corrosão do aço galvanizado nos dois solos em estudo, e os resultados foram correlacionados com os resultados obtidos na etapa anterior. As técnicas eletroquímicas indicaram valores de resistência à corrosão do aço galvanizado próximas para os dois extratos de solo, o que sugere baixas agressividades para ambos os solos. A terceira e última etapa, consistiu no monitoramento, de forma temporal, do comportamento frente à corrosão do mesmo material nos dois extratos de solo, por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, e indicou que o processo corrosivo do aço galvanizado nos extratos de solo passa por etapas controladas por reações de transferência de carga e/ou de transferência de massa por difusão. Esse trabalho permitiu verificar que as técnicas eletroquímicas, aliadas aos parâmetros físico-químicos do solo, são potencialmente promissoras na avaliação da agressividade de solos e no estudo do desempenho frente à corrosão de materiais nesse tipo de meio.



## **ABSTRACT**

Transmission electric power systems are continuously exposed to soil aggressiveness. This fact can converge in serious corrosion problems, affecting structural integrity. Corrosion mechanisms of underground metallic structures are affected by numerous extrinsic and intrinsic soil phenomena that difficult their study. These factors are complicated when are isolated, but in group can leave to critical corrosion problems. The aim of this work was evaluated the galvanized steel performance to corrosion in solutions prepared from soil samples. This material are continuously used in power transmission towers. The first step of this work was the characterization of soils, solution prepared from soil samples and the galvanized steel. The second stage was electrochemical characterization of the galvanized steel in two soil samples solutions using potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy. The electrochemical techniques showed corrosion resistance values close between soil solutions, suggesting poor aggressiveness of the soils. The last step was the monitoring of corrosion evolution of a galvanized steel sample in time in two soil solutions and the electrochemical impedance spectroscopy was the technique used. The results showed two limiting electrochemical phenomena's: charge and diffusion transport process. This work allowed the verification that the electrochemical and physic-chemical characterizations are potentially promising in the soil aggressiveness evaluation and the performance of materials in this environment.

# 1. INTRODUÇÃO

A corrosão é constantemente definida na literatura como a degradação de um material, geralmente metálico, por ações física, química ou eletroquímica, aliada, ou não, a esforços mecânicos. Os fenômenos de corrosão podem ser observados em inúmeros campos de atividade e os seus resultados incluem, entre outras, consequências econômicas, ambientais, estéticas e de segurança.

Aproximadamente 20% do consumo mundial de ferro e aço está ligado a processos corrosivos (Moreto *et al.*, 2010) e os custos relacionados à corrosão no Brasil correspondem a aproximadamente 3,5% do PIB do país (Queiroz *et al.*, 2011). Desta forma, a busca por novos materiais e novas tecnologias nessa área vem crescendo a cada ano, com o objetivo de diminuir substancialmente a contribuição negativa da corrosão para a economia, que é consideravelmente elevada.

Desde que a *National Association of Corrosion Engineers* (NACE) foi fundada, em 1948, os pesquisadores têm buscado uma compreensão, cada vez maior, sobre o conceito de corrosividade do solo (Liu *et al.*, 2010). A preocupação com o meio ambiente tem sido foco principal desses estudos, que levam em conta a possibilidade de desenvolvimento de métodos mais eficientes de proteção (Ferreira *et al.*, 2007).

A agressividade do solo é geralmente caracterizada por fatores físico-químicos e biológicos como resistividade, pH, umidade, potencial redox e quantidade de sais solúveis e de bactérias. Essas variáveis, além de serem consideradas críticas separadamente, quando agem em conjunto podem levar a problemas ainda mais sérios de corrosão.

O conhecimento do comportamento do solo como meio corrosivo é de extrema importância, devido ao elevado número de estruturas enterradas como tubulações de armazenamento ou distribuição de petróleo e minério, e fundações de torres de linhas de transmissão de energia elétrica. No que se refere à última, dependendo da intensidade corrosiva do solo, essas estruturas podem sofrer sérios problemas de corrosão resultando, em alguns casos, até mesmo na queda das torres. Desta maneira, atividades de inspeção/manutenção são imprescindíveis em sistemas de distribuição e transmissão de energia, tendo como finalidade garantir o mínimo de riscos e danos econômicos.

As torres de transmissão de energia elétrica apresentam-se ainda como um sistema peculiar sob o aspecto de corrosão, pois estão sujeitas à agressividade do solo e da atmosfera, dois ambientes completamente diferentes (Silva *et al.*, 1998). Além disso, a extensão desses

sistemas, além da complexidade e heterogeneidade do solo, acabam gerando dificuldades no estabelecimento e entendimento dos mecanismos de corrosão. Nesse contexto, é de extrema importância o estudo de métodos que possam colaborar para a inspeção, manutenção e proteção adequadas dessas estruturas.

Neste trabalho, o desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado, material largamente empregado em torres de transmissão de energia elétrica, foi avaliado em laboratório por técnicas eletroquímicas e em dois extratos aquosos, preparados a partir de dois solos distintos. Esse estudo envolveu basicamente três etapas, sendo que a primeira foi as caracterizações do material metálico em estudo, e dos dois solos a partir de seus parâmetros físico-químicos, com posterior classificação dos meios quanto à agressividade. Na segunda etapa, as técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizadas com a finalidade de se avaliar o desempenho frente à corrosão do aço galvanizado nos extratos de solos. A terceira e última etapa, consistiu no monitoramento do comportamento do aço galvanizado nos extratos de solos de forma temporal, por espectroscopia de impedância eletroquímica.

O conteúdo do trabalho é apresentado da seguinte forma, no Capítulo 2 estão expostos os objetivos geral e específicos que motivaram esse estudo. O Capítulo 3 trata basicamente de uma revisão sobre os aspectos gerais dos solos, das características do mesmo como meio corrosivo, das principais técnicas eletroquímicas utilizadas na avaliação da corrosão pelo solo e do estado da arte de estudos que envolvem esses conceitos. O Capítulo 4 engloba procedimentos, materiais e métodos que foram empregados na composição dos resultados obtidos e permitiram inferir sobre parâmetros físico-químicos e eletroquímicos que são indicativos sobre o nível de corrosividade dos solos, e sobre o desempenho frente à corrosão do aço galvanizado nos extratos de solo. No Capítulo 5, é apresentada uma ampla discussão sobre todos os resultados alcançados, e as possíveis interpretações para os mesmos. Finalmente, o Capítulo 6 correlaciona todos os capítulos anteriores de forma sucinta, com a exposição de conclusões que relacionam os objetivos propostos com os resultados alcançados.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar o desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado em extratos aquosos de solos por métodos eletroquímicos.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Investigar a correlação entre as características de dois solos e seus extratos aquosos tomando como base os parâmetros físico-químicos que definem a corrosividade de cada um;
- Aplicar técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica para analisar o desempenho frente à corrosão de um perfil de aço galvanizado em dois extratos de solos e comparar os resultados obtidos para os dois meios;
- Avaliar a evolução dos processos corrosivos que ocorrem em uma amostra de aço galvanizado em contato com extratos aquosos de dois tipos de solo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

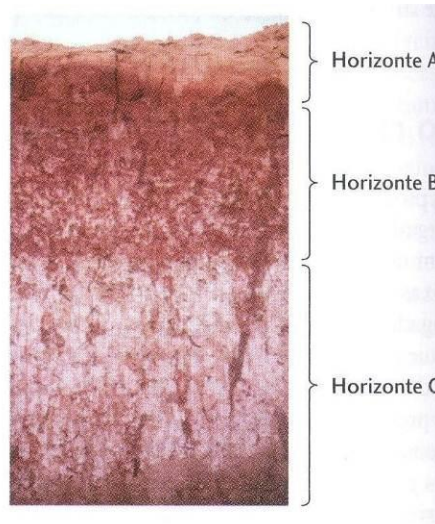
#### 3.1. Solo: Aspectos Gerais

A Empresa Brasileira de Pesquisa em Agropecuária (EMPRAPA) define o solo como uma coleção de corpos naturais constituído de partes sólidas, líquidas e gasosas. Essas partes são tridimensionais e dinâmicas, formadas por materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta. O solo contém matéria viva e pode ser vegetado na natureza ou modificado por interferências antrópicas (EMPRAPA, 2006). Existem diferentes conceitos de solo que possuem significados e abrangências distintas, dependendo da área do conhecimento.

De acordo com Roberge (1999), o solo pode ser definido como um sistema heterogêneo de minerais, matéria orgânica, água e gases. Ele é formado pela ação combinada do vento, da água e da decomposição da matéria orgânica, podendo ser diferenciado pelas porções de seus constituintes básicos. As propriedades e características do solo variam em função da sua profundidade.

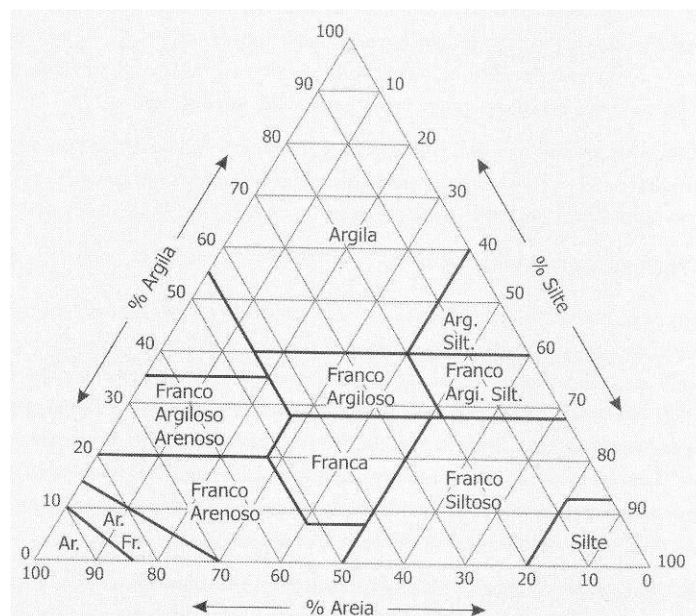
A análise do perfil do solo (Figura 3.1) mostra que profundidades de 1 a 2m da superfície são geralmente mais escuras, e contêm uma maior quantidade de matéria orgânica. Essa camada superior é conhecida como horizonte A, e no caso de solos espessos que se formaram durante longos períodos, os componentes inorgânicos em predominância nessa camada são geralmente argila e minerais insolúveis como o quartzo, por exemplo (Press *et al.*, 2006).

No horizonte B (Figura 3.1), se encontram os minerais solúveis, que foram lixiviados do horizonte A, esses minerais e os óxidos de ferro estão acumulados em pequenas tiras, lentes e crostas nessa camada. A camada inferior, o horizonte C (Figura 3.1), é um substrato rochoso levemente alterado, estando geralmente misturado com argila do intemperismo químico. Comumente, as transições entre os horizontes são dificilmente detectadas (Press *et al.*, 2006).



**Figura 3.1** - Exemplo de perfil de um solo. Fonte: Press *et al.*, 2006.

A textura de um horizonte tem relação com a quantidade relativa de argila, silte e areia, que diferem entre si pelo diâmetro equivalente, e definem propriedades e aspectos dos solos. Segundo Serra (2006), as faixas de tamanho dessas partículas são: (i) areia grossa – 2 a 1mm; (ii) areia fina – 0,25 a 0,1mm; (iii) silte – 0,05 a 0,002mm e (iv) argila <0,002mm. A Figura 3.2 representa o método gráfico para a classificação do solo de acordo com a porcentagem de partículas presentes.



**Figura 3.2** - Método gráfico para a classificação do solo de acordo com a porcentagem de partículas presentes. Fonte: Serra, 2006.

A estrutura, assim como a textura, influencia na quantidade de água e de ar presentes no solo. A estrutura é composta pelo arranjo e agregação das partículas primárias ou compostas presentes no solo, e pode ser classificada por seu tipo (forma e arranjo das partículas), classe (tamanho dos agregados) e grau (coesão dos agregados). A porosidade, por sua vez, constituiu-se do espaço ocupado por água e ar após o arranjo da parte sólida do solo. (Oliveira, 2007).

A cor do solo pode ser um indicativo do grau de aeração e da presença de matéria orgânica proveniente da decomposição de vegetais. Nos solos aerados, o ferro é oxidado ao seu estado férrico o que confere aos mesmos, colorações vermelha, marrom ou amarela. Já os solos mais compactos, com baixo nível de aeração, são normalmente cinzas, devido à presença das formas reduzidas de ferro (Serra, 2006).

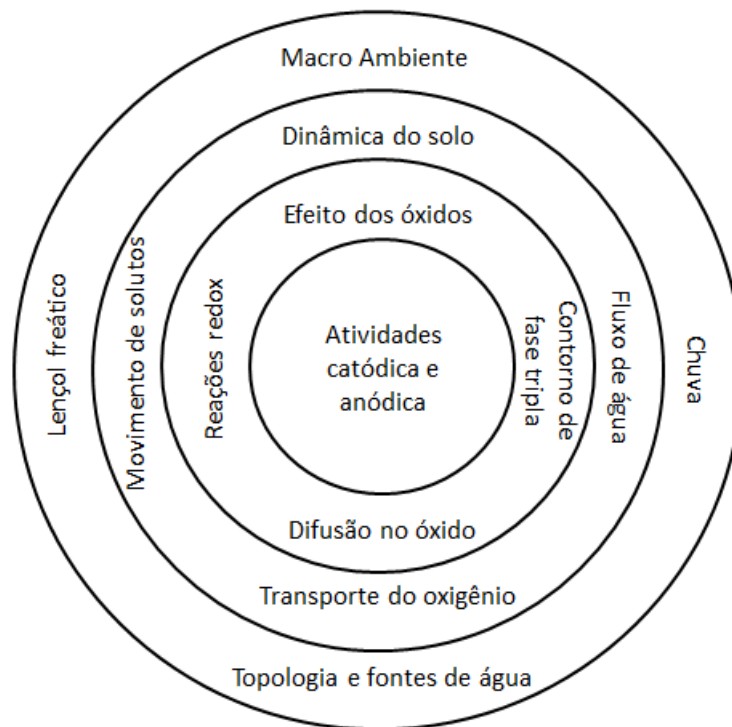
### **3.2. O solo como Meio Corrosivo**

O termo corrosividade pode ser definido como a capacidade de um ambiente de produzir e desenvolver fenômenos de corrosão (Wu *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2010). Designa-se corrosão pelo solo como um termo geral utilizado para caracterizar os processos corrosivos de estruturas enterradas. Essas estruturas são normalmente oleodutos, gasodutos, cabos de transmissão de energia elétrica e de telecomunicações, que se encontram constantemente em contato com o solo podendo estar sujeitas, portanto, a processos de deterioração prematura.

Cole e Marney (2012) realizaram uma revisão da literatura e desenvolveram um modelo em multiescala (Figura 3.3) para avaliar a corrosão de metais ferrosos no solo. O modelo leva em conta os tipos de atividades catódicas e anódicas, consideradas muito importantes, processos macro-ambientais tais como chuvas, processos que ocorrem no solo, como quantidade e movimento da água e transporte de oxigênio, e a atividade eletroquímica na superfície do metal, como a formação de óxidos. O trabalho inclui o estudo do histórico de tubulações enterradas, sensores utilizados no monitoramento da corrosão e exposições de metais em ensaios acelerados realizados em laboratório, para a simulação do processo corrosivo, utilizando métodos eletroquímicos.

Os mecanismos de corrosão pelo solo são determinados dependendo da agressividade desse meio, que pode ser classificada de duas formas. A agressividade específica está relacionada com as propriedades físico-químicas e biológicas intrínsecas do solo, já a

agressividade relativa, está relacionada a condições externas capazes de modificar o processo de corrosão, como mudanças climáticas e presença de sinais interferentes, por exemplo.



**Figura 3.3** - Modelo em multiescala para o estudo do processo corrosivo de metais ferrosos no solo segundo Cole e Marney (2012). Fonte: Cole e Marney (2012) adaptado.

Dentre os principais parâmetros citados na literatura que influenciam na agressividade específica do solo destacam-se resistividade, pH, potencial redox, umidade, tamanho das partículas, presença de íons, atividade microbiológica, grau de aeração, entre outros (Trabanelli *et al.*, 1972; Magalhães *et al.*, 2002; Loureiro, 2005; Serra, 2006; Oliveira, 2007; Ferreira *et al.*, 2007; Silva e Brasil, 2010; Noor, 2011; Barbalat *et al.*, 2012). Segundo Nóbrega *et al.* (2003). Além de esses fatores serem considerados críticos separadamente, a interação entre eles pode levar a problemas ainda mais sérios de corrosão.

A resistividade é um dos parâmetros considerados mais importantes na avaliação da agressividade dos solos, e indica se há abundância, ou não, de corrente fluindo entre as áreas catódicas e anódicas na superfície do metal (Silva e Brasil, 2010). Desta forma, a resistividade é uma propriedade que sugere a capacidade de transporte de corrente elétrica pelo solo. Quanto menor a resistividade de um solo maior sua agressividade, (Serra, 2006), o que faz



com que esta seja uma propriedade inversamente proporcional à taxa de corrosão (Oguzie *et al.*, 2004).

De uma maneira geral, nos processos corrosivos o pH tem influência no tipo de reação catódica que irá ocorrer. Wu *et al.* (2010) investigaram o desempenho frente à corrosão do aço Q235 em soluções sintéticas de solo com diferentes pH's. Os resultados indicaram que a resistência do material é maior em pH's mais elevados, em que a reação catódica predominante é a redução do oxigênio dissolvido. No caso de soluções com pH menor, entre 3 e 5,5, a reação catódica predominante é redução dos íons hidrogênio.

O pH, no processo de corrosão pelo solo, está relacionado principalmente com a estabilidade dos produtos de corrosão formados sobre a superfície do metal (Serra, 2006). O pH pode ainda indicar a incidência de processos de corrosão severos, que geralmente ocorrem em pH's menores que 5, ou corrosão microbiologicamente induzida. Valores intermediários de pH (entre 6,5 e 7,5) podem indicar biocorrosão na ausência de oxigênio. Solos com pH mais elevado (maior que 8), contém elevada quantidade de sais dissolvidos, resultando em baixas resistividades, e conseqüentemente, taxas de corrosão maiores (Silva e Brasil, 2010; Loureiro *et al.*, 2007).

A umidade, por sua vez, relaciona-se à corrosividade dos solos pela diminuição da resistividade e das partículas gasosas, já que os sais presentes se dissolvem aumentando a condutividade do meio (Oliveira, 2007). A água causa a ionização dos eletrólitos presentes no solo, permitindo que o ciclo do processo corrosivo se complete. O volume de água e a concentração de oxigênio no solo são inversamente proporcionais, sendo assim, em solos secos as condições são aeróbias (Silva e Brasil, 2010).

A maioria dos constituintes dos solos está presente na forma de compostos pouco solúveis e, portanto, não participam do processo de corrosão. Desta forma, a análise química do solo deve ser destinada aos constituintes solúveis. Os elementos mais importantes são os formadores de bases ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e os formadores de ácidos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Serra, 2006). Liu *et al.* (2010) estudaram a influência de vários íons na corrosão do aço carbono por meio de soluções sintéticas de solo. Os autores concluíram que os cátions são mais agressivos que os ânions, e atribuíram esse comportamento ao fato dos cátions possuírem a habilidade de precipitar na superfície do eletrodo, diminuindo a taxa de dissolução do mesmo.

Os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) além de formarem produtos de corrosão solúveis, produzem ácido clorídrico que diminui o pH e a resistividade do solo, facilitando o fluxo de correntes de corrosão (López *et al.*, 2006; Noor, 2011). A presença de cloretos pode ser resultado da água

subterrânea salobra e de fundos marinhos geológicos históricos, e pode alterar com a variação das condições do solo, entre seco e molhado e, portanto, está relacionada com condições externas, como a presença de chuva, por exemplo (Cunat, 2001).

Os íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) por sua vez, relacionam-se, principalmente, à presença de bactérias redutoras, que aumentam significativamente a taxa de corrosão dos metais no solo (Loureiro *et al.*, 2007). Em condições de solo anaeróbias, as bactérias redutoras de sulfato reduzem o  $\text{SO}_4^{2-}$  presente no solo a  $\text{S}^{2-}$ , o que dificulta que o hidrogênio atômico forme hidrogênio molecular. Com isso o hidrogênio atômico, devido ao seu tamanho reduzido, penetra no material e ao difundir-se na malha cristalina pode prejudicar suas propriedades mecânicas (Junior, 2011). No caso de estruturas enterradas de ferro, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  reagem com o  $\text{S}^{2-}$  produzido pelas BRS, formando o produto de corrosão FeS. O filme de FeS formado em algumas situações pode ser protetor, mas também pode causar corrosão galvânica em regiões com defeitos (Silverman, 2003).

A concentração de oxigênio no solo é importante porque esse elemento tem participação na reação catódica do processo corrosivo. Além disso, esse parâmetro está relacionado com a presença de bactérias anaeróbias, como é o caso das bactérias redutoras de sulfato (Roberge, 1999). Além de o solo ser heterogêneo no que se refere à concentração de oxigênio, diferenças em outras propriedades ao longo de sua extensão como resistividade e composição química, também criam pilhas de concentração pelas diferenças de potencial resultantes. No que se refere à resistividade, por exemplo, regiões altamente resistivas, como solos secos, funcionam como catodo da célula, e regiões menos resistivas, como brejos, funcionam como anodo (Junior, 2011).

Condições externas como a presença de outros materiais próximos às estruturas enterradas também podem influenciar no processo corrosivo pelo solo e são classificadas como agressividade relativa dos mesmos. Um exemplo é o caso de um sistema de aterramento elétrico e em condições de campo, no qual existe a formação de um par galvânico por meio do contato entre o aço galvanizado e um fio contrapeso de cobre (Ahmad, 2006; Serra, 2006). A corrosão por correntes de interferência é outro exemplo, é um tipo de corrosão eletrolítica causada por potenciais externos, que abandonam seu circuito de origem e fluem pelo solo ou pela água (Gentil, 2007).

### **3.3. Critérios de Classificação da Agressividade dos Solos**

Devido à grande variabilidade das características dos solos e às divergências entre as diversas técnicas utilizadas na sua caracterização, a determinação da sua ação agressiva sobre materiais metálicos é considerada um problema extremamente complexo. Atualmente, modelos estatísticos de previsão da corrosão têm sido desenvolvidos para avaliar, quantitativamente a partir de parâmetros do solo, os danos causados pela corrosão subterrânea. No entanto, essas avaliações requerem análises químicas altamente sofisticadas do solo e, levando-se em conta a variabilidade expressiva dos parâmetros do mesmo, tais abordagens acabam requerendo elevados custos. Para satisfazer esses requisitos, vários estudos têm focado em relacionar a agressividade dos solos com um número restrito de variáveis (Barbalat *et al.*, 2012).

Na literatura, existem diversos critérios para a avaliação da corrosividade dos solos levando-se em conta suas propriedades físico-químicas e biológicas. A maioria desses critérios está embasada em um número determinado de variáveis que, quando avaliadas conjuntamente, podem atribuir ao solo um nível de agressividade global. A Tabela 3.1 reúne os principais critérios citados na literatura e suas respectivas variáveis de classificação.

Ensaio de perda de massa de materiais metálicos enterrados podem ser considerados um dos métodos mais precisos e confiáveis para a avaliação da corrosividade dos solos. Entretanto, esse tipo de estudo requer longos períodos, que são muitas vezes incompatíveis com projetos de engenharia (Serra, 2006), e são restritos a sistemas que não formam camadas aderentes de produtos de corrosão na superfície do metal. Além disso, os ensaios de perda de massa geralmente não são aplicados a ambientes com pH's próximos de neutros e alcalinos, em que a densidade de corrente de corrosão é geralmente determinada pela difusão do oxigênio (Lorentz e Mansfeld, 1981).

As técnicas eletroquímicas também podem ser utilizadas na avaliação da corrosividade dos solos, no que se refere à sua agressividade específica. As principais vantagens na utilização dessas técnicas são o baixo tempo requerido para as análises, sensibilidade relativamente elevada e possibilidade de monitoramento contínuo (Lorentz e Mansfeld, 1981). De acordo com Serra (2006) esses ensaios são considerados potencialmente interessantes no estudo da corrosão pelo solo. Ainda segundo o autor, os resultados obtidos devem ser avaliados como um indicativo à tendência de corrosão, e devem sempre ser acompanhados com resultados relativos à caracterização do solo no que se refere à sua agressividade e suas propriedades físico-químicas.

**Tabela 3.1** - Critérios para a avaliação da corrosividade dos solos (Trabanelli *et al.*, 1972; Magalhães *et al.*, 2002; Loureiro, 2005; Serra, 2006; Oliveira, 2007; Ferreira *et al.*, 2007; Silva e Brasil, 2010; Noor, 2011; Barbalat *et al.*, 2012).

<b>Critério</b>	<b>Variáveis de classificação da corrosividade</b>
Stratfull, R. F. (1961)	Resistividade mínima e pH.
Rosenqvist, I. Th. (1962)	Resistividade e coeficiente de despolarização.
National Bureau of Standards (NBS) (1962)	Potencial de corrosão do aço e resistividade.
Booth, G. H. <i>et al.</i> (1967)	Resistividade elétrica e potencial redox do solo.
Gotlieb, M. e Vieira, R. R. (1970)	Resistividade, sais solúveis, acidez total e coeficiente de despolarização.
Girard, R. (1970)	Taxa de umidade de saturação, porosidade, resistividade da água do solo, acidez total, capacidade de retenção de água.
Starkey e Wight (1971)	Potencial redox.
Steinrath, H. <i>apud</i> Trabanelli, G <i>et al.</i> (1972)	Resistividade, potencial redox, pH, umidade e concentração de íons sulfato, sulfeto e cloreto.
Norma DIN 50929 (1985)	Conteúdo de argila, matéria orgânica, condutividade elétrica, pH, capacidade de tamponamento, teor de cloreto e de sulfato.
Magalhães <i>et al.</i> – Trabanelli modificado (2002)	Resistividade, concentração de bactérias redutoras de sulfato, pH, umidade e concentração de íons sulfato, sulfeto e cloreto.
American Water Works Association (2005)	Resistividade, pH, potencial redox, concentração de íons sulfeto e umidade.
Ferreira (2007)	Composição química.
Silva e Brasil (2010)	Sobretensão de hidrogênio.

### 3.4. Técnicas Eletroquímicas: Aspectos gerais

As técnicas eletroquímicas são fundamentais para o conhecimento e compreensão do processo de corrosão. Elas podem permitir o monitoramento de parâmetros que possibilitam o alerta precoce sobre condições que podem afetar, negativamente, o desempenho e a integridade dos metais (Frankel, 2008).

As técnicas eletroquímicas podem ser basicamente divididas em dois grupos, (i) as que envolvem a aplicação de correntes contínuas (CC), como é o caso das técnicas de polarização, que geralmente utilizam os métodos de resistência à polarização linear e extrapolação das tangentes de Tafel; e (ii) e as que envolvem a aplicação de correntes alternadas (CA), como é o caso da espectroscopia de impedância eletroquímica (Lorentz e Mansfeld, 1981).

Comumente, as técnicas eletroquímicas são aplicadas tendo-se como referência o potencial de circuito aberto (PCA), também denominado como potencial de repouso ou de potencial de corrosão. Esse parâmetro é determinado pelo acompanhamento da diferença de potencial medida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, sem que qualquer corrente passe pelo sistema (Roberge, 1999).

Segundo Fontana (1986), o monitoramento do potencial de repouso pode ser usado para se determinar o tempo mínimo necessário para que o metal atinja seu estado estacionário em um eletrólito específico. Quando o metal é exposto a um eletrólito, ocorre a variação do seu potencial durante um tempo determinado até que o metal então atinja seu estado de equilíbrio. Esse intervalo é necessário para que o filme de óxido formado na maioria dos metais em contato com a atmosfera seja dissolvido, e para que posteriormente seja formada a dupla camada elétrica (DCE) (Junior, 2011).

A seguir, são descritos fundamentos teóricos sobre as técnicas eletroquímicas que vem sendo mais utilizadas em estudos de laboratório que envolvem a corrosão pelo solo nos últimos anos (Benmoussa *et al.*, 2006; Oliveira, 2007; Bueno, 2007; Wu *et al.*, 2010; Nie *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Pinheiro *et al.*, 2010; Noor, 2011; Lins *et al.*, 2011, Yahaya *et al.*, 2011; Barbalat *et al.*, 2012; Cole e Marney, 2012).

#### 3.4.1. Resistência à Polarização Linear (RPL)

A polarização pode ser definida como a alteração do potencial de equilíbrio estabelecido por um metal devido a reações que ocorrem em sua superfície, como a formação de produtos de corrosão, por exemplo (Chawla e Gupta, 1993). A diferença entre o potencial obtido após a polarização e o potencial de equilíbrio, é designada como sobretensão. Se o potencial obtido for menor que o potencial de equilíbrio considera-se a polarização catódica, se for maior, a polarização é dita anódica (Wolyneec, 2002).

A polarização pode ser induzida basicamente por três formas. A primeira é a polarização por concentração ( $\eta_c$ ) e envolve a diferença de concentração na área em contato com o eletrodo e o restante do eletrólito, e ocorre em processos em que há transferência de massa. A segunda é a polarização por ativação ( $\eta_a$ ), decorrente de uma barreira energética (energia de ativação) necessária para que a transferência de elétrons ocorra, e é predominante em processos com baixas magnitudes de perturbação. A terceira por sua vez, denominada polarização ôhmica ( $\eta_\Omega$ ), é decorrente de quedas ôhmicas que são geradas como resposta a qualquer resistência apresentada pelo eletrólito. Baixas taxas de reação, como a etapa de dissolução anódica, são geralmente controladas pela  $\eta_a$ . Por outro lado, elevadas taxas de reação como a redução catódica, são geralmente controladas pela  $\eta_c$ , e são limitantes da densidade de corrente (Chawla e Gupta, 1993; Roberge, 1999; Wolyneec, 2002).

A resistência à polarização ( $R_p$ ) medida pelas técnicas eletroquímicas de corrente contínua é geralmente a soma desses três tipos de polarização ( $\eta_a$ ,  $\eta_c$  e  $\eta_\Omega$ ), e pode ser definida como resistência de um determinado material a sofrer polarização quando o mesmo é submetido a um potencial externo (Santos, 2008). Em resumo, quanto maior a resistência à polarização de um determinado material em um meio específico, maior sua resistência à corrosão.

As técnicas de polarização que utilizam correntes contínuas envolvem abordagens potencioestáticas e potenciodinâmicas. Na primeira, são aplicados potenciais anódicos crescentes discretos, e a cada potencial registra-se o decaimento de corrente com o tempo (Wolyneec, 2002). Na abordagem potenciodinâmica, geralmente mais utilizada, a corrente necessária para manter o metal (eletrodo de trabalho) em cada potencial aplicado constantemente é determinada, e os dados potencial ( $E$ ) versus corrente ( $i$ ) são plotados em um gráfico (Poorqasemi *et al.*, 2009).

O método de resistência à polarização linear envolve a perturbação do eletrodo de trabalho com potenciais de magnitude da ordem de  $\pm 5$ -10mV (Frankel, 2008) e, portanto, não são causadas grandes mudanças na superfície do eletrodo. Esse método parte do princípio que regiões próximas ao potencial de corrosão apresentam linearidade entre a densidade de

corrente medida, e o potencial aplicado. Tal linearidade é limitada em aproximadamente 50mV na direção catódica e 15mV na direção anódica (McCafferty, 2010).

Segundo a Norma ASTM G59, a resistência à polarização ( $R_p$ ) pode ser obtida pela Equação 3.1:

$$R_p = \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, \partial E / \partial i \rightarrow 0} \quad (\text{Equação 3.1})$$

O termo  $i_{corr}$  é a densidade de corrente de corrosão, que pode ser relacionado com a resistência à polarização pelo coeficiente Stern-Geary ( $B$ ), como mostrado na Equação 3.2. As unidades utilizadas para a  $R_p$ ,  $i$  e  $B$  são  $\text{ohm.cm}^2$ ,  $\text{m-}\mu\text{A/cm}^2$  e  $\text{V}$ , respectivamente (ASTM G59, 2009).

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (\text{Equação 3.2})$$

A avaliação da taxa de corrosão ( $TC$ ) pelo método de resistência à polarização linear requer o conhecimento dos coeficientes de Tafel catódico ( $b_c$ ) e anódico ( $b_a$ ), que podem ter seus valores atribuídos ou calculados (em  $\text{V}$ ). A  $TC$  pode então ser calculada de acordo com a relação de Stern-Geary (Equação 3.3) (Frankel, 2008).

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (\text{Equação 3.3})$$

A taxa de corrosão ( $TC$ ) pode ser obtida em  $\text{mm/ano}$ , pela Equação 3.4, em que  $E_w$  é o equivalente em peso da espécie corroída em  $g$  e  $\rho$  a densidade do material corroído, em  $\text{g/cm}^2$  (ASTM G59, 2009).

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} E_w}{\rho} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Embora a resistência à polarização seja muito utilizada no cálculo da taxa de corrosão, ela não fornece valores exatos para esse parâmetro. Isso ocorre porque essa técnica não fornece diretamente os coeficientes de Tafel, devendo os mesmos ser atribuídos ou calculados por outras técnicas. Entretanto, podem ser obtidas outras informações valiosas sobre o processo de corrosão permitindo o estudo sobre efeitos da utilização de inibidores de corrosão, mudanças de pH, desaeração, entre outras (Mansfeld, 2005). Além disso, para fins

práticos, em muitas indústrias, não existe um interesse em saber o valor exato da taxa de corrosão, mas sim de sua variação, que por sua vez permite inferir sobre alterações na agressividade de um meio a um determinado material com o tempo, apenas pelo monitoramento de  $R_p$  (Wolyneć, 2003).

Principalmente no que se refere aos sistemas complexos, a relação de Stern-Geary pode apresentar erros, visto que a mesma leva em consideração que as meias-reações anódicas e catódicas são governadas pela oxidação e redução de apenas uma espécie. Além disso, são muito comuns dificuldades em se conseguir linearidade nas regiões próximas do potencial de corrosão, em se atingir um estado estacionário para a aplicação do método, ou até em se eliminar problemas de queda ôhmica, que podem induzir erros nos resultados (Lorentz e Mansfeld, 1981; McCfferty, 2010).

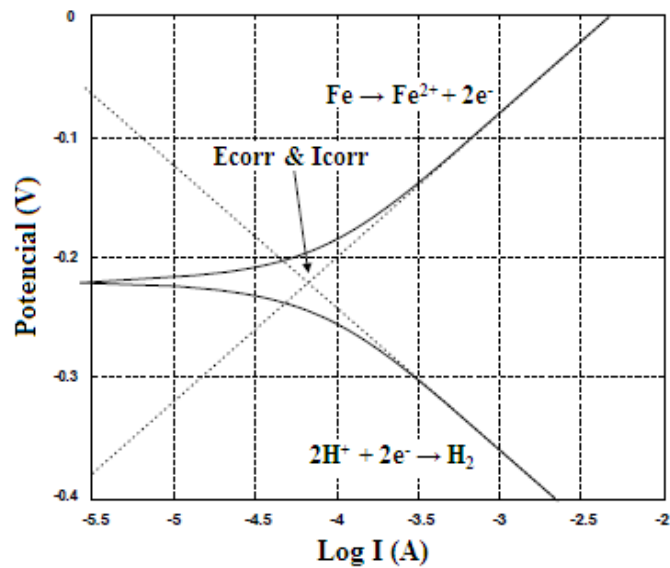
### 3.4.2. *Extrapolação das Tangentes de Tafel*

O método da extrapolação das tangentes de Tafel também é baseado na técnica de polarização, e envolve a variação do potencial entre  $\pm 200$  a  $250\text{mV}$  do potencial de circuito aberto (Frankel, 2008). Esta é uma das técnicas mais comumente empregadas na determinação da taxa de corrosão por meio da curva de polarização (Poorqasemi *et al.*, 2009). Pelo fato da técnica envolver perturbações maiores, sua principal limitação é não poder ser aplicada em estudos de monitoramento contínuo, já que ocorrem mudanças significativas na superfície dos eletrodos (Lorentz e Mansfeld, 1981).

Para que a extrapolação das tangentes de Tafel possa ser aplicada, devem ser levadas em conta as seguintes considerações: (i) as reações anódicas e catódicas devem estar somente sob controle de ativação; (ii) a região de Tafel ( $50\text{-}100\text{mV}$  do PCA) deve ser bem definida; (iii) deve-se assegurar que apenas uma espécie está sofrendo redução e apenas uma espécie está sofrendo oxidação; (iv) a corrosão deve ser uniforme (McCfferty, 2010).

A extrapolação de Tafel permite obtenção direta dos coeficientes de Tafel catódico ( $b_c$ ) e anódico ( $b_a$ ), por meio da inclinação das tangentes traçadas nas curvas catódicas e anódicas, respectivamente (Wolyneć, 2002). A intersecção entre essas tangentes fornece o valor da densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) no potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) (Figura 3.4), e a resistência à polarização ( $R_p$ ) pode ser calculada utilizando a relação de Stern-Geary (Equação 3.2), podendo ainda a taxa de corrosão ser calculada pela Equação 3.4 (Poorqasemi *et al.*, 2009).





**Figura 3.4** - Curva de polarização e extrapolação de Tafel do ferro em meio ácido. Fonte: Roberge, 1999 adaptado.

### 3.4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A impedância pode ser definida como a ação conjunta entre resistências e reatâncias, sendo esta, também denominada de resistência relativa, a resistência à passagem de corrente oferecida por elementos como capacitores e indutores. A principal diferença entre resistência e reatância está na maneira com que a energia gerada é dissipada. Enquanto nos resistores a energia é dissipada na forma de calor, nos capacitores e indutores a mesma é armazenada periodicamente em campos elétricos e magnéticos, respectivamente (Chinaglia *et al.*, 2008).

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica relativamente nova nos estudos de corrosão. Ela tem fornecido resultados satisfatórios no que se refere ao estudo de métodos de proteção contra a corrosão como a utilização de revestimentos a base de polímeros e filmes e na aplicação de inibidores. Além disso, a utilização de métodos de EIE pode fornecer informações importantes a respeito da cinética do processo de corrosão (Poorqasemi *et al.*, 2009).

A impedância oferece uma vantagem importante no estudo da corrosividade dos solos quando comparada com as técnicas de polarização. A técnica apresenta um nível menor de dificuldades quando se trata do estudo de solos muito resistivos (areias, por exemplo) ou pela formação de produtos de corrosão como películas de óxidos (Pernice *et al.*, 1990). Além

disso, em razão da utilização de potenciais de baixa magnitude, que não perturbam as propriedades do eletrodo, a impedância é considerada uma técnica não destrutiva, que pode ser aplicada em trabalhos que visam o estudo da evolução do processo corrosivo de forma temporal (Harrington e Driessche, 2011).

A utilização da impedância no estudo de sistemas eletroquímicos envolve a aplicação de potenciais alternados da ordem de 5-10mV, obtendo-se uma resposta senoidal, que pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. As medidas da diferença de fase e de amplitude permitem a análise de processos eletroquímicos em relação à contribuição por fenômenos de difusão, de adsorção, de cinética, da dupla camada, entre outros (Brett e Brett, 1996).

A definição de impedância envolve o conceito de circuito de corrente alternada, em que o potencial elétrico ( $E(t)$ ) varia em função do tempo ( $t$ ) segundo a expressão:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (\text{Equação 3.5})$$

onde  $\omega = 2\pi f$ , é expresso em radianos, e  $f$  é a frequência com que o potencial alternado oscila. A corrente elétrica  $I(t)$  que responde a esse potencial é dada pela Equação 3.6:

$$I(t) = B \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{Equação 3.6})$$

sendo  $\phi$  o ângulo de fase da corrente, que mede a defasagem entre o potencial aplicado e a corrente medida. A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma relação similar à Lei de Ohm (Equação 3.7), onde  $Z$  é chamado de impedância.

$$E(t) = Z I(t) \quad (\text{Equação 3.7})$$

Considerando a relação matemática expressa pela Equação 3.8

$$\exp j\phi = \cos \phi + \text{sen}\phi j \quad (\text{Equação 3.8})$$

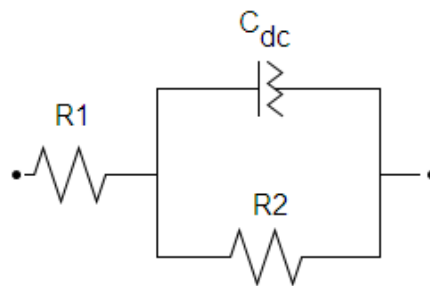
em que  $j$  é um número complexo ( $j^2 = -1$ ), é possível representar a impedância pelas Equações 3.9 e 3.10, em que a impedância total ( $Z$ ) é obtida em termos dos componentes real ( $Z_{\text{real}}$ ) e imaginário ( $Z_{\text{Im}}$ ) (Wolyneq, 2002).

$$Z = |Z| \exp j\phi \quad (\text{Equação 3.9})$$

$$Z = Z_{\text{real}} + jZ_{\text{Im}} \quad (\text{Equação 3.10})$$

A partir dos resultados obtidos pelos ensaios de impedância, qualquer célula eletroquímica pode ser representada em termos de um circuito elétrico equivalente. (Brett e Brett, 1996). A simulação desses circuitos permite extrair valores numéricos que caracterizam reações (Harrington e Driessche, 2011).

Considerando um sistema simples, em que o processo corrosivo é controlado apenas pela reação de dissolução de um metal ( $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ ), o seguinte circuito equivalente, também conhecido como circuito de Randles, pode ser proposto (Figura 3.5).



**Figura 3.5** - Circuito equivalente proposto para um processo simples de dissolução de um metal.

Nesse circuito, R1 representa a resistência do meio;  $C_{dc}$  representa a capacitância da dupla camada elétrica do material quando o mesmo é colocado em contato com um eletrólito e é estabelecida uma condição de equilíbrio, devido ao arranjo de íons e elétrons na interface metal/solução, e à criação de um campo elétrico; e R2 representa a resistência à transferência de carga, que tem relação com a resistência à corrosão do material.

A impedância total desse circuito pode ser descrita pela Equação 3.11,

$$Z_{total} = R1 + \frac{R2}{j\omega CR2 + 1} \quad (\text{Equação 3.11})$$

considerando que a impedância de um resistor ( $Z_{resistor}$ ) é igual a R, e que a impedância de um capacitor ( $Z_C$ ) é igual a  $\frac{1}{j\omega C}$ , em que C é a capacitância medida (Orazem e Tribollet, 2008).

A Equação 3.11 mostra que em altas frequências ( $\omega \rightarrow \infty$ ), a impedância total é igual à resistência do meio (R1); e que em baixas frequências ( $\omega \rightarrow 0$ ),  $Z_{total}$  é igual à soma da resistência do meio e da resistência à transferência de carga (R1 + R2).

Conforme mencionado acima, o circuito de Randles é muito simples, e poucos sistemas eletroquímicos reais podem ser representados pelo mesmo. É comum que circuitos

equivalentes contenham, além de resistores e capacitores, indutores (Wolyneec, 2002). A impedância de um indutor ( $Z_L$ ) é igual a  $j\omega L$ , em que  $L$  é a indutância medida (Orazem e Tribollet, 2008).

Ainda na maioria dos sistemas reais, a capacitância da dupla camada ( $C_{dc}$ ) é substituída por um elemento de constante de fase (Q), que é um componente que descreve capacitâncias não ideais, geralmente relacionadas a superfícies heterogêneas e rugosas (Noor, 2011; Lebrini *et al.*, 2011), que resultam em uma falta de uniformidade na distribuição da corrente (Taylor e Gileadi, 1995). A impedância do elemento de constante de fase pode ser calculada pela Equação 3.12.

$$Z_{ECF} = \frac{1}{Y_o(j\omega)^n} \quad (\text{Equação 3.12})$$

Nos processos eletroquímicos com controle parcial ou total de transporte de massa por difusão, é necessário considerar a impedância de Warburg, que representa a soma de um capacitor e um resistor em série. Quando a difusão é semi-infinita, o diagrama de Nyquist apresenta um trecho retilíneo em baixas frequências, formando um ângulo de  $45^\circ$  com o eixo real, e a impedância de Warburg pode ser calculada pela Equação 3.13, onde  $j^2 = -1$ , e  $\sigma$  é o coeficiente de Warburg, relacionado a coeficiente de concentração e difusão das espécies oxidadas e reduzidas (Taylor e Gileadi, 1995).

$$Z_w = \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \quad (\text{Equação 3.13})$$

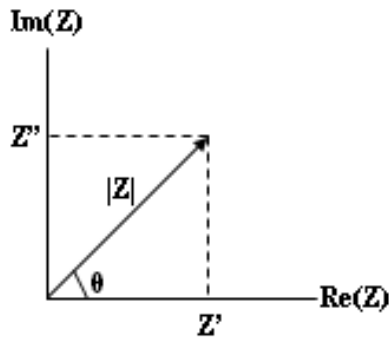
Por outro lado, quando a difusão linear for finita, o trecho linear só é observado nas vizinhanças da resistência à transferência de carga, e em frequências menores, o diagrama assume a forma de um semicírculo. A intersecção desse semicírculo com o eixo real é designada com resistência de difusão (Wolyneec, 2002).

Os resultados de impedância são geralmente avaliados em um plano de coordenadas cartesianas, como ilustrado na Figura 3.6, onde os valores das coordenadas x e y e do ângulo de fase são descritos pelas Equações 3.14 a 3.16 (Macdonald, 1987). Essa representação é denominada diagrama de Nyquist, onde a parte real ( $Z_{real}$ ), é representada na direção do eixo x, onde se encontram os termos resistivos, e a parte imaginária ( $Z_{Im}$ ), é representada ao longo do eixo y, onde se encontram os termos capacitivos e indutivos (Macdonald, 1987; Macdonald, 1992).

$$Z_{real} \equiv Z' \equiv |Z| \cos \theta \quad (\text{Equação 3.14})$$

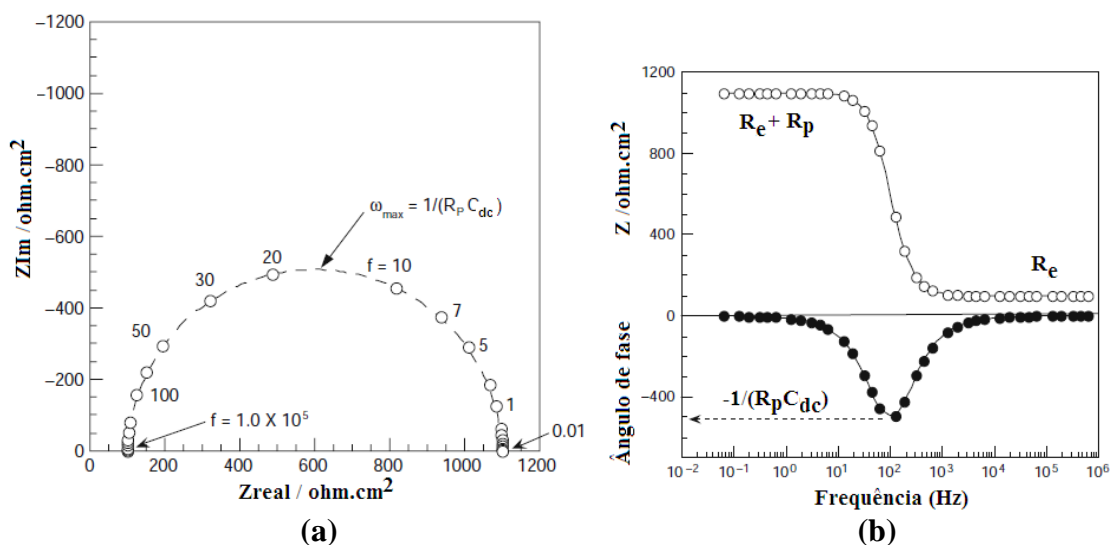
$$Z_{Im} \equiv Z'' \equiv |Z| \sin \theta \quad (\text{Equação 3.15})$$

$$\theta = \text{tg}^{-1}(Z''/Z') \quad (\text{Equação 3.16})$$



**Figura 3.6** - Plano de coordenadas retangulares para a representação da impedância, também chamado de diagrama de Nyquist. Fonte: Macdonald, 1987.

A principal desvantagem da representação de Nyquist (Figura 3.7(a)) é que os dados não são apresentados em função da frequência. As representações de Bode (Figura 3.7(b)) são uma alternativa à essa limitação, e permitem que os resultados dos ensaios de impedância possam ser analisados pela impedância total ou pelo ângulo de fase, em função da frequência (Macdonald, 1992; McCferty, 2010).



**Figura 3.7** – Diagramas ilustrativos das representações dos resultados de impedância pelos diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode. Fonte: McCferty, 2010 adaptado.

### 3.5. Aplicação de técnicas eletroquímicas no estudo da corrosão pelo solo

Em razão de o solo ser considerado um eletrólito extremamente complexo, o que se deve à sua heterogeneidade e descontinuidade, as condições reais do solo são dificilmente reproduzidas em laboratório. Parte das características que contribuem para agressividade desse meio, como potencial redox e quantidade de bactérias, por exemplo, podem ser alteradas nos processos de transporte e armazenamento.

A quantidade de trabalhos que utilizam o solo diretamente como eletrólito ainda é limitada, e a utilização de soluções aquosas sintéticas representativas da composição do solo ou preparadas a partir do solo em estudo, que dão origem aos extratos de solo, tem sido crescente em trabalhos que envolvem corrosão subterrânea (Oliveira, 2007; Bueno, 2007; Pinheiro *et al.*, 2010; Benmoussa *et al.*, 2006; Nie *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2010; Silva e Brasil, 2010; Noor, 2011), visto que essas soluções preservam os principais íons solúveis que contribuem para o processo de corrosão.

Alberti (2004) estudou a aplicação de técnicas eletroquímicas para o diagnóstico de corrosão em pés de linhas de torres de transmissão. Foram realizadas medidas, em campo, do potencial de corrosão e injeção de corrente. Segundo o autor, a *National Association of Corrosion Engineers* (NACE) em uma publicação de 1992, intitulada “*Control of External Corrosion Submerged Metallic Pipe Systems*”, utiliza o seguinte critério para avaliar a condição das estruturas enterradas: (i) quando são medidos potenciais menores que -850mV, considera-se que o recobrimento de zinco da grelha encontra-se em bom estado de conservação, protegendo o aço adequadamente; (ii) em estruturas com potenciais maiores que -400mV, considera-se que a grelha está em “estado crítico de corrosão” e deve ser substituída ou sofrer manutenção. Entretanto, o autor considera que, somente o potencial de corrosão, não pode ser considerado para avaliar a intensidade da corrosão das torres. Os resultados mostraram que o processo corrosivo da estrutura de aço galvanizado no solo, é composto pela reação anódica do metal e pela reação catódica, tanto do hidrogênio, quanto do oxigênio contido no solo, sendo que a última reação pode ainda ser governada por processos de ativação ou transferência de massa. O autor desenvolveu um modelo teórico, que comprova os resultados obtidos, e baseia-se na Equação 3.17.

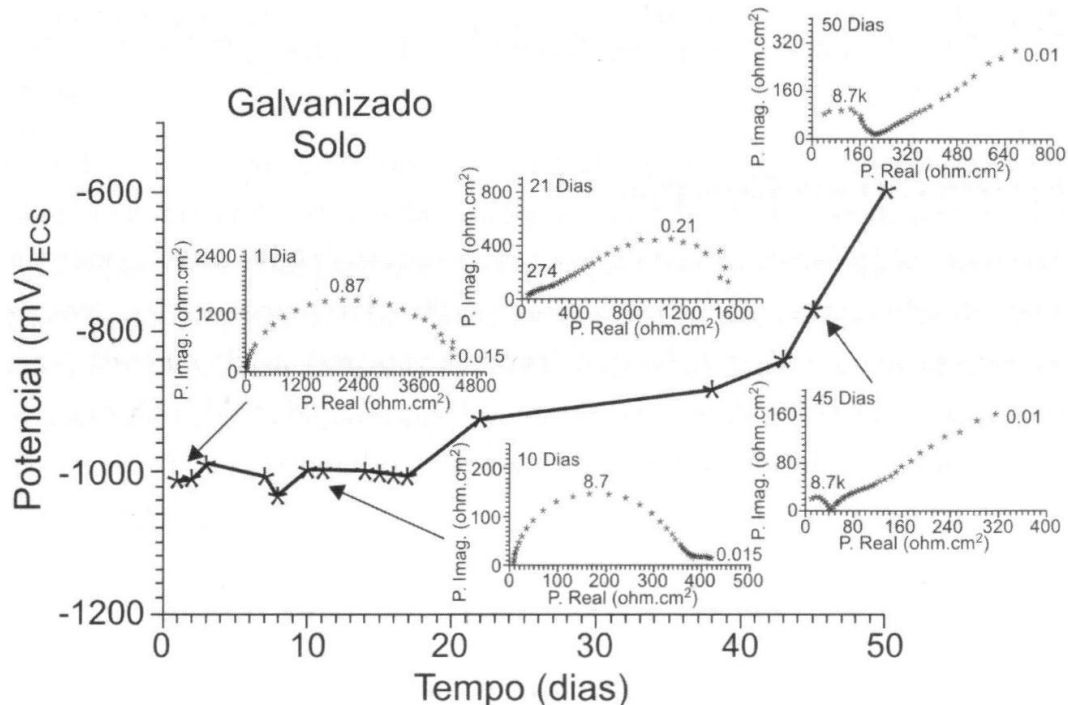
$$I = e^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_{H_2}}} + \frac{E-E_{corr}}{b_{off}(1-e^{-\frac{2,3\eta_a}{\beta_a}})} + e^{(2,3(E-E_{corr})+2,3\eta_m)/\beta_{off}} - e^{\frac{-2,3(E-E_{off})}{\beta_a}} \quad (\text{Equação 3.17})$$

O primeiro termo (I) refere-se à corrente total do sistema, o segundo à corrente catódica de redução do hidrogênio, o terceiro à redução do oxigênio controlada pela transferência de massa, o quarto refere-se à redução do oxigênio controlada por ativação e o quinto e último termo, está relacionado à corrente anódica de oxidação do metal.

Ferreira (2005) estudou a suscetibilidade dos aços API X 60 e ASTM A-131 à corrosão, quando os materiais foram colocados em contato com solos das regiões de Araxá e do Continente Antártico. O autor utilizou análises físico-químicas dos solos a fim de determinar suas composições, e curvas de polarização para avaliar o nível de corrosividade dos mesmos. Todos os ensaios foram conduzidos em extratos aquosos de solo, considerados representativos por preservarem os constituintes solúveis do meio. O autor concluiu que curvas de polarização anódicas e catódicas não são suficientes para definir, com precisão, o nível de corrosividade dos solos, devendo essas análises serem complementadas com resultados de análises físico-químicas do meio. O autor considerou ainda, o critério de Steinrath (Tabela 3.1) representativo na avaliação da corrosividade dos solos, por englobar um número maior de parâmetros.

Serra (2006) verificou em seus experimentos de impedância, utilizando eletrodo de calomelano saturado, para a avaliação da agressividade do solo ao aço galvanizado ao longo do tempo, que existe uma tendência inicial de obtenção de diagramas de Nyquist com a forma de semi-círculos achatados. A partir do segundo dia até 20 dias de exposição, foi observada a presença de dois semi-círculos, um de diâmetro maior em altas frequências e um de menor diâmetro em baixas frequências, além disso, o potencial foi mantido aproximadamente constante em -1000mV (em relação ao eletrodo de calomelano saturado - ECS) durante esse intervalo. A partir dos 21 dias, essa situação se inverte e depois de 45 dias, é observada a presença de três semi-círculos, além de um deslocamento do potencial de corrosão para valores próximos de -800mV (ECS). Com 50 dias, constatou-se um semi-círculo em altas frequências e uma linha reta com ângulo de aproximadamente 45° com o eixo real, o que indica que o processo passa a ser controlado pela difusão. Nesse intervalo a impedância encontrada foi de 800Ω.cm<sup>2</sup>, e o potencial atingido, de -600mV (ECS), pôde ser atribuído ao potencial de corrosão do aço. É válido ressaltar que os ensaios foram feitos em laboratório e

realizados em amostras de solos em sua capacidade máxima de retenção de água. A Figura 3.8 apresenta os resultados descritos acima por um gráfico de potencial em função do tempo com os perfis e mudanças dos diagramas de Nyquist.



**Figura 3.8** - Perfis e mudanças nos diagramas de Nyquist obtidos no estudo da corrosão do aço galvanizado em contato com o solo realizado por Serra (2006).

Benmoussa *et al.* (2006) estudaram o comportamento frente à corrosão do aço API 5L X60 em solução sintética de solo com pH próximo de neutro (6 a 8), com composições apresentadas na Tabela 3.2. Os autores utilizaram os parâmetros, encontrados por técnicas de espectroscopia de impedância e polarização potenciodinâmica, tais como resistência à transferência de carga, corrente de corrosão e resistência à polarização para avaliar a corrosividade da solução em estudo. Os resultados de polarização indicaram que em pH's menores e temperaturas maiores, a densidade de corrente de corrosão é maior e, conseqüentemente, a resistência à polarização é menor. Os resultados de impedância indicaram um aumento da resistência à transferência de carga e da capacitância da dupla camada com o aumento do tempo de imersão. Os autores sugerem que este comportamento está relacionado à formação de filmes protetores na superfície do aço.



**Tabela 3.2** - Composição química das soluções sintéticas de solo utilizadas por Benmoussa *et al.*, 2006.

Composição	Soluções Sintéticas (mg/L)			
	NS <sub>1</sub>	NS <sub>2</sub>	NS <sub>3</sub>	NS <sub>4</sub>
KCl	149	142	37	122
NaHCO <sub>3</sub>	504	1031	559	483
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	159	73	8	181
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	106	254	89	131

Oliveira (2007) aplicou métodos eletroquímicos tais como ensaios galvanostáticos de queda ôhmica, medidas de resistência, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar a corrosividade de solos. Também foram realizados ensaios de ruído eletroquímico, mas os resultados não mostraram boa consistência, e o autor concluiu que são necessárias análises computacionais mais sofisticadas para se chegar a conclusões mais concretas para a aplicação dessa técnica na avaliação da corrosividade dos solos. Os ensaios foram realizados em cinco tipos diferentes de solo, em extratos aquosos de solo e nos próprios solos em sua capacidade máxima de retenção de água, e o material de estudo foi o aço carbono 1020. Nos ensaios realizados nos solos *in natura*, o autor optou também pela utilização de eletrodos virtuais, que consistiram de três eletrodos idênticos de aço carbono, e os resultados mostraram-se bastante consistentes para essa montagem. Nos ensaios realizados em extratos de solo, o acompanhamento dos resultados de forma temporal, mostrou diminuição da resistência do eletrólito e da resistência à polarização. O autor atribuiu esse comportamento à dissolução dos íons Fe<sup>2+</sup> e adsorção do mesmo na superfície do aço, o que aumenta a capacidade de transporte de carga. Nos ensaios do solo *in natura*, o comportamento observado foi contrário, e o autor acredita que a resistência do material aumenta devido à aglomeração de partículas do solo na superfície do eletrodo.

Nie *et al.* (2009) estudaram o efeito da temperatura na corrosão eletroquímica do aço carbono em soluções preparadas a partir de uma mistura solo e água destilada, sendo que os solos em estudo eram característicos por apresentar elevado teor de sais dissolvidos. As técnicas utilizadas foram espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência à polarização linear e extrapolação das tangentes de Tafel. Em todas as temperaturas o comportamento da impedância foi o mesmo, um semicírculo distorcido em altas frequências e impedância difusiva de Warburg em baixas frequências, sendo que o tamanho do semicírculo

diminui com o aumento da temperatura. A presença de processo difusional em baixas frequências sugere que a transferência de massa do oxigênio dissolvido desempenha papel importante na corrosão do aço carbono em solos, e que o processo de corrosão é controlado por uma mistura de processos de ativação e de difusão. Os valores de  $R_p$  encontrados pela técnica de resistência à polarização linear foram maiores que os valores encontrados pela técnica de impedância, embora a relação com o aumento da temperatura tenha sido o mesmo (menores valores de  $R_p$  em temperaturas mais elevadas, o que indica menor resistência à corrosão nessa situação). Os autores atribuem esse comportamento ao fato da resistência à polarização linear ser uma técnica que utiliza corrente contínua, em que  $R_p$  representa a resistência global do sistema. Já na impedância, a utilização da corrente alternada, as resistências podem ser obtidas separadamente. A densidade de corrente anódica medida pela técnica de polarização potenciodinâmica aumentou com o aumento da temperatura, enquanto ocorreram pequenas mudanças na densidade de corrente catódica.

Wu *et al.* (2010) investigaram o desempenho frente à corrosão do aço Q235 em soluções sintéticas de solo com diferentes pH's. A composição química da solução utilizada como eletrólito está representada na Tabela 3.3. Os autores utilizaram ensaios de perda de massa e testes eletroquímicos, incluindo curvas de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. Os resultados de ambos os ensaios, indicaram que a resistência do material é maior em pH's mais elevados, em que a reação catódica predominante é a redução do oxigênio dissolvido, e o diagrama de Nyquist apresenta o componente difusivo de Warburg em baixas frequências, relacionado aos processos difusionais do oxigênio. No caso de soluções de pH's menores, entre 3 e 5,5, a reação catódica predominante é redução dos íons hidrogênios, e os gráficos de Nyquist dos ensaios de impedância eletroquímica apresentaram um arco indutivo em baixas frequências. Os autores atribuíram esse comportamento à dissolução anódica do ferro.

**Tabela 3.3** - Composição química da solução sintética de solo utilizada por Wu *et al.*; 2010.

<b>Composição</b>	<b>Porcentagem em Peso (%)</b>
NaCl	0,0921
CaCl <sub>2</sub>	0,0238
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0312
MgSO <sub>4</sub>	0,0455
NaHCO <sub>3</sub>	0,0292
KNO <sub>3</sub>	0,0413

Liu *et al.* (2010) estudaram o efeito da composição química de soluções sintéticas de solo contendo cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e ânions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{NO}_3^-$  na corrosão do aço carbono, utilizando técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As composições químicas das soluções utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.4. O aumento da agressividade dos íons foi classificado pelo aumento de densidade de corrente de troca na polarização potenciodinâmica. Esses resultados foram relacionados com os resultados de impedância onde menores valores para a impedância real em baixas frequências, indicam uma maior agressividade da solução. O trabalho indicou ainda pelos resultados de impedância, que os cátions são menos agressivos do que os ânions, o que se deve à habilidade do primeiro em precipitar na superfície do eletrodo de aço carbono, o que diminui a taxa de dissolução do material.

**Tabela 3.4** - Composições químicas das soluções sintéticas de solos utilizadas por Liu *et al.*; 2010.

Solução Sintética	Composição (mol/L)
1	0,01 NaCl
2	0,01 NaCl + 0,01 $\text{CaCl}_2$
3	0,01 NaCl + 0,01 $\text{MgCl}_2$
4	0,01 NaCl + 0,01 KCl
5	0,01 NaCl + 0,01 $\text{Na}_2\text{SO}_4$
6	0,01 NaCl + 0,01 $\text{NaHCO}_3$
7	0,01 NaCl + 0,01 $\text{NaNO}_3$

Pinheiro *et al.* (2010) utilizaram as técnicas de extrapolação das tangentes de Tafel e impedância eletroquímica na avaliação da corrosividade de solos próximos a regiões com torres de transmissão de energia elétrica da Amazônia. Os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas apresentaram boa correlação com o critério de classificação da corrosividade dos solos segundo Steinrath. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em amostras de aço carbono e os resultados de impedância mostraram a presença de um arco capacitivo na forma de um semicírculo distorcido que não toca o eixo real. Segundo os autores, esse comportamento pode indicar que o processo de corrosão é controlado por processos de transferência de carga e de massa, e que pode haver formação de um filme superficial, o que está de acordo com trabalhos anteriores (Pernice *et al.*, 1990; Oliveira, 2007). Foram estudados dez tipos de solos diferentes e os resultados encontrados, tanto na impedância

eletroquímica, quanto na polarização, indicaram valores de resistência à polarização semelhantes em todos os solos.

Noor (2011) também utilizaram extratos de solo, preparados a partir da mistura do solo em estudo com água destilada, e compararam as resistências à corrosão entre os materiais cobre, alumínio, ligas alumínio-cobre e o aço carbono, utilizando ensaios de perda de massa e técnicas eletroquímicas (espectroscopia de impedância e curvas polarização). O trabalho utilizou o critério da *American Water Works Association* (AWWA - C105) na avaliação da agressividade dos solos. Os resultados mostraram boa correlação entre esse critério de classificação da agressividade do solo utilizado e as taxas de corrosão obtidas, e apontaram boa consistência entre os dados obtidos por impedância e polarização no que se refere à resistência à corrosão dos materiais. Todos os materiais apresentaram comportamento similar nos ensaios de impedância, dois semicírculos capacitivos, um bem menor em altas frequências, e outro predominante em baixas frequências. Esse comportamento foi atribuído à ocorrência de duas reações distintas na superfície do metal.

Júnior (2011) avaliou a viabilidade na utilização de revestimentos a base de nióbio em estruturas de torres de transmissão de energia elétrica por meio da caracterização dos mesmos, incluindo análises microestruturais e ensaios eletroquímicos. O monitoramento do potencial de repouso (potencial de circuito aberto) visou conhecer o comportamento geral dos eletrodos de trabalho frente à corrosão e permitiu inferir sobre a resistividade do solo. Os ensaios foram feitos utilizando-se um arranjo simples de dois eletrodos, de trabalho e de referência, em seis tipos de solos saturados com água. Os resultados mostraram que quanto maior a diferença entre o potencial inicial e o potencial de estabilização, mais resistivo é o solo. Ensaios de determinação da resistividade dos solos e curvas de polarização anódicas e catódicas permitiram determinar a queda ôhmica, sendo que quanto maior a resistividade foi a queda ôhmica dos solos.

Lins *et al.* (2011) utilizaram técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência à polarização linear, extrapolação das tangentes de Tafel e potencial de circuito aberto para comparar a suscetibilidade à corrosão de dois tipos de aço (SAC 300 e API). Os eletrólitos em estudo foram solução sintética NS4 (Tabela 3.2) e extrato aquoso de um solo. Medidas de condutividade dos eletrólitos mostraram que a condutividade da solução sintética é muito maior do que do extrato aquoso. Desta forma, para os dois materiais analisados, os valores de potencial de corrosão foram menores (mais negativos) nesse meio. Por meio dos parâmetros de resistência à polarização obtidos pela polarização linear e corrente de corrosão obtida pelo método da inclinação das tangentes de Tafel, foi possível

classificar o aço API como mais resistente à corrosão. Os diagramas de Nyquist indicaram que existe diferença nos mecanismos de corrosão dos dois tipos de aço, considerando os dois eletrólitos, sendo que o aço API apresentou um arco capacitivo e uma reta característica da impedância de Warburg e o aço SAC 300 apresentou apenas um arco capacitivo que não toca o eixo real.

Barbalat *et al.* (2012) avaliaram a taxa de corrosão do aço carbono no solo, na ausência e presença de proteção catódica. Os ensaios foram realizados em caixas de solo nos solos *in natura* com 40% de umidade, e foram utilizados ensaios de voltametria cíclica e de perda de massa. Os resultados obtidos por ambas as técnicas apresentaram valores consistentes e dispersão de taxas de corrosão, o que foi atribuída à heterogeneidade do solo. Os solos analisados apresentaram resistividades de 20 e 100 $\Omega$ .m, e em ambos, a taxa de corrosão foi de 200 $\mu$ m/ano nos primeiros estágios, e de 100 $\mu$ m/ano depois de dois meses. Os autores realizaram também ensaios de impedância, mas os resultados encontrados não foram consistentes com os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa, o que fez com que os autores optassem por não apresentar os dados alcançados por essa técnica.

### **3.6. Utilização de Recobrimentos na Proteção Contra a Corrosão pelo Solo**

A especificação do sistema de proteção de uma estrutura metálica enterrada depende de aspectos econômicos, dos fatores relacionados às agressividades relativas e específicas do solo, do tipo e geometria da estrutura que está sendo utilizada e da vida útil prevista para a mesma (Serra, 2006).

Os principais métodos de proteção de estruturas enterradas são proteção catódica e utilização de recobrimentos (Allamila *et al.*, 2009). Segundo Heim e Schwenk (1997), a combinação entre os dois métodos apresenta desempenho ainda mais significativo por dois motivos. O primeiro é em razão da dificuldade em se produzir recobrimentos sem defeitos, o que faz com que a eficiência de proteção só seja conseguida com um método adicional. O segundo motivo é porque a aplicação de revestimentos aliados à proteção catódica diminui significativamente os custos do projeto, em virtude da diminuição drástica da fonte de corrente necessária para a proteção.

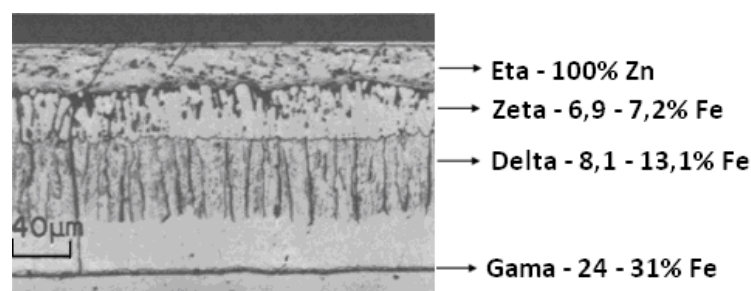
Basicamente, os revestimentos podem ser divididos em metálicos, orgânicos e inorgânicos. Entretanto, também podem ser classificados de acordo com o mecanismo de proteção oferecido, sendo esse podendo ser de três tipos: (i) por efeito de barreira; (ii) por efeito inibidor ou (iii) por efeito galvânico (Sorensen *et al.*, 2009).

Os revestimentos de zinco são largamente empregados na proteção de estruturas de aço enterradas, sendo as fundações de torres de transmissão de energia elétrica e postes de iluminação ou distribuição de energia as mais comuns. A durabilidade e o desempenho frente à corrosão de um revestimento estão diretamente relacionados a fatores como tipo e pré-tratamento do substrato, adesão, espessura do revestimento entre outros (Sorensen *et al.*, 2009).

Os revestimentos de zinco empregados nessas estruturas são, na maioria dos casos, obtidos pelo processo de galvanização a quente (Serra, 2006), e oferecem proteção contra a corrosão ao aço, devido a dois fatores. O primeiro está relacionado ao efeito de barreira, já que o revestimento impede o contato do aço com o oxigênio e a umidade atmosférica. E o segundo se deve ao fato do zinco ser anódico em relação ao aço, o que faz com que o ferro de comporte como um catodo (Leonad, 2003; Asgari *et al.*, 2007).

Na galvanização a quente, um revestimento de zinco é formado na superfície do aço por imersão em um banho de zinco fundido. Nesse tipo de processo, o revestimento é constituído de várias camadas intermetálicas Zn-Fe, sendo a camada superficial, a mais pura em zinco (Mackowiak e Short, 1979; Zhang, 2005). Portanto, o revestimento resultante desse processo é heterogêneo no que se refere à sua composição ao longo na secção transversal, e também no diz respeito à sua espessura, ao longo da estrutura de aço.

Como pode ser observado na Figura 3.9, a camada superficial, é constituída da fase *Eta*, que é a camada mais espessa e mais pura em zinco. A partir da metade do revestimento, pode ser observada uma diminuição gradativa do percentual de zinco, e aumento do percentual de ferro, nas fases *Zeta*, *Delta* e *Gama*.



**Figura 3.9** – Micrografia e composição da secção transversal de um aço galvanizado a quente. Fonte: Graham *et al.*, 1980.

A estrutura e aparência do aço galvanizado a quente são influenciadas pelos elementos de liga que são adicionados no banho. Os banhos de zinco utilizados industrialmente possuem geralmente 0,15 a 0,25% em peso de Al, e até 0,2% em peso de Pb. O alumínio tem a função de impedir a formação de camadas intermetálicas Zn-Fe, pela formação de uma fina camada Fe-Al (Strutzenberger e Faderl, 1997). O chumbo, por sua vez, é utilizado para diminuir a fluidez e a tensão superficial do banho. Segundo Seré *et al.* (1999) e Asgari *et al.* (2007), o chumbo, quando utilizado em pequenas quantidades, melhora a uniformidade e a adesão, mas também pode levar a um crescimento excessivo dos cristais de zinco, e à solidificação tipo dendrítica, sob a forma de escamas, que parecem crescer a partir de um núcleo com uma segregação de soluto, dando origem a duas estruturas comuns, estrela de seis pontas e “*snowflake*”. O Pb não tem influência significativa sobre a espessura, a qualidade, a ductilidade e a resistência à corrosão do aço galvanizado (Mackowiak e Short, 1979).

O mecanismo de corrosão do aço galvanizado em solos com elevada concentração de oxigênio é muito semelhante ao mecanismo de corrosão desse mesmo material exposto à atmosfera. A taxa de corrosão depende da habilidade do recobrimento em desenvolver camadas protetoras de óxidos/hidróxidos, que impedem o acesso do oxigênio ao recobrimento, diminuindo a taxa de corrosão (Zhang, 2005). Além disso, a proteção conferida ao metal pelo zinco em estruturas metálicas em contato com o solo, tem dependência direta com a espessura da camada desse recobrimento. Segundo Serra (2006), O *National Institute of Standards and Technology* (NIST), recomenda espessuras da camada de zinco de 85µm em solos inorgânicos oxidantes e de 125µm em solos inorgânicos redutores.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

A metodologia desse trabalho pode ser dividida basicamente em três etapas:

- (i) A primeira consistiu na caracterização do aço galvanizado, dos dois solos em estudo e dos dois extratos aquosos dos solos utilizados nos ensaios eletroquímicos.
- (ii) Na segunda etapa, as técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), resistência à polarização linear (RPL) e extrapolação das tangentes de Tafel foram aplicadas visando o estudo do desempenho frente à corrosão do aço galvanizado nos dois solos em estudo, e os resultados foram comparados entre os dois meios correlacionados com os resultados obtidos na etapa anterior.
- (iii) A terceira e última etapa, consistiu no monitoramento do comportamento frente à corrosão do mesmo material nos dois extratos de solo, por EIE.

### 4.1. Caracterização do Aço Galvanizado

As amostras de aço galvanizado utilizadas nesse trabalho foram fornecidas pela CEMIG, sendo de fabricação da empresa DAMP ELETRIC. Conforme informação do fabricante, o substrato do material fornecido é o aço ASTM A572 G50, um aço com baixo teor de carbono, alta resistência mecânica e baixa liga, que apresenta limite de escoamento mínimo de 345MPa. A composição química desse tipo de aço é C<0,23%; Mn<1,35%; P<0,04%; S<0,05%; Si 0,15 – 0,40% (ASTM A572/572M, 2007).

As técnicas utilizadas na caracterização do material em estudo (aço galvanizado) foram: microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

#### 4.1.1. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Os perfis de aço galvanizado foram caracterizados utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL modelo JSM 6360. O sistema EDAX de energia dispersiva de raios X foi utilizado na caracterização química qualitativa da composição do material, sendo as medidas realizadas com 20kV de potência.



As caracterizações foram feitas na superfície e na secção transversal do material. Na primeira, os perfis foram avaliados da forma com que foram recebidos, submetidos apenas a procedimentos de corte. Na caracterização da secção transversal, um perfil de aço galvanizado foi embutido a frio e posteriormente tratado com lixas de granulometria 240, 320, 400, 600, 800, 1000 e 1500 mesh e polidos em panos de 1 e 3µm em suspensão de diamante.

Os produtos de corrosão também foram caracterizados por MEV. As amostras ensaiadas foram analisadas em vários pontos por EDS, sendo as medidas realizadas com 10kV de potência.

#### *4.1.2. Difração de Raios X (DRX)*

Os perfis de aço galvanizado e as amostras ensaiadas com produto de corrosão foram caracterizados por difração de raios X em um difratômetro Philips-PANalytical modelo EMPYREAN, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e monocromador. Os dados foram coletados com uma resolução angular de  $0,02^\circ$ . O método de análise se baseou na comparação dos valores das distâncias interplanares dos picos nos difratogramas das amostras referência, por meio de um padrão branco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD (International Centre for Diffraction Data) e do software X'Pert HighScore versão 2011.

### **4.2. Caracterização dos Solos**

Os dois solos estudados foram os selecionados pela CEMIG sendo coletados pela empresa em duas regiões próximas de torres de transmissão de energia elétrica: Jaguará – São Simão/MG e Neves – Três Marias/MG. A profundidade da coleta de ambos os solos foi de 1,5m da superfície. Neste trabalho, os solos foram caracterizados quanto à textura e à agressividade, e todas as caracterizações foram realizadas em laboratórios terceirizados, ou seja, não foram conduzidas em campo.

#### *4.2.1. Caracterização da Textura dos Solos*

Os solos em estudo foram classificados quanto a sua textura em porcentagens de areia, silte e argila. A textura foi definida de acordo com o método gráfico ilustrado na Figura 3.2.

As análises foram realizadas no Departamento de Análise de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV). De acordo com a descrição fornecida, o método utilizado na análise granulométrica foi feito segundo o procedimento descrito por Ruiz, 2005, que consiste de uma adaptação dos manuais editados pela Embrapa, 1979 e Embrapa, 1997. O método baseia-se, resumidamente, em três etapas, (i) remoção de agentes cimentantes e flocculantes; (ii) dispersão da amostra de solo e (iii) quantificação das frações do mesmo. Na última etapa, o peneiramento separa as frações areia grossa e fina e a sedimentação é utilizada na separação das frações silte e argila.

#### 4.2.2. Caracterização dos Solos quanto à Agressividade

A classificação quanto à agressividade foi feita pelo critério de Steinrath (*apud* Trabanelli, *et al.*, 1972), em que são atribuídos índices parciais para cada um dos parâmetros físico-químicos: pH, umidade, resistividade, potencial redox, concentração de íons sulfato, sulfeto e cloreto, que, segundo o autor, influenciam na corrosividade do solo. Também foram realizadas medidas de resistividade em função da umidade e da capacidade máxima de retenção de água. As determinações desses parâmetros foram terceirizadas e realizadas pelo laboratório MINIMAX. Os métodos utilizados por esse laboratório na determinação de cada parâmetro estão apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Métodos utilizados pela empresa MINIMAX na caracterização dos parâmetros que influenciam na agressividade dos solos.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>
Resistividade	Stratful, R.F. Corrosion v.17, n.10, 1961.
Potencial Redox	Potenciometria (vs eletrodo Cu/CuSO <sub>4</sub> )
pH	Potenciometria
Umidade	Gravimetria
Sulfato	Turbidimetria
Sulfeto	Turbidimetria
Cloreto	Método de Mohr
Capacidade de Retenção de Água	Coluna de Percolação

Na Tabela 4.2 estão apresentados os parâmetros utilizados pelo critério de Steinrath *apud* Trabanelli *et al.*, 1972) e seus respectivos índices parciais. A Tabela 4.3 permite a classificação da corrosividade do solo por meio da soma dos valores obtidos para cada parâmetro.

**Tabela 4.2** - Parâmetros de avaliação da corrosividade do solo segundo Steinrath. Fonte: Trabanelli *et al.*, 1972.

<b>Parâmetros do solo</b>	<b>Índice parcial</b>	<b>Parâmetros do solo</b>	<b>Índice parcial</b>
<b>Resistividade (ohm.cm)</b>		<b>Cloreto (mg/kg)</b>	
>12000	0	<100	0
12000 a 5000	-2	100 a 1000	-1
5000 a 2000	-1	>1000	-4
<2000	-4		
<b>Potencial redox (mV/NHE)</b>		<b>Sulfeto (mg/kg)</b>	
>400	2	Ausente	0
400 a 200	0	<0,5	-2
200 a 0	-2	>0,5	-4
0	-4		
<b>pH</b>		<b>Sulfato (mg/kg)</b>	
>5	0	<200	0
<5	-1	200 a 300	-1
		>300	-2
<b>Umidade (%)</b>			
<20	0		
>20	-1		

**Tabela 4.3** – Classificação da agressividade dos solos de acordo com o índice total calculado a partir da Tabela 4.2. Fonte: TrabANELLI *et al.*, 1972.

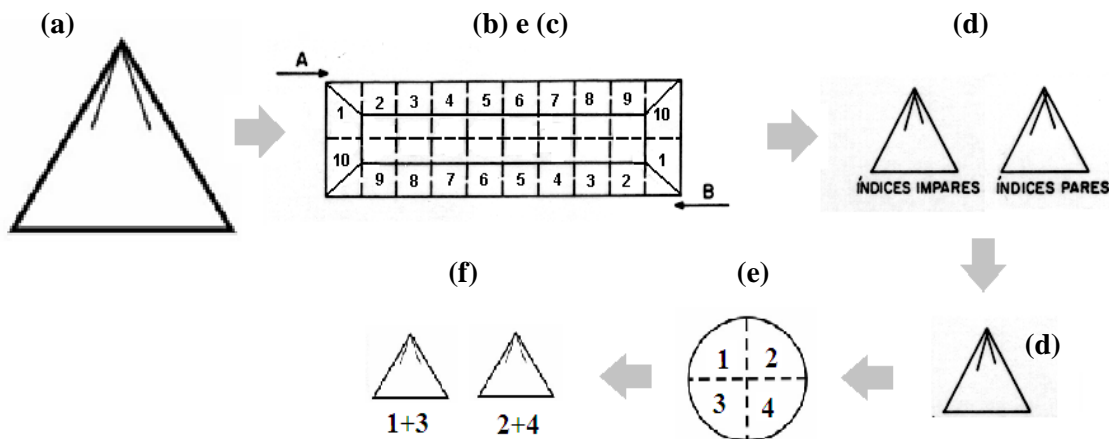
<b>Classificação do solo</b>	<b>Índice total de agressividade</b>
Sem agressividade	>0
Pouca agressividade	-1 a -8
Média agressividade	-8 a -10
Alta agressividade	<-10

### **4.3. Preparação e Caracterização dos Extratos de Solo**

#### *4.3.1. Amostragem dos Solos*

Essa etapa teve como objetivo a obtenção de uma quantidade de solo, para a preparação do extrato, que fosse representativa de uma amostra coletada em campo. O procedimento foi realizado de acordo com o manual de amostragem do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral – Góes *et al.*, 2004), utilizado em procedimentos internos do CETEC-MG, no Setor de Tecnologia Mineral, para a amostragem de minérios. A Figura 4.1 mostra esquematicamente a etapa de amostragem descrita a seguir.

- a) Montar uma pilha cônica com todo o solo coletado. Durante a própria preparação da pilha obtém-se uma homogeneização adequada;
- b) Formar uma pilha longitudinal distribuindo o solo manualmente e com velocidade constante;
- c) Dividir a pilha longitudinal em 10 partes enumerando-as como indicado na Figura 4.1.
- d) Separar as partes pares das ímpares, obtendo-se duas pilhas cônicas. Escolher uma das pilhas.
- e) Dividir a pilha em quatro partes enumerando-as novamente;
- f) Separar as partes pares das ímpares obtendo-se novamente 2 pilhas cônicas;
- g) Repetir a etapa de quarteamento (itens e e f) até a obtenção da massa aproximada que se deseja de solo (aproximadamente 500g).



**Figura 4.1** – Ilustração da amostragem de solo para a preparação do extrato. Fonte: Góes *et al.* - CETEM, 2004 - adaptado.

#### 4.3.2. Preparação dos Extratos Aquosos de Solo

A preparação do extrato aquoso de solo foi realizada de acordo com os procedimentos seguidos pelo Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL (*apud* Serra, 2006), descrito a seguir.

a) Espalhar, em uma bandeja, aproximadamente 500g de solo na condição recebida e já amostrada. Deixar secar ao ar durante 48 horas;

b) Após esse período, determinar a umidade residual de acordo com o seguinte procedimento:

- b.1) Em uma placa de petri, pesar 10g de solo ( $P_u$ );
- b.2) Deixar secar na estufa, durante 2 horas, a 105°C;
- b.3) Depois desse período, deixar esfriar em um dessecador e pesar novamente;
- b.4) Repetir a operação de secagem na estufa a 105°C durante mais 1 hora;
- b.5) Deixar novamente esfriar em um dessecador e pesar;
- b.6) Repetir a etapa anterior (item b.4 – b.5) até que se obtenha peso constante ( $P_s$ );
- b.7) Calcular a umidade residual da amostra de acordo com a Equação 4.1:

$$W_g = \frac{P_u - P_s}{P_u} \times 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde,  $W_g$  é o teor de água na amostra úmida, em percentagem em peso;  $P_u$  é o peso da

amostra úmida obtido no item a; e  $P_s$  é o peso da amostra depois de seca obtida no item b.6.

c) O próximo passo é eliminar os grãos de dureza mais elevada utilizando uma peça de aço e uma peneira com abertura de 2,5mm. Retirar ainda, com o auxílio de uma pinça, eventuais pedaços de folhas, raízes e gravetos.

d) Transferir para um béquer de 2L uma quantidade de solo equivalente a 200g de solo seco, ou seja, deve ser levado em conta o cálculo da umidade residual descrita no item b;

e) Acrescentar 1L de água purificada por osmose reversa no béquer;

f) Utilizando um bastão de vidro, homogeneizar a mistura de 30 em 30 minutos durante um período de 6 a 8 horas;

g) Tampar o béquer com filme de PVC e deixar a mistura repousar durante 48 horas;

h) Filtrar a mistura a vácuo utilizando membrana 150mm;

#### 4.3.3. *Caracterização dos Extratos de Solo*

A caracterização dos extratos de solo foi feita pela análise da sua composição química, e por medidas de condutividade e pH realizadas em um condutivímetro/pHmetro da marca HACH®. Os ânions  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $NO_3^-$  e  $NO_2^-$  foram determinados por cromatografia iônica no Setor de Tecnologia Ambiental (SAM) da Fundação Cento Tecnológico de Minas Gerais CETEC, e os metais Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn, Al, Cu, Pb e Cr, foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP – OES), no Setor de Tecnologia Química (STQ) também do CETEC.

#### 4.4. **Ensaio Eletroquímico**

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no potenciostato/galvanostato da AUTOLAB PGSTAT 302N, em uma célula convencional de três eletrodos. Os perfis de aço galvanizado, com 3mm de espessura, foram cortados em dimensões de 1,5x1,5cm e cobertos com cera de abelha artificial da marca Fluka como recebidos, de forma que apenas uma área de  $1cm^2$  ficou exposta para os ensaios. Essas amostras foram utilizadas como eletrodo de trabalho em todos os experimentos, sendo suas superfícies limpas em ultrassom com álcool

etílico e secas com ar comprimido, antes dos ensaios eletroquímicos. Como contra eletrodo foi utilizado um fio de platina e como eletrodos de referência, foram utilizados eletrodo de calomelano ou fio de platina espiral, com objetivo de se inferir sobre o efeito da contaminação dos extratos de solo com a solução do capilar de Luggin ( $\text{NaNO}_3$ ).

A primeira etapa de todos os ensaios consistiu na determinação do potencial de estabilização (potencial de circuito aberto – PCA) do aço galvanizado em contato com os extratos de solo, durante 7200 segundos (tempo estipulado por estudos prévios). Esse ensaio, também chamado de cronopotenciometria, baseou-se em medir a variação do potencial desse material em relação ao eletrodo de referência sem que o mesmo fosse submetido a qualquer tipo de potencial ou perturbação externa.

#### 4.4.1. *Ensaios de EIE, RPL e Extrapolação das Tangentes de Tafel*

Nessa etapa do trabalho foram aplicadas as três técnicas eletroquímicas, impedância eletroquímica, polarização linear e extrapolação das tangentes de Tafel, para avaliar o comportamento frente à corrosão do aço galvanizado nos extratos de solos. Os ensaios foram realizados com dois tipos de eletrodo de referência, (i) eletrodo de calomelano saturado imerso em capilar de Luggin com solução de  $\text{NaNO}_3$  3% e ágar-ágar preparado também com  $\text{NaNO}_3$  3%; e (ii) fio de platina. Os parâmetros pH e condutividade foram monitorados antes e depois dos ensaios em um condutivímetro/pHmetro/medidor de oxigênio dissolvido da marca HACH®.

As medidas de impedância foram feitas na faixa de frequência de  $10^4$  a  $10^{-2}$  Hz, sendo aplicados potenciais com amplitude de  $\pm 10\text{mV}$  do potencial de circuito aberto (PCA). Os resultados obtidos foram avaliados a partir dos diagramas de Nyquist e Bode sendo ajustados no programa *ZSimpWin* 3.21 a um circuito elétrico equivalente, que forneceu parâmetros eletroquímicos tais como, resistência ôhmica ou resistência da solução (R1), resistência à transferência de carga (R2), capacitância da dupla camada (C) e indutância (L), que permitem inferir sobre o comportamento do aço galvanizado no extrato de solo. A qualidade do ajuste foi analisada pelo valor de Qui-quadrado ( $\chi^2$ ), que avalia a proximidade entre os valores medidos e calculados.

Nos ensaios de resistência à polarização linear, foram aplicados potenciais na faixa de  $-10\text{mV}$  a  $+10\text{mV}$  do valor do PCA, com velocidade de varredura de  $0,1667\text{mV/s}$ . Os

resultados dessa etapa foram avaliados pela reta adquirida *i versus E*, sendo *i*, a corrente medida e *E*, o potencial aplicado. A resistência à polarização ( $R_p$ ) do aço galvanizado foi obtida pela inclinação da reta, e esse valor foi relacionado com a resistência à corrosão do material.

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica, foram aplicados potenciais na faixa de -250mV a +250mV do valor do PCA com velocidade de varredura de 0,1667mV/s. Os resultados foram avaliados pela construção de um gráfico *Log i versus E*. Os parâmetros estudados por essa técnica foram: densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), obtidos pelo método de extrapolação das tangentes de Tafel, realizado no software do equipamento (NOVA 1.8).

#### 4.4.2. *Monitoramento da Corrosão por EIE*

Nessa etapa, a evolução do comportamento das curvas de impedância do aço galvanizado na solução de solo foi estudada de forma temporal, para relacionar o comportamento desse material em função dos mecanismos associados aos processos de corrosão nos dois extratos de solo em estudo. As curvas de impedância foram obtidas semanalmente e repetidas em duas amostras semelhantes. Mudanças no pH, na condutividade e na concentração de oxigênio dissolvido dos extratos de solo, também foram acompanhadas utilizando-se um condutivímetro/pHmetro/medidor de oxigênio dissolvido da marca HACH®. Esses mesmos parâmetros também foram monitorados em extratos aquosos não ensaiados e sem contato com as amostras de aço galvanizado, visando controlar mudanças no mesmo que não fossem inerentes ao processo corrosivo.

Os parâmetros utilizados na impedância foram os mesmos da etapa anterior, faixa de frequência de  $10^4$  a  $10^{-2}$ Hz, e amplitudes de perturbação de  $\pm 10$ mV. Os circuitos equivalentes foram propostos de acordo com os diagramas de Nyquist e Bode obtidos em cada etapa do processo corrosivo, e ajustados no programa *ZSimpWin 3.21*. Os parâmetros resistência do eletrólito ( $R_1$ ), capacitância da dupla camada ( $C$ ), resistência à transferência de carga ( $R_2$ ), indutância ( $L$ ), e impedância de Warburg ( $W$ ), obtidos pelo ajuste, foram analisados e permitiram monitorar o desempenho do aço galvanizado nos extratos dos solos. A qualidade do ajuste foi analisada pelo valor de Qui-quadrado ( $\chi^2$ ).

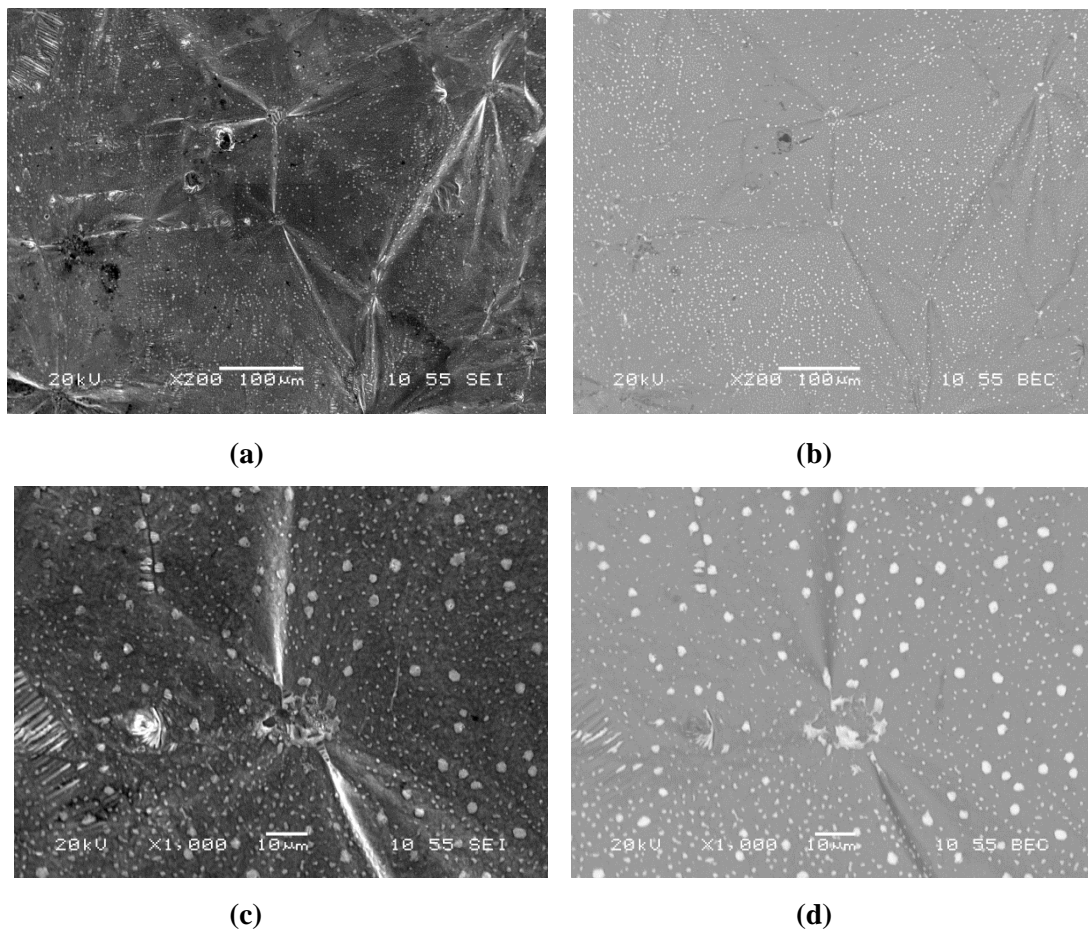


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização do Aço Galvanizado

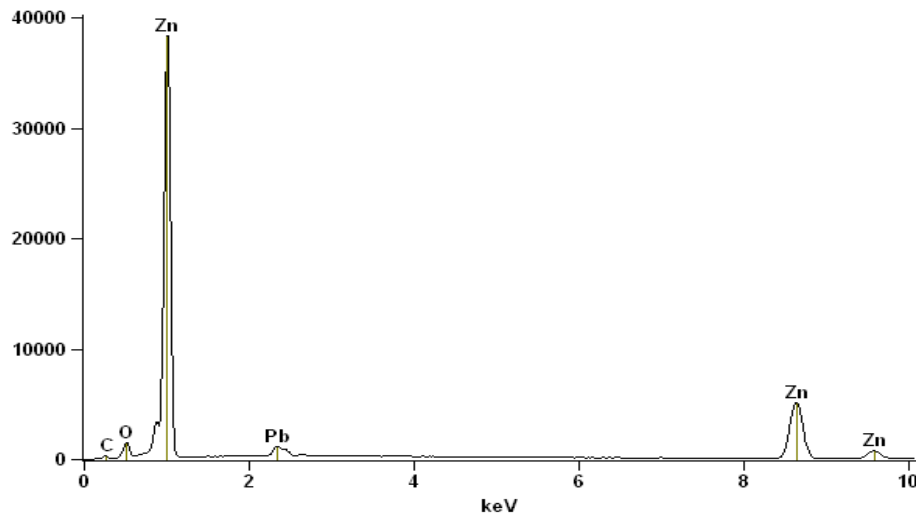
#### 5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 5.1 estão apresentadas imagens da superfície de uma amostra de aço galvanizado a quente, como recebida. Como pode ser observado pela morfologia apresentada, no processo de solidificação são formadas estruturas na forma de estrela a partir da segregação de pontos brancos. Esses pontos foram posteriormente identificados como chumbo. Como já elucidado em seções anteriores (3.6), o Pb é adicionado no banho de Zn com o objetivo principal de diminuir a fluidez e a tensão superficial do mesmo (Seré *et al.*, 1999; Asgari *et al.*, 2007).



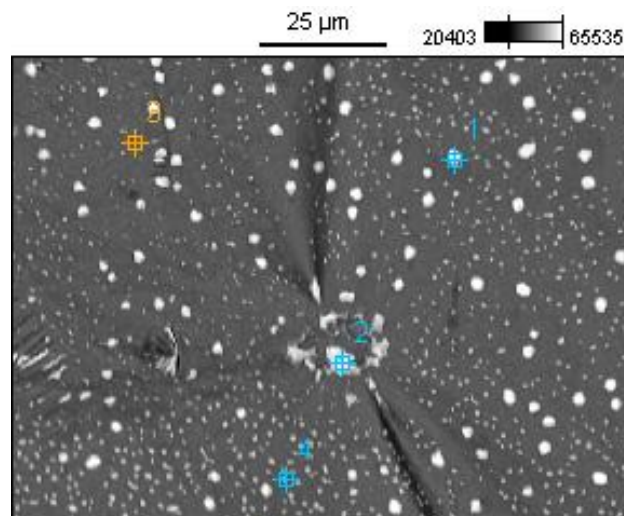
**Figura 5.1** – Micrografia eletrônica de varredura da superfície do perfil de aço galvanizado como recebido. (a) e (c) Imagens de elétrons retroespalhados (b) e (d) Imagens de elétrons secundários.

A Figura 5.2 mostra a varredura de uma área representativa do perfil obtida pelo detector de energia dispersiva de raios X (EDS), onde foram encontrados predominantemente o elemento zinco (99%), e chumbo (0,4%), carbono (0,1%) e oxigênio (0,5%) em menores proporções.



**Figura 5.2** - Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) de uma amostra de aço galvanizado.

A presença do chumbo, em grandes quantidades, indicada nas micrografias por pontos brancos, foi confirmada nas análises pontuais da superfície, como mostrado na Figura 5.3. Os espectros de EDS dos quatro pontos analisados forneceram as composições qualitativas indicadas na Tabela 5.1.

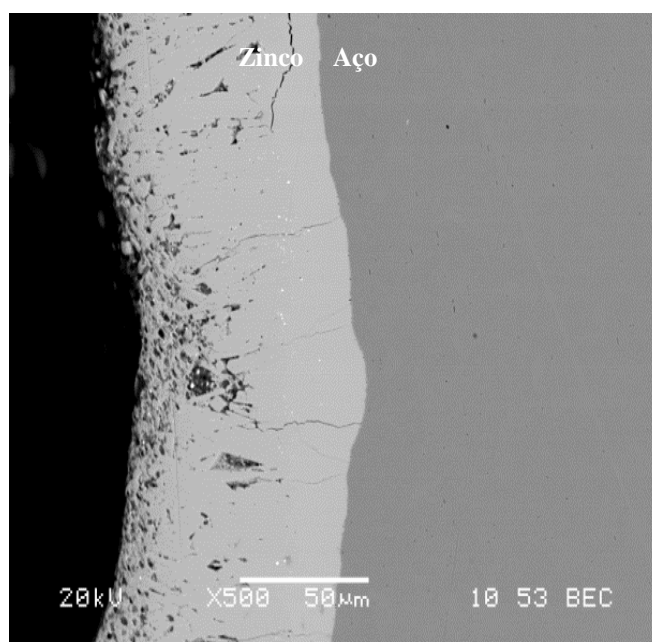


**Figura 5.3** - Pontos analisados da superfície de um perfil do aço galvanizado como recebido. Imagem de elétrons retroespalhados.

**Tabela 5.1** – Pontos analisados (Figura 5.3) por EDS da superfície de um perfil do aço galvanizado.

Ponto analisado	Elemento (%)			
	C	O	Zn	Pb
1	3	4	14	79
2	2	9	79	10
3	-	1	99	-
4	-	5	84	11

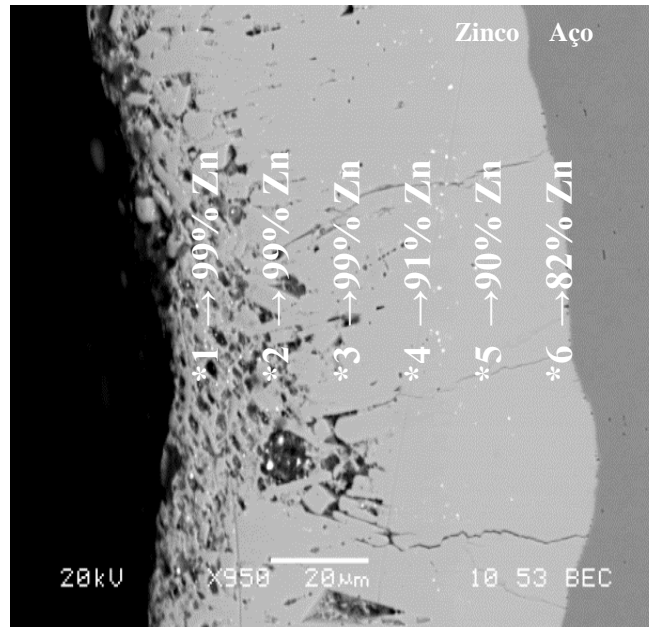
Na Figura 5.4 está ilustrada uma imagem obtida da secção transversal de um perfil de aço galvanizado. Pode ser observada claramente a heterogeneidade do recobrimento no que se refere à espessura da camada de zinco, que apresenta variações entre aproximadamente 70 e 90 $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.4** – Perfil de aço galvanizado na condição recebida. Imagem de elétrons retroespalhados.

Na Figura 5.5 está apresentada a imagem de um perfil de aço galvanizado, onde foram realizadas análises em 6 pontos ao longo da secção transversal. As análises qualitativas, obtidas pelo detector de energia dispersiva de raios X (EDS), mostraram que o recobrimento de zinco, além de ser heterogêneo no que se refere à sua espessura, também é heterogêneo no que diz respeito à distribuição de fases Fe-Zn, já que foi encontrada uma diminuição gradativa do percentual de Zn a partir da sua metade, na direção de aproximação do substrato (aço carbono). Essa heterogeneidade é característica do aço galvanizado à quente, como já elucidado em seções anteriores (3.6). Os três primeiros pontos, com 99% de Zn, indicam a

presença da fase Eta. O quarto e o quinto pontos, por sua vez, indicam a presença da fase delta, com 91% e 90%. Por fim, o sexto e último ponto sugere a presença da fase gama, com 82% de Zn (Graham *et al.*, 1980).



**Figura 5.5** - Variação da concentração de zinco ao longo da secção transversal do aço galvanizado em estudo. Imagem de elétrons retroespalhados.

### 5.1.2. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma obtido de um perfil de aço galvanizado como recebido está apresentado na Figura 5.6. A constituição química obtida foi condizente com a obtida por EDS, e foram encontrados apenas os metais zinco e chumbo. Os picos referentes ao zinco indicam a presença do metal com simetria hexagonal.

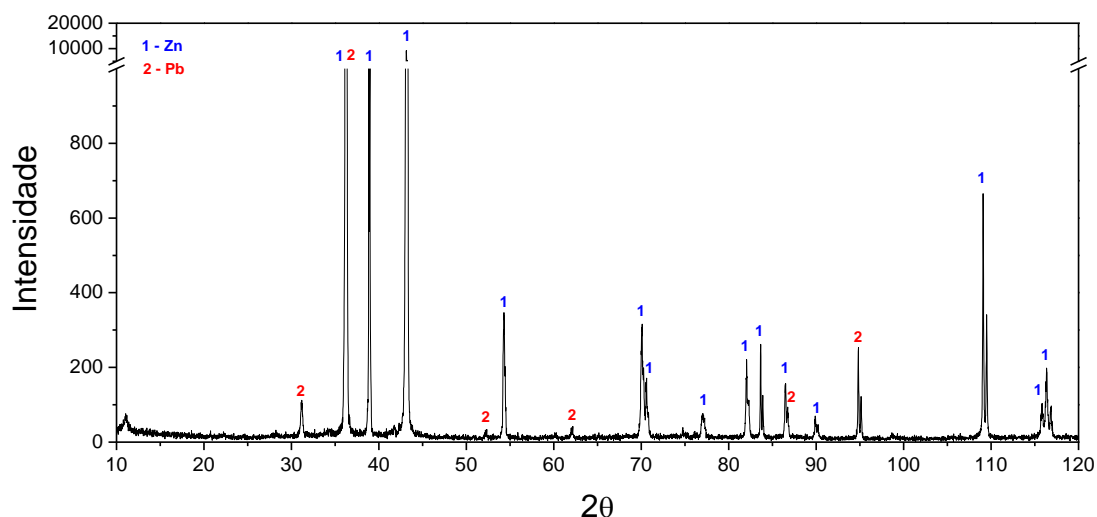


Figura 5.6 – Difratoograma obtido de um perfil de aço galvanizado como recebido.

## 5.2. Caracterização dos Solos

### 5.2.1. Caracterização da Textura dos Solos

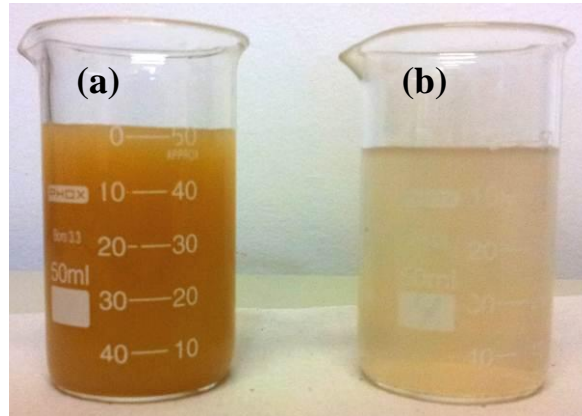
A Tabela 5.2 apresenta a classificação dos dois solos quanto à textura, de acordo com a porcentagem de partículas presentes. O solo Jaguará – São Simão foi classificado como Areia Franca, e o solo Neves – Três Marias como Areia.

Tabela 5.2 - Classificação dos dois solos em estudo, quanto à classe textural.

Solo	Porcentagem de Partículas (%)				Classificação
	Areia grossa	Areia Fina	Silte	Argila	
Jaguará - São Simão	16	74	1	9	Areia Franca
Neves - Três Marias	22	63	4	11	Areia

Pode-se inferir, portanto, que o solo Jaguará – São Simão possui uma maior quantidade de partículas finas (areia fina, silte e argila), ou seja, com diâmetro menor (Serra, 2006). Essa característica influencia no aspecto dos extratos de solo preparados para os ensaios eletroquímicos. Como a membrana utilizada na filtração dos extratos foi de

porosidade relativamente elevada (150mm), essas partículas finas não são filtradas, permanecendo em suspensão (Figura 5.7).



**Figura 5.7** - Aspecto dos extratos dos solos obtidos a partir dos solos (a) Jaguará – São Simão e (b) Neves – Três Marias.

É válido ressaltar que se optou por não submeter os extratos de solo a nenhum tipo de processo de coagulação ou digestão, para a eliminação dessas partículas, visto que esses processos requerem a adição de substâncias que provocariam mudanças na composição química e no pH dos extratos. Membranas com porosidade menores poderiam ser utilizadas na etapa de filtração, porém devido ao elevado volume de extrato utilizado nos ensaios, e à elevada quantidade de partículas finas presentes no mesmo, esse procedimento se tornaria muito demorado e inviável.

### 5.2.2. *Caracterização dos Solos quanto à Agressividade*

Na Tabela 5.3 estão apresentados os valores encontrados dos parâmetros que definem a agressividade do solo segundo o critério estabelecido por Steinrath (*apud* Trabanelli *et al.*, 1974), e na Tabela 5.4 o índice global, a partir do qual pôde ser determinado o nível de agressividade dos solos. Os resultados mostram, a partir do critério adotado, que os dois solos não apresentam agressividade.

**Tabela 5.3** - Parâmetros obtidos para a classificação da agressividade dos solos segundo Steinrath (*apud* Trabanelli, *et al.*, 1972).

Parâmetro	Jaguara – São Simão	Índices Parciais	Neves – Três Marias	Índices Parciais
Resistividade / kΩ.cm	27	0	80	0
pH	6,5	0	5,1	0
Potencial redox /mV vs ENH	654	+2	656	+2
Umidade / %	1,6	0	0,9	0
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) / mg/kg	ND	0	ND	0
Sulfeto (S <sup>2-</sup> ) / mg/kg	ND	0	ND	0
Cloreto (Cl <sup>-</sup> ) / mg/kg	22	0	33	0

**Tabela 5.4** - Agressividade dos solos Jaguara – São Simão e Neves – Três Marias segundo Steinrath (*apud* Trabanelli *et al.*, 1972).

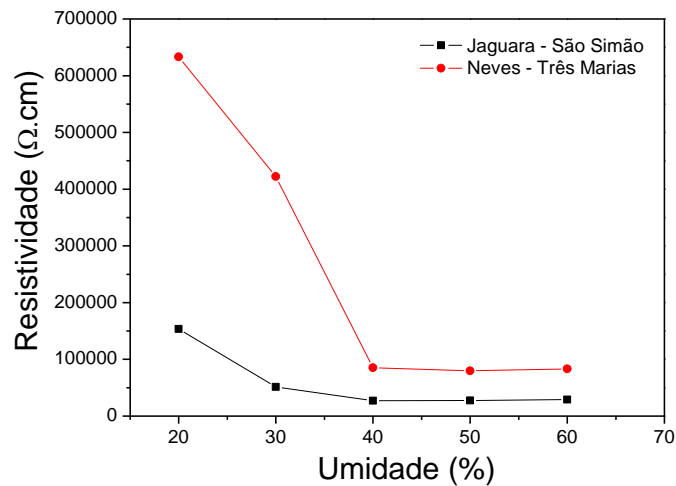
Solo	Índice Total	Classificação da Agressividade
Jaguara – São Simão	+2	Sem Agressividade
Neves – Três Marias	+2	Sem Agressividade

Os dois solos são semelhantes na maioria dos parâmetros que determinam sua agressividade, sendo que a resistividade e o pH foram os parâmetros mais divergentes. Embora o pH encontrado para o solo Neves – Três Marias seja menor, o que indica que o solo é mais ácido em relação ao solo Jaguara – São Simão, esse parâmetro não influencia na classificação da agressividade dos dois solos, que foram caracterizados como não agressivos. O mesmo aconteceu para a resistividade encontrada para o solo Neves – Três Marias, que foi maior do que para o Jaguara – São Simão, mas as duas resistividades não foram suficientemente elevadas para atribuir ao solo um nível mais alto de agressividade.

Os solos também foram caracterizados quanto à capacidade máxima de retenção de água. O solo Jaguara – São Simão apresentou uma capacidade máxima de retenção de 31,8%, e o solo Neves – Três Marias, de 27,6%. Esses resultados estão condizentes com os resultados obtidos na caracterização da textura dos solos. Era de se esperar que o solo Jaguara – São Simão apresentasse uma maior capacidade de retenção de água do que o solo Neves – Três Marias, já que o primeiro possui uma maior quantidade de partículas finas (Tabela 5.2), e é mais compacto. Ao contrário, solos com partículas maiores como o Neves – Três Marias (Tabela 5.2), que são menos compactos, geralmente apresentam uma menor capacidade de retenção de água, assim como mostram os resultados.

Foram realizadas ainda medidas de resistividade em função de diferentes níveis de umidade. Os resultados estão apresentados na Figura 5.8 e confirmam os resultados anteriores (Tabela 5.3), indicando uma resistividade muito maior do solo Neves – Três Marias quando

comparado com o solo Jaguará – São Simão, considerando-se os mesmos níveis de baixa umidade nos dois solos. Entretanto, em níveis elevados de umidade, a diferença expressiva de resistividade entre os dois solos diminuiu o que sugere que em condições de umidade extremamente elevadas, como nos extratos de solo, as resistividades também devem ser mais próximas.



**Figura 5.8** - Relação entre resistência e umidade para os solos Jaguará - São Simão e Neves - Três Marias.

### 5.2.3. Caracterização dos Extratos de Solo

Os valores do pH e da condutividade dos extratos estão apresentados na Tabela 5.5. Os resultados mostram que os pH's dos dois extratos são neutros, o que se deve, provavelmente, à diluição dos solos durante a preparação dos extratos, o que faz com que o pH da água seja predominante. A condutividade do extrato do solo Jaguará – São Simão apresentou-se maior do que a do extrato do solo Neves – Três Marias, o que está condizente com as medidas de resistividade dos solos (Tabela 5.3), que apresentou valor maior para o solo Neves – Três Marias. Confirmando os resultados apresentados na Figura 5.8, e como já discutido anteriormente, embora as resistividades nos extratos de solo apresentem diferença, a mesma não é expressiva. A composição química dos extratos de solo está apresentada na Tabela 5.6.



**Tabela 5.5** - Parâmetros pH e Condutividade medidos nos extratos de solo Jaguará – São Simão e Neves – Três Marias

<b>Parâmetro</b>	<b>Jaguará – São Simão</b>	<b>Neves – Três Marias</b>
pH	7,0±0,5	7,0±0,5
Condutividade (µS/cm)	75±7,0	140±5,0

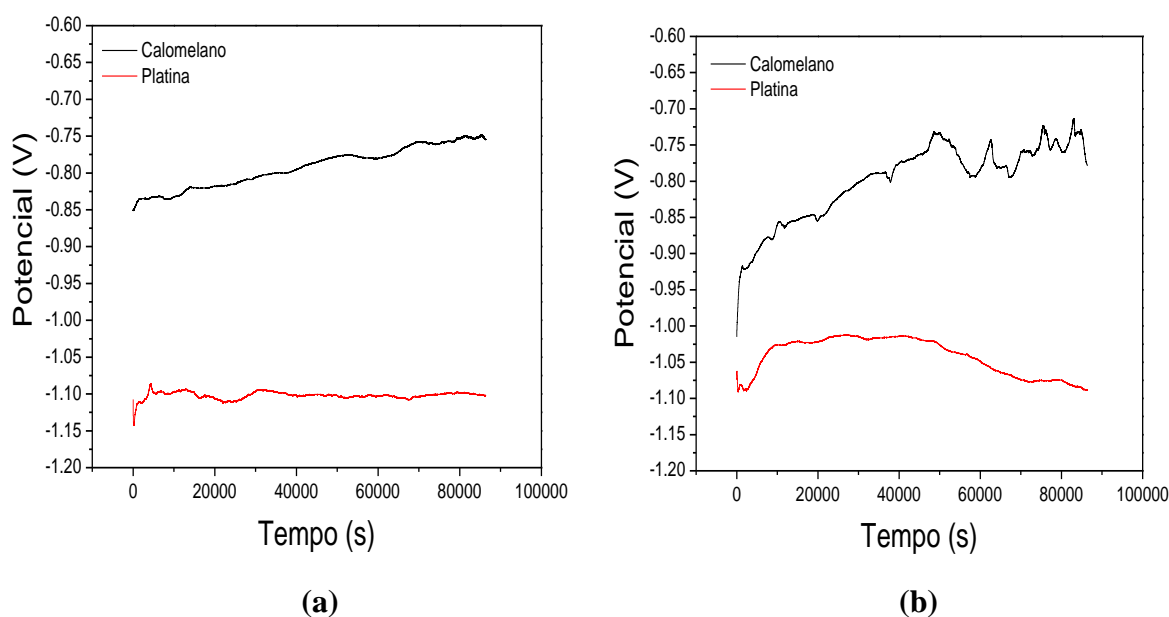
**Tabela 5.6** - Composição química dos extratos de solo Jaguará – São Simão e Neves – Três Marias.

<b>Ânion/Elemento</b>	<b>Jaguará – São Simão (mg/L)</b>	<b>Neves – Três Marias (mg/L)</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,79	0,29
S <sup>2-</sup>	0,02	0,09
Cl <sup>-</sup>	0,29	0,32
F <sup>-</sup>	0,15	0,05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,23	0,19
NO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	<0,05	<0,05
Mg	0,83	0,01
Ca	0,59	0,13
Na	0,36	0,16
K	1,58	0,29
Fe	6,36	0,22
Zn	0,05	0,22
Al	18,08	7,73
Cu	0,01	0,01
Pb	<0,30	<0,03
Cr	0,05	<0,04

### 5.3. Ensaios Eletroquímicos

#### 5.3.1. Estudo da Estabilização do Potencial de Circuito Aberto

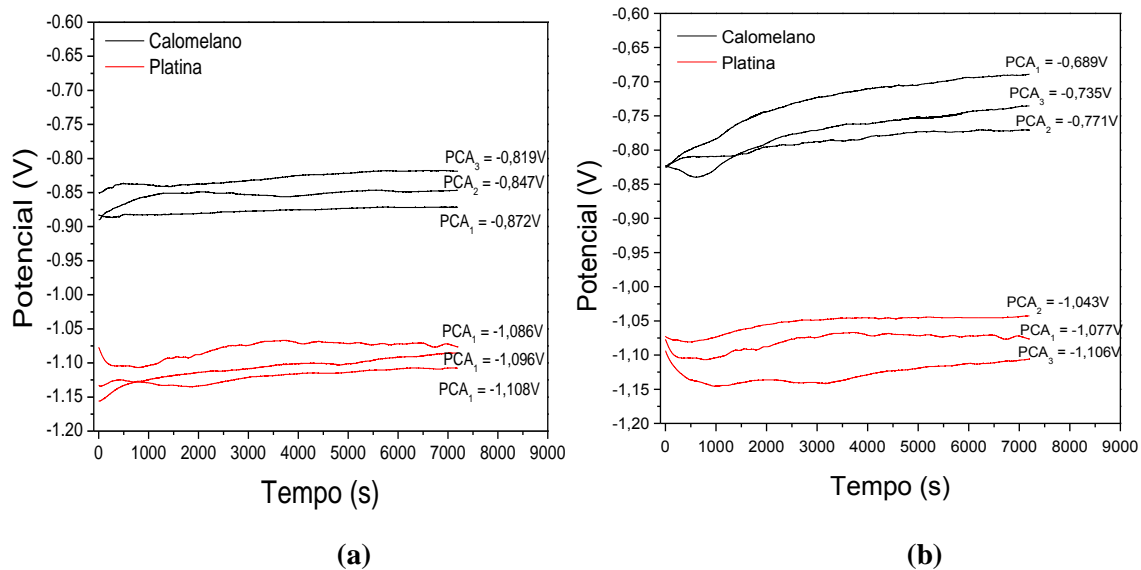
Antes da aplicação das técnicas eletroquímicas, foi estudado o tempo necessário para que o potencial de estabilização (potencial de circuito aberto - PCA), dos eletrodos de aço galvanizado nos extratos de solo, fosse atingido. Nos ensaios em que foi utilizado eletrodo de calomelano como referência, foram observadas variações mais acentuadas do potencial da amostra durante o tempo de imersão (24 horas). Esse comportamento se deve, provavelmente, à contaminação dos extratos de solo pela solução de nitrato de sódio do capilar de Luggin, e essa hipótese foi confirmada pelos resultados apresentados mais adiante. Por outro lado, os resultados obtidos com eletrodo de platina como referência indicaram uma maior tendência à estabilização do PCA das amostras.



**Figura 5.9** - Exemplos do comportamento das amostras de aço galvanizado em contato com os extratos de solo em estudo durante a medida do potencial de circuito aberto (PCA) por 24 horas. (a) Jaguará - São Simão. (b) Neves - Três Marias.

Em todos os ensaios eletroquímicos, optou-se em medir o PCA durante duas horas e tomar o último valor como referência. Como pode ser observado pelas Figuras 5.10(a) e 5.10(b), esses valores apresentaram uma pequena variação entre os experimentos, desta

forma, os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos (impedância e polarização) realizados em vários eletrodos de aço galvanizado, foram considerados como indicação de uma tendência, já que a espessura da camada de galvanização varia muito. Além disso, como pode ser observado na Figura 5.11, é visualmente perceptível que a rugosidade da área exposta também varia muito de amostra para amostra, o que faz com que as mesmas não possam ser consideradas réplicas.



**Figura 5.10** – Curvas típicas de variação do potencial de circuito aberto das amostras de aço galvanizado em contato com extratos de solo e utilizando eletrodos de referência de calomelano e de platina. **(a)** Jaguara – São Simão. **(b)** Neves – Três Marias.



**Figura 5.11** - Eletrodos de aço galvanizado com diferentes rugosidades utilizados nos ensaios eletroquímicos.

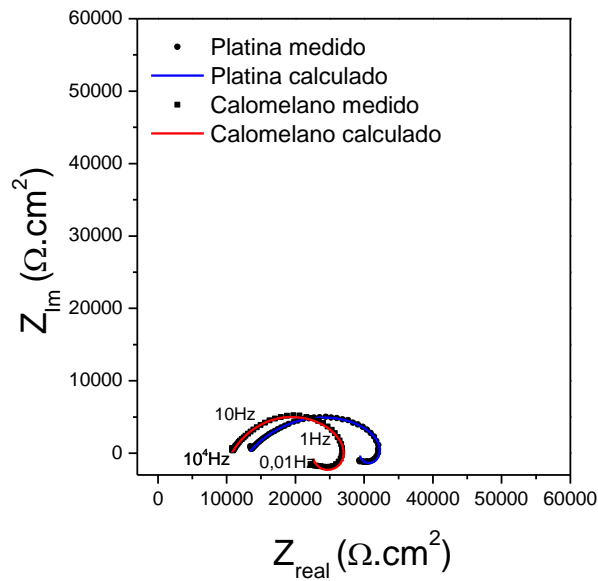
### 5.3.2. *Ensaaios de EIE, RPL e Extrapolação das Tangentes de Tafel*

#### **(a) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

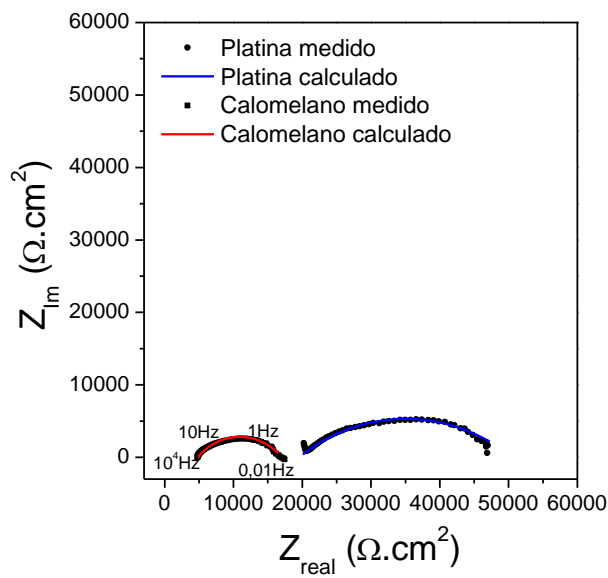
Nas Figuras 5.12 e 5.13, em que são apresentados respectivamente os diagramas de Nyquist, e os circuitos equivalentes propostos a partir dos diagramas, observa-se que nos dois extratos dos solos, as curvas apresentaram um semicírculo capacitivo achatado. Desta forma, nos dois circuitos equivalentes propostos (Figuras 5.13(a) e 5.13(b)), a capacitância da dupla camada (C) foi substituída por um elemento de constante de fase (Q), que é um componente que descreve capacitâncias não ideais, geralmente relacionadas a superfícies heterogêneas e rugosas (Noor, 2011; Lebrini *et al.*, 2011), como é o caso dos eletrodos de trabalho de aço galvanizado utilizados.

As Figuras 5.12(a) e 5.12(b) mostram ainda que existe diferença no comportamento do aço galvanizado nos dois extratos de solos estudados, independente do eletrodo de referência utilizado (calomelano ou platina). A distinção deve-se à presença de um semicírculo a baixa frequência, com valores abaixo de zero no eixo da impedância imaginária, nos ensaios realizados no extrato do solo Jaguará – São Simão. Tal conduta é geralmente associada à adsorção de partículas na superfície do eletrodo de trabalho. Essas partículas conferem um campo magnético ao eletrodo que não é intrínseco do material, resultando em um comportamento característico de um indutor (L), que também oferece uma resistência à passagem de corrente (R3) (Harrington e Driessche, 2011).

A presença desse comportamento indutivo mais acentuado no extrato do solo Jaguará – São Simão pode ser atribuída ao fato do mesmo possuir uma maior quantidade de partículas em suspensão como já discutido no item 5.2.1. A Figura 5.14(a) mostra a imagem de um eletrodo de aço galvanizado após os ensaios no extrato do solo Jaguará – São Simão, em que é visualmente perceptível a presença das partículas do extrato aderidas à superfície. É válido destacar que a superfície dos eletrodos ensaiados no extrato do solo Neves – Três Marias, não apresentaram evidências de partículas aderidas, como mostrado da Figura 5.14(b).

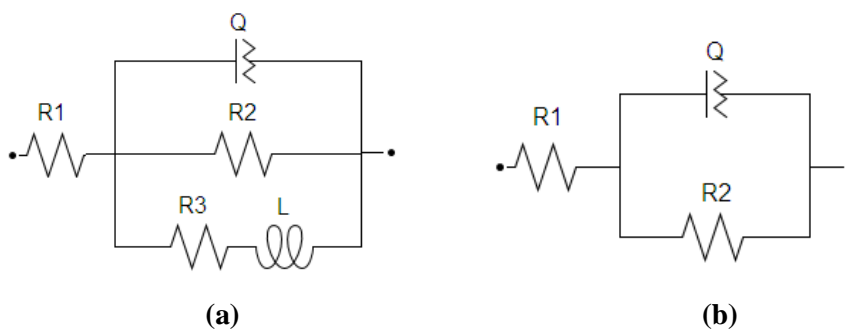


(a)



(b)

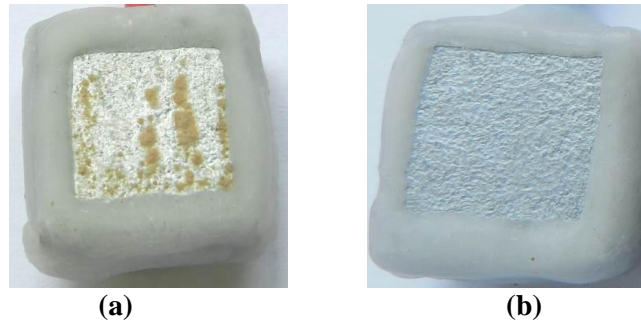
**Figura 5.12** - Diagramas de Nyquist obtidos a partir dos extratos dos solos (a) Jaguará – São Simão e (b) Neves – Três Marias com eletrodos de calomelano e de platina como referência.



(a)

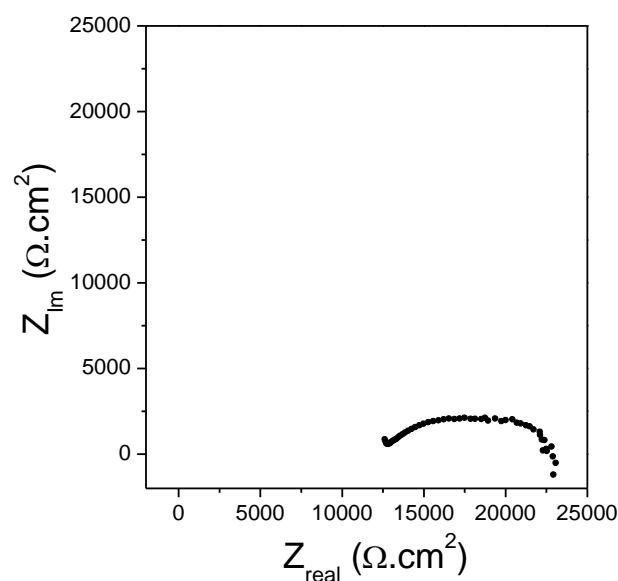
(b)

**Figura 5.13** - Circuitos equivalentes propostos para o comportamento do aço galvanizado nos extratos dos solos (a) Neves – Três Marias e (b) Jaguará – São Simão.



**Figura 5.14** - Eletrodos de aço galvanizado após os ensaios Impedância e Polarização nos extratos dos solos **(a)** Jaguará – São Simão e **(b)** Neves – Três Marias.

Outra evidência de que a maior contribuição para a presença de indutância é realmente devido à adsorção das partículas suspensas de solo, foi obtida em um ensaio de EIE realizado com o extrato do solo Jaguará – São Simão filtrado em membrana com porosidade de  $0,45\mu\text{m}$ , e utilizando eletrodo de platina como referência. Como pode ser observado na Figura 5.15, o diagrama de Nyquist mostrou que após a filtração, ou seja, na ausência total de partículas em suspensão, embora alguns pontos ainda sejam observados abaixo de zero no eixo da impedância imaginária ( $Z_{\text{Im}}$ ), o arco indutivo é bem menor. Alguns eletrodos ensaiados do extrato do solo Neves – Três Marias também apresentaram pontos abaixo de zero em  $Z_{\text{Im}}$ , mas a simulação de circuitos que incluem o elemento indutor para esses experimentos, implicou em erros de ajustes muito altos, inviabilizando a aplicação dos mesmos.



**Figura 5.15** - Diagrama de Nyquist obtido para o ensaio realizado no extrato do solo Jaguará - São Simão submetido à filtração em membrana de  $0,45\mu\text{m}$ .

A indutância, presente nos ensaios realizados com eletrodo de aço galvanizado em extrato do solo Jaguará – São Simão, pode ainda ser atribuída ao fato de que, nos estágios iniciais, o processo de corrosão do recobrimento de zinco é controlado pela dissolução anódica do metal, e os íons  $Zn^{2+}$  também são adsorvidos na superfície do eletrodo (Cachet *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2010). Desta forma, o comportamento indutivo deveria então ocorrer para os dois extratos de solo, entretanto, no extrato do solo Neves – Três Marias, a alta resistividade da solução pode ter mascarado esse fenômeno.

Os parâmetros obtidos pelos ajustes propostos para os resultados de impedância para os dois extratos de solo, com eletrodo de calomelano e eletrodo de platina, estão apresentados nas Tabelas 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10. Como as amostras são heterogêneas entre si, principalmente no que se refere à rugosidade e espessura da camada de galvanização, os resultados devem ser analisados como tendências de comportamento, já que as amostras não podem ser consideradas réplicas. Pode-se perceber ainda, que os valores de  $\chi^2$  são consideravelmente baixos, o que indica qualidade nos ajustes propostos.

**Tabela 5.7** - Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE utilizando eletrodo de calomelano no extrato do solo Jaguará – São Simão.

Amostra	Elementos do Circuito Equivalente Proposto'						
	R1 ( $k\Omega.cm^2$ )	Q, $Y_0$	Q, n	R2 ( $k\Omega.cm^2$ )	L (Henn)	R3 ( $k\Omega.cm^2$ )	$\chi^2$
1	11	$0,55 \times 10^{-5}$	0,8	18	$1,28 \times 10^5$	35	$3 \times 10^{-4}$
2	5	$0,62 \times 10^{-5}$	0,8	26	$1,95 \times 10^5$	43	$2 \times 10^{-3}$
3	13	$0,62 \times 10^{-5}$	0,8	27	$2,12 \times 10^5$	48	$8 \times 10^{-4}$
4	8	$1,35 \times 10^{-5}$	0,8	19	$1,03 \times 10^5$	24	$3 \times 10^{-4}$
5	9	$4,84 \times 10^{-5}$	0,8	13	$0,80 \times 10^5$	28	$2 \times 10^{-4}$

**Tabela 5.8** - Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE utilizando eletrodo de platina no extrato do solo Jaguará – São Simão.

Amostra	Elementos do Circuito Equivalente Proposto						
	R1 ( $k\Omega.cm^2$ )	Q, $Y_0$	Q, n	R2 ( $k\Omega.cm^2$ )	L (Henn)	R3 ( $k\Omega.cm^2$ )	$\chi^2$
1	15	$1,35 \times 10^{-5}$	0,8	20	$8,36 \times 10^5$	86	$2 \times 10^{-4}$
2	17	$0,44 \times 10^{-5}$	0,8	37	$8,50 \times 10^5$	90	$2 \times 10^{-4}$
3	16	$2,47 \times 10^{-5}$	0,8	19	$3,37 \times 10^5$	70	$1 \times 10^{-4}$
4	12	$0,60 \times 10^{-5}$	0,8	36	$7,91 \times 10^5$	92	$3 \times 10^{-4}$
5	13	$0,77 \times 10^{-5}$	0,8	22	$1,72 \times 10^5$	65	$2 \times 10^{-4}$

**Tabela 5.9** - Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE utilizando eletrodo de calomelano no extrato do solo Neves – Três Marias.

Amostra	Elementos do Circuito Equivalente Proposto				
	R1 (kΩ.cm <sup>2</sup> )	Q - Y <sub>o</sub>	Q - n	R2 (kΩ.cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
1	7	1,39 x10 <sup>-5</sup>	0,8	18	2x10 <sup>-3</sup>
2	6	0,68x10 <sup>-5</sup>	0,8	26	2x10 <sup>-3</sup>
3	7	1,19x10 <sup>-5</sup>	0,8	13	2x10 <sup>-3</sup>
4	5	0,80x10 <sup>-5</sup>	0,8	18	2x10 <sup>-3</sup>
5	5	2,53x10 <sup>-5</sup>	0,8	12	6x10 <sup>-3</sup>

**Tabela 5.10** - Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE utilizando eletrodo de platina no extrato do solo Neves – Três Marias.

Amostra	Elementos do Circuito Equivalente Proposto				
	R1 (kΩ.cm <sup>2</sup> )	Q - Y <sub>o</sub>	Q - n	R2 (kΩ.cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
1	28	1,91x10 <sup>-5</sup>	0,8	21	9x10 <sup>-4</sup>
2	29	1,49x10 <sup>-5</sup>	0,8	21	6x10 <sup>-4</sup>
3	34	1,27x10 <sup>-5</sup>	0,8	20	4x10 <sup>-4</sup>
4	19	1,45x10 <sup>-5</sup>	0,8	30	3x10 <sup>-4</sup>
5	23	0,70x10 <sup>-5</sup>	0,8	33	5x10 <sup>-4</sup>

Os resultados mostram claramente, que os extratos de solo foram contaminados pela solução de NaNO<sub>3</sub> do capilar de Luggin. O componente R1 dos circuitos propostos, nas Tabelas 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10, de uma maneira geral, apresentaram-se menores nos ensaios utilizando eletrodo de calomelano. Isso ocorre porque as soluções se tornam menos resistivas, ou seja, mais condutoras, na presença dos íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

As medidas de condutividade antes e depois dos ensaios mostraram ainda que esse parâmetro, nos dois extratos de solo, que inicialmente apresentavam valores de 140 μS/cm para o Jaguará – São Simão e 75μS/cm para o Neves – Três Marias, se igualam durante os ensaios com eletrodo de calomelano, atingindo valores de aproximadamente 300μS/cm em ambos os extratos de solo. Desta forma, os parâmetros R1 e R2, das Tabelas 5.7 e 5.9, referentes aos ensaios realizados com eletrodo de calomelano, não apresentaram divergências relevantes. Visto que as agressividades das soluções se tornam muito próximas, o que pode ser expresso por R1, o desempenho frente à corrosão do aço galvanizado (R2), nos dois extratos de solo, mostrou-se equivalentes.

Analisando os resultados obtidos com eletrodo de platina como referência (Tabelas 5.8 e 5.10), onde não se tem nenhuma fonte de contaminação, os valores obtidos para a



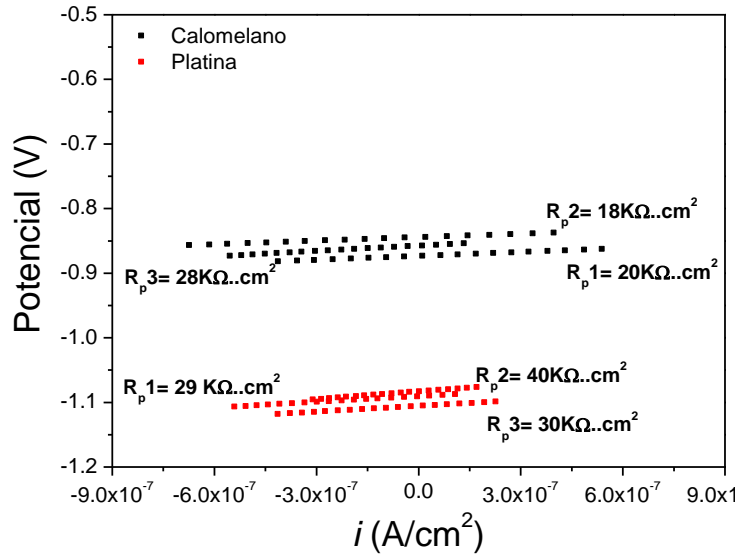
resistência do meio (R1) foram condizentes com as medidas de condutividade realizadas antes dos ensaios, e apresentaram-se maiores para o extrato do solo Neves – Três Marias. As resistências à transferência de carga (R2), por sua vez, mostraram-se muito próximas para ambos os extratos de solo, o que indica que embora a resistência ôhmica do extrato do solo Neves – Três seja maior, esse parâmetro não interfere significativamente no desempenho frente à corrosão do aço galvanizado nesse meio.

### (b) Resistência à Polarização Linear

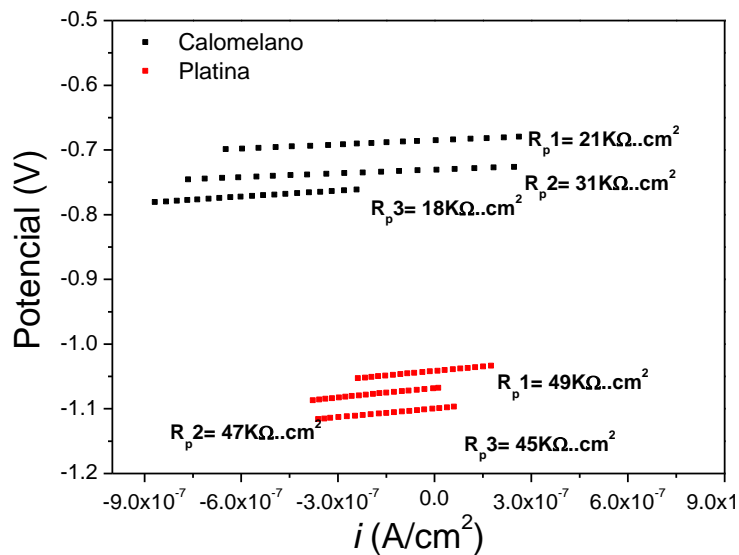
Os resultados obtidos pelo método de resistência à polarização linear para os solos Jaguará – São Simão e Neves – Três Marias, com os eletrodos de referência de calomelano e de platina, estão apresentados na Tabela 5.11, e alguns exemplos são mostrados na Figura 5.16.

**Tabela 5.11** - Resistência à polarização ( $R_p$ ) obtidos pelo método de resistência à polarização linear para os solos Jaguará – São Simão e Neves – Três Marias com eletrodos de referência de calomelano e de platina.

Amostra	Jaguará – São Simão		Neves – Três Marias	
	$R_p$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$R_p$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$R_p$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$R_p$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )
	Calomelano	Platina	Calomelano	Platina
1	20	29	21	49
2	18	40	31	47
3	28	30	19	45
4	17	37	21	45
5	16	29	15	53



(a)



(b)

**Figura 5.16** - Gráficos  $i$  versus  $E$  obtidos utilizando eletros de calomelano e de platina como referência. (a) Jaguará – São Simão. (b) Neves – Três Marias.

Como pode ser observado na Tabela 5.11, não foram constatadas diferenças expressivas entre os  $R_p$ 's nos solos Jaguará – São Simão e Neves – Três Marias nos ensaios realizados com eletrodo de calomelano como referência. Por outro lado, observou-se que o aço galvanizado no extrato do solo Neves – Três Marias, apresentou uma resistência à polarização ligeiramente maior do que o solo Jaguará – São Simão nos ensaios realizados com eletrodo de platina.

A técnica de polarização linear é uma técnica de corrente contínua, e o parâmetro  $R_p$  representa a soma de todas as resistências do sistema, ao contrário da espectroscopia de impedância eletroquímica, que utiliza corrente alternada e fornece o valor de cada resistência, separadamente (Nie *et al.*, 2011). Desta forma, pode-se inferir que o valor de  $R_p$  foi maior para o solo Neves – Três Marias devido a uma maior contribuição ôhmica dessa solução, já que a mesma apresenta menor condutividade, como confirmado pelos ensaios de impedância ( $R_1$ ) e pelas medidas de condutividade dos extratos (Tabela 5.5) e de resistividade dos solos (Tabela 5.3).

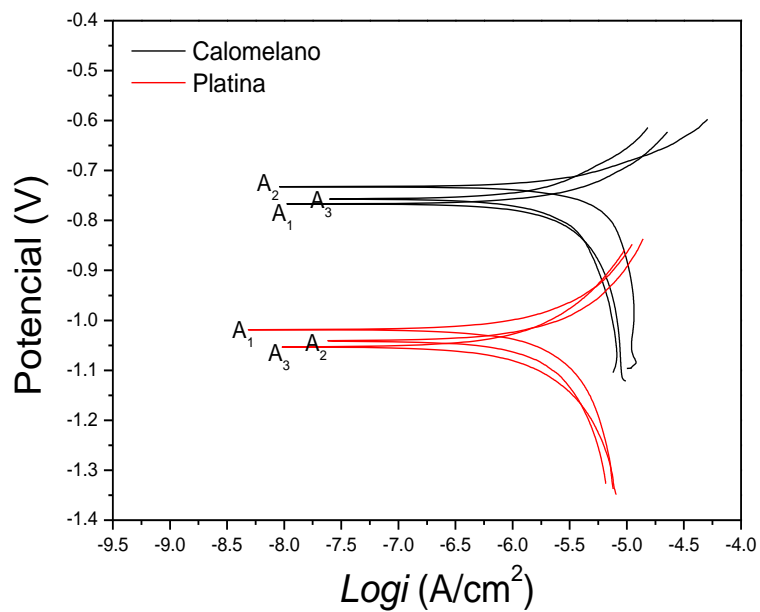
É importante ressaltar que não houve essa diferença nos ensaios realizados com eletrodo de calomelano porque, embora as condutividades iniciais dos extratos não sejam iguais ( $140\mu\text{S}/\text{cm}$  para o extrato do solo Jaguará – São Simão e  $75\mu\text{S}/\text{cm}$  para o extrato do solo Neves – Três Marias), a contaminação da solução acaba tornando-as muito próximas ( $\sim 300\mu\text{S}/\text{cm}$ ), como já discutido nos ensaios de impedância.

### (c) Extrapolação das Tangentes de Tafel

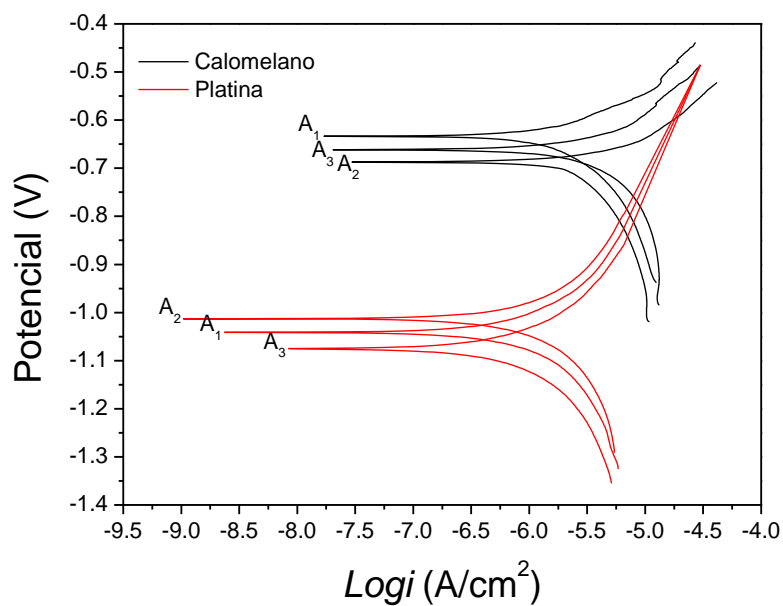
Os ensaios de extrapolação das tangentes de Tafel também apresentaram evidências da influência na contaminação dos extratos de solo no desempenho do aço galvanizado nesse meio. Observando a Tabela 5.12 e a Figura 5.17 fica evidente que a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) foi maior quando o eletrodo de calomelano foi utilizado como referência, e esse comportamento foi verificado para ambos os solos.

**Tabela 5.12** – Densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) obtidos pelo método de extrapolação das tangentes de Tafel para os extratos dos solos Neves –Três Marias e Jaguará – São Simão utilizando eletrodos de referência de calomelano e de platina.

Amostra	Jaguara – São Simão				Neves – Três Marias			
	Calomelano		Platina		Calomelano		Platina	
	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
1	-0,774	3,55	-1,015	0,70	-0,629	1,57	-1,041	0,22
2	-0,732	6,00	-1,041	0,82	-0,685	2,05	-1,012	0,35
3	-0,750	2,77	-1,055	0,56	-0,658	4,12	-1,075	0,32
4	-0,770	5,46	-1,008	0,81	-0,693	1,53	-1,016	0,43
5	-0,754	6,08	-1,069	0,51	-0,652	5,98	-1,008	0,40



(a)



(b)

**Figura 5.17** - Curvas  $\text{Log } i$  versus  $E$  obtidas utilizando eletrodos de calomelano e de platina como referência. (a) Jaguara – São Simão. (b) Neves – Três Marias.

A densidade de corrente de corrosão mostrou-se ainda um pouco menor no extrato do solo Neves – Três Marias, o que indica que a taxa de corrosão desse material nesse meio, é ligeiramente menor quando comparada com a taxa de corrosão do mesmo material no extrato

de solo Jaguará – São Simão. Esses resultados estão coerentes com os resultados obtidos pelas técnicas anteriores, pelas medidas de condutividade (Tabela 5.5) dos extratos e pelas medidas de resistividade dos solos (Tabela 5.3), que mostram evidências que a resistência ôhmica do extrato do solo Neves – Três Marias é maior quando comparada com o mesmo parâmetro do extrato do solo Jaguará – São Simão.

### 5.3.3. Monitoramento da Corrosão por EIE

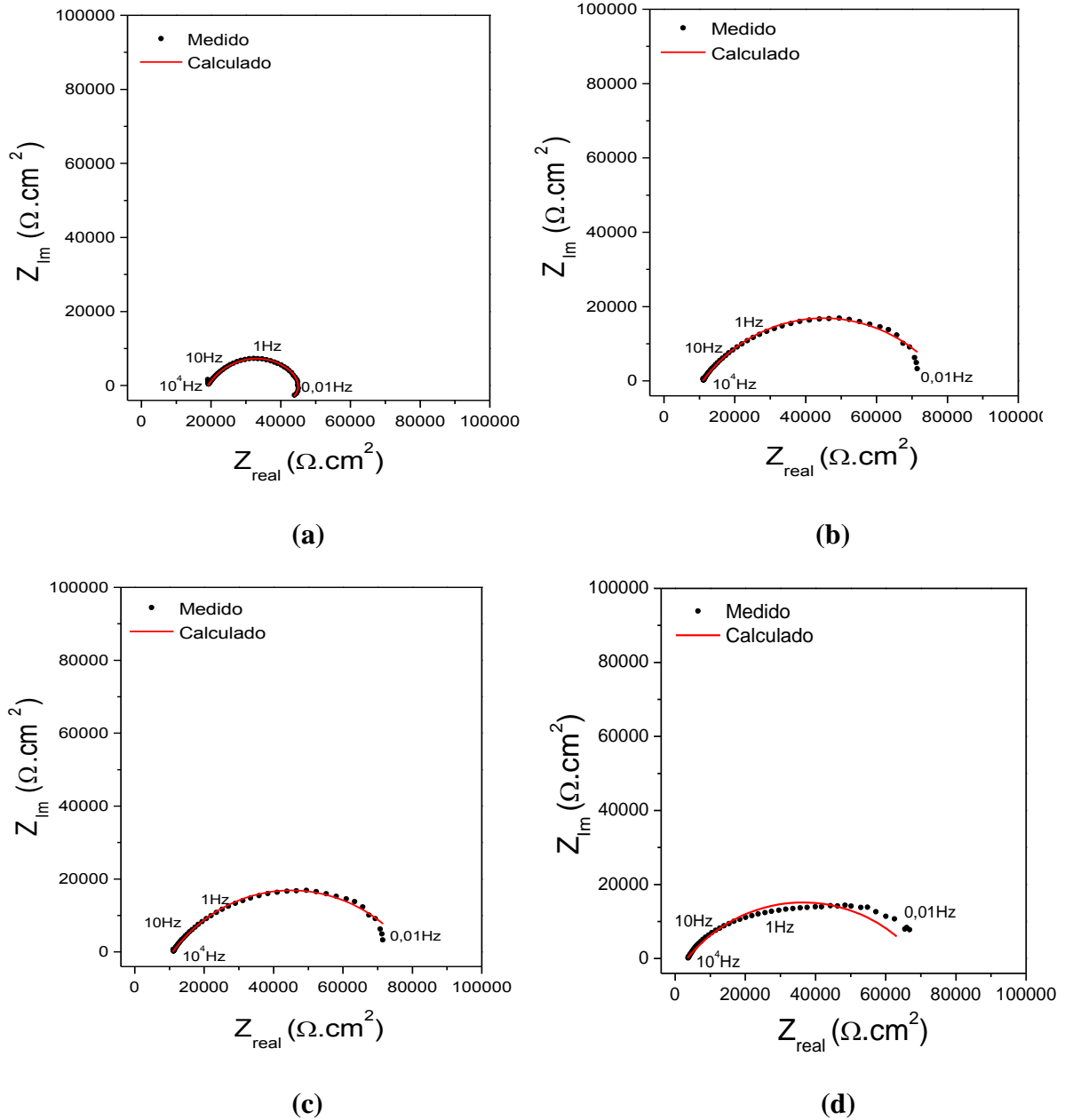
#### (a) Extrato do Solo Jaguará – São Simão

A evolução do comportamento dos diagramas de Nyquist do aço galvanizado no extrato do solo Jaguará – São Simão está apresentada na Figura 5.18. Os resultados mostraram uma tendência de um semicírculo distorcido, com comportamento indutivo em baixas frequências, apenas no primeiro dia de contato do aço galvanizado com o extrato de solo (Figura 5.18(a)). O circuito equivalente proposto utilizado no cálculo dos parâmetros eletroquímicos dessa etapa do processo corrosivo está apresentado na Figura 5.13(a).

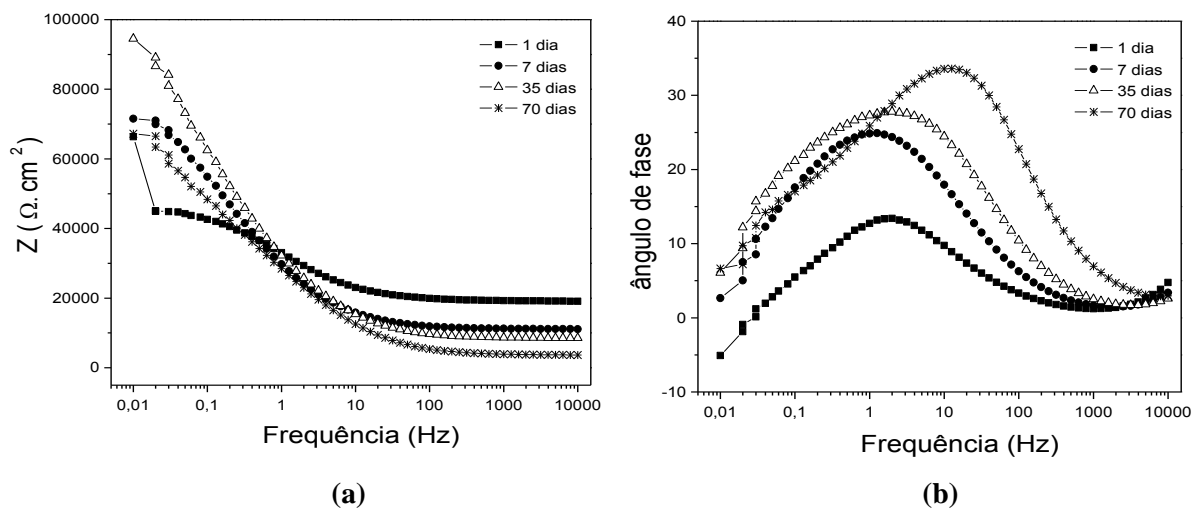
A partir do sétimo dia (Figuras 5.18(b) a (d)), a quantidade de partículas adsorvidas na superfície do eletrodo aumentou significativamente, e o diagrama de Nyquist passou a apresentar a forma de um semicírculo distorcido que, em baixas frequências, não toca o eixo real. Esse comportamento pode ser explicado pela resistência criada por essas partículas, que vai aumentando com o tempo, devido a um maior número das mesmas que vão sendo adsorvidas. Essa resistência ( $R_2$ ) torna-se tão elevada, que mascara todos os outros fenômenos, independente do tipo de reação que controla o processo corrosivo. O circuito equivalente proposto utilizado no cálculo dos parâmetros eletroquímicos com 7, 35 e 70 dias de contato do perfil do aço galvanizado com o extrato do solo Jaguará – São Simão está apresentado na Figura 5.13(b).

Os diagramas de Bode (Figura 5.19) confirmam esse comportamento. No gráfico frequência *versus* impedância total ( $Z$ ) (Figura 5.19(a)), nota-se o aumento da impedância total com o tempo, o que está condizente com os resultados obtidos pelos diagramas Nyquist, já que baixas frequências,  $R_2$  aumenta com o tempo, e conseqüentemente a impedância total também aumenta. Em altas frequências, por outro lado,  $R_1$  diminui com o tempo, o que faz com que a impedância total também diminua. No gráfico frequência *versus* ângulo de fase

(Figura 5.19(b)), observa-se com o aumento do tempo de contato do aço galvanizado com o extrato de solo, o ângulo de fase máximo, que varia entre frequências de 1 a 10Hz, aumentam com o tempo, o que indica um aumento de capacitância.

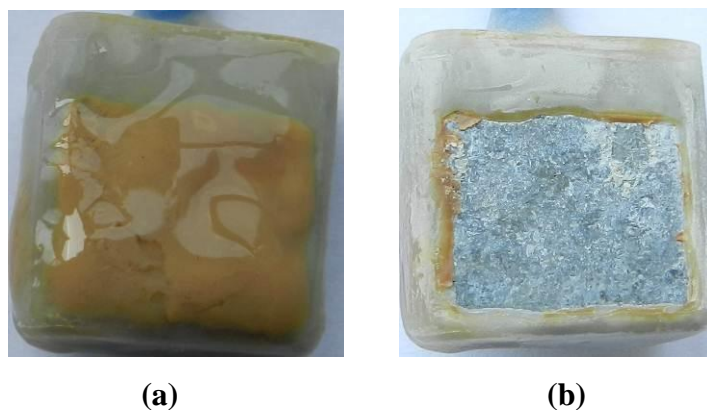


**Figura 5.18** - Diagramas de Nyquist obtidos com (a) 1 (b) 7 (c) 35 e (d) 70 dias de contato do aço galvanizado com o extrato do solo Jaguará - São Simão.



**Figura 5.19** - Diagramas de Bode obtidos pelo ensaios de impedância realizados no aço galvanizado em contato com o extrato do solo Jaguará - São Simão durante 1, 7, 35 e 70 dias.

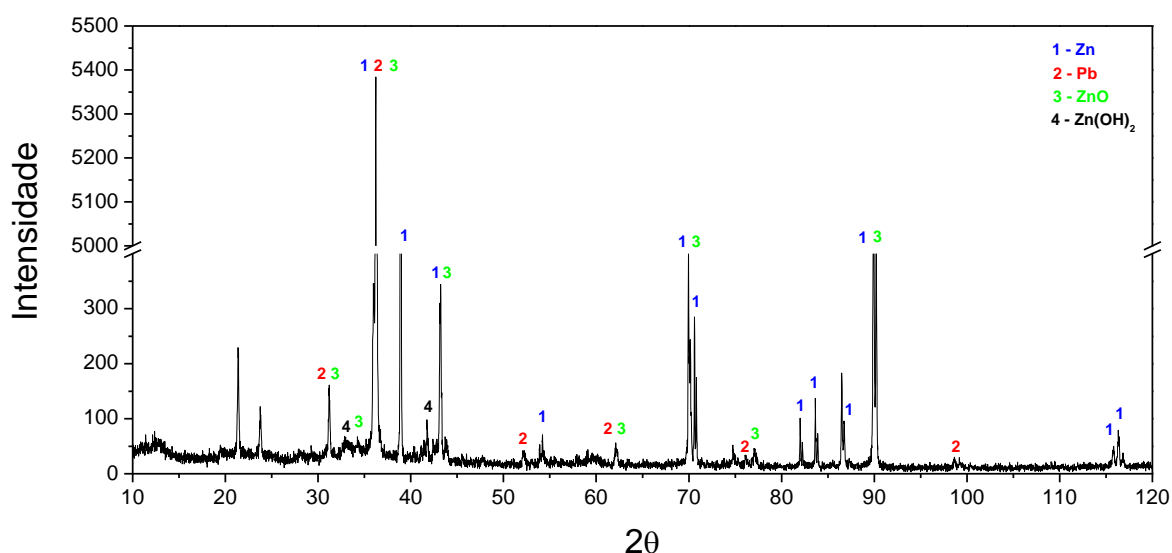
A Figura 5.20(a) mostra a imagem de uma amostra de aço galvanizada após 70 dias de contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão, e evidencia claramente a quantidade significativa de partículas aderidas na superfície do eletrodo. Embora essas partículas criem uma resistência e essa resistência seja alta, elas não protegem o aço galvanizado do progresso do processo corrosivo, como pode ser observado pela Figura 5.20(b), que apresenta a imagem do eletrodo de aço galvanizado após 70 dias de contato com o extrato de solo, sem as partículas aderidas, onde pode ser notada a presença de produto de corrosão branco, característico de óxidos/hidróxidos de zinco, na superfície da amostra.



**Figura 5.20** - Eletrodos de aço galvanizado após 70 dias de contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão. (a) eletrodo com as partículas do solo aderidas (b) eletrodo sem as partículas do solo aderidas e com produto de corrosão branco.

Os eletrodos de aço galvanizado que ficaram 70 dias em contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão foram caracterizados por difração de raios X, e o difratograma obtido encontra-se na Figura 5.21. Como pode ser observado, foram encontrados picos que indicam a presença de zinco metálico (Zn) e de seus produtos de corrosão mais comuns, o óxido de zinco (ZnO) e o hidróxido de zinco (Zn(OH)<sub>2</sub>). Entretanto, os picos relativos aos produtos de corrosão foram menos presentes e intensos, o que se deve, provavelmente, a baixa concentração dos mesmos na amostra.

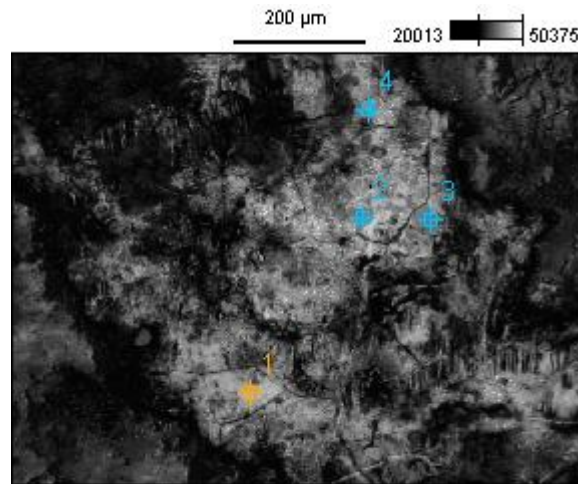
O picos posicionados em valores menores de 2θ (10 – 30°), podem ser atribuídos às partículas de solo aderidas à superfície do eletrodo, que não foram completamente removidas devido à dificuldade em preservar o produto de corrosão. Foram encontrados picos referentes a compostos como SiO<sub>2</sub> (cristobalita), Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub> (caulinita) e CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (gibbsita).



**Figura 5.21** – Difratograma do eletrodo de aço galvanizado após 70 dias de contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão.

O produto de corrosão também foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura. Foram feitas medidas pontuais na superfície de um eletrodo que ficou em contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão por 70 dias. Os quatro pontos analisados estão apresentados na Figura 5.22 e a composição correspondente a cada ponto, obtida por EDS, está apresentada na Tabela 5.13.





**Figura 5.22** – Pontos analisados da superfície de um perfil do aço galvanizado que ficou em contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão durante 70 dias. Imagem de elétrons retroespalhados.

**Tabela 5.13** – Pontos analisados (Figura 5.22) por EDS da superfície de um perfil do aço galvanizado que ficou em contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão durante 70 dias.

Ponto analisado	Elemento (%)				
	C	O	Zn	Pb	Si
1	9	5	86	-	-
2	6	24	70	-	-
3	15	19	58	1	7
4	22	13	63	1	1

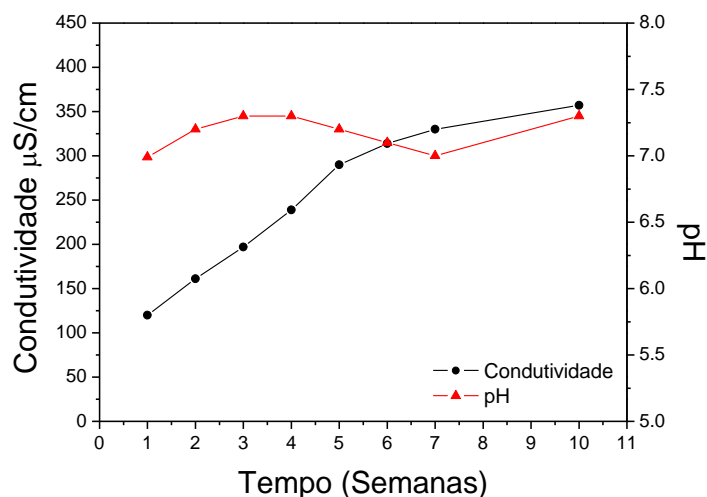
Os resultados da Tabela 5.13 mostram que no ponto 2, a porcentagem de oxigênio é consideravelmente elevada, o que sugere, assim como nas análises realizadas por DRX (Figura 5.21), a presença de óxidos/hidróxidos de zinco. Os pontos 3 e 4, embora também tenham apresentado uma maior porcentagem de oxigênio, apresentaram silício, que provavelmente é oriundo das partículas de solo que ficaram aderidas na superfície do eletrodo, e dificilmente foram removidas totalmente, devido à necessidade de se preservar os produtos de corrosão. Desta forma, a maior quantidade de oxigênio pode também ser atribuída a óxidos de silício nesses pontos (3 e 4). O ponto 1, por sua vez, provavelmente é uma região da superfície do aço galvanizado onde não foi aderido produto de corrosão, devido ao menor percentual de oxigênio e ausência de outros elementos encontrados nesse ponto.

Na Tabela 5.14 estão apresentadas as médias dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos resultados de EIE de duas amostras de aço galvanizado em contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão.

**Tabela 5.14** – Médias dos parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE de duas amostras de aço galvanizado em contato com o extrato do solo Jaguará - São Simão durante 1, 7, 35 e 70 dias.

Tempo de exposição (dias)	Elementos do Circuito Equivalente Proposto						$\chi^2$
	R1 (k $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	Q, Yo	F, n	R2 (k $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	L	R3 (k $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	
1	19	1,27x10 <sup>-5</sup>	0,8	47	2,00 x10 <sup>6</sup>	79	2x10 <sup>-4</sup>
7	14	1,21x10 <sup>-5</sup>	0,8	75	-	-	4x10 <sup>-4</sup>
35	9	0,90x10 <sup>-5</sup>	0,8	118	-	-	2x10 <sup>-3</sup>
70	3	1,00x10 <sup>-5</sup>	0,8	66	-	-	3x10 <sup>-3</sup>

Observa-se claramente o decréscimo da resistência do meio, o que pode ser atribuído à oxidação do zinco a íons Zn<sup>2+</sup>, que além de formarem produtos de corrosão, ficam dissolvidos na solução, aumentando sua condutividade. Essa hipótese foi confirmada pela análise da composição química do extrato depois de 70 dias de contato com a amostra de aço galvanizado, que indicaram um aumento de 0,05mg/L para 2,00mg/L de zinco na solução, e pelas medidas de condutividade, que mostraram aumento gradativo com o tempo (Figura 5.23).



**Figura 5.23** - Monitoramento da condutividade e do pH do extrato do solo Jaguará - São Simão durante 70 dias.

É importante destacar que o acompanhamento da condutividade e do pH de uma alíquota de extrato de solo, que não foi submetida a ensaios em contato com o aço galvanizado, mostrou que esses parâmetros também mantiveram-se constantes. Desta forma,

quaisquer mudanças desses parâmetros observadas nas amostras ensaiadas podem ser atribuídas aos fenômenos que ocorrem na interface metal/solução.

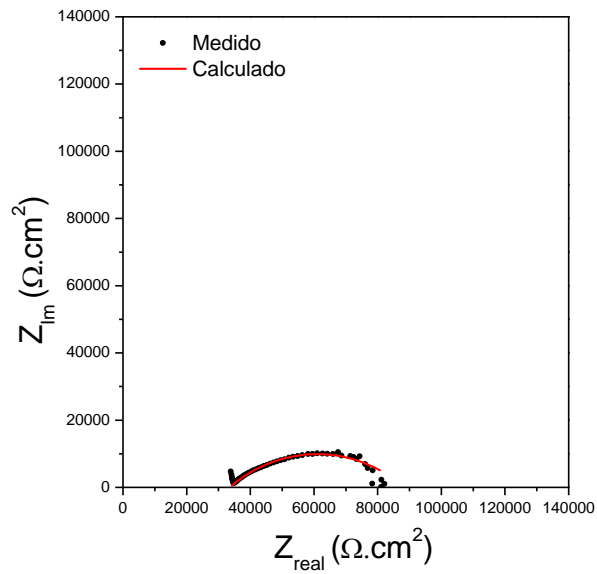
Ainda observando a Figura 5.23, pode-se perceber que o pH dos extratos de solo submetidos a ensaios de impedância com aço galvanizado não apresentou variações expressivas, sendo mantida uma condição próxima de pH neutro. Embora a reação catódica predominante do processo corrosivo seja a redução do oxigênio e da água presentes na solução, de acordo com a Equação 5.1, o  $\text{OH}^-$  resultante forma hidróxido de zinco (Equação 5.2), que é insolúvel, impedindo que um aumento expressivo do pH ( $>7,5$ ), possa ser observado.



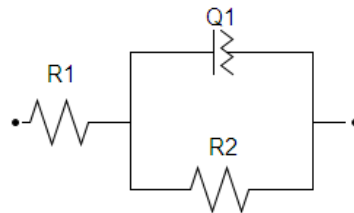
O parâmetro R2 apresentou variações durante os 70 dias de monitoramento. Nesse sistema, R2 representa a soma de todas as resistências do material, incluindo a resistência à transferência de carga e as resistências criadas pelas partículas do solo, e pelo produto de corrosão, adsorvidos na superfície do eletrodo. Esse aumento de R2 pode ser atribuído a fato de que as partículas do solo e o produto de corrosão, aderidos na superfície do eletrodo, são facilmente removidos, devido à aglomeração dos mesmos com o tempo, ou ainda devido ao processo de montagem da célula eletroquímica, que possivelmente pode ter removido certa quantidade dessas partículas.

### **(b) Extrato do Solo Neves – Três Marias**

No primeiro dia de contato do eletrodo de aço galvanizado com o extrato do solo Neves – Três Marias (Figura 5.24(a)), observou-se a presença de um único semicírculo distorcido, o que indica que essa etapa do processo é controlada apenas por um tipo de reação, a oxidação anódica do zinco do recobrimento do aço galvanizado (Harrington e Criessche, 2011). O circuito equivalente proposto para essa etapa está representado na Figura 5.24(b).



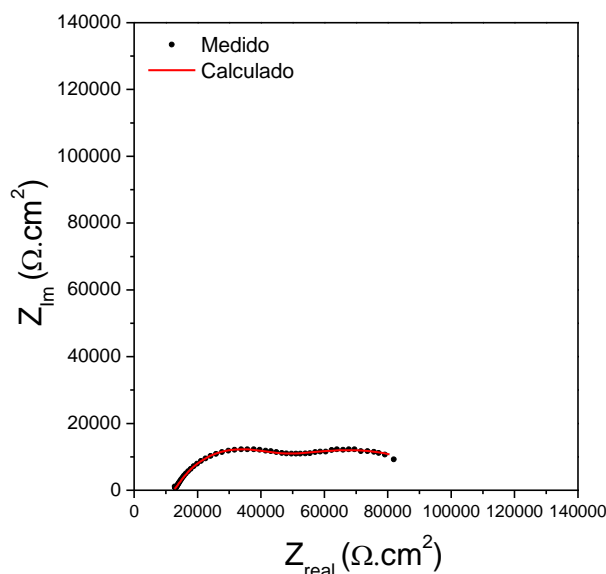
(a)



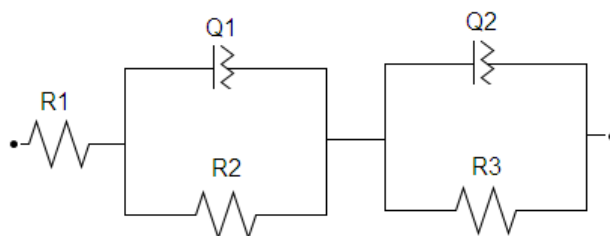
(b)

**Figura 5.24 - (a)** Diagrama de Nyquist obtido no primeiro dia de contato do aço galvanizado com o extrato do solo Neves – Três Marias. **(b)** Circuito equivalente proposto pelo ajuste do diagrama mostrado em (a).

A partir do sétimo dia de contato da amostra com o extrato de solo, até 28 dias, observou-se a presença de dois semicírculos capacitivos, um em alta frequência e outro em baixa frequência (Figura 5.25(a)). Segundo a literatura, a presença de dois semicírculos indica que o processo corrosivo é controlado por dois tipos diferentes de reações, de transferência de carga e de transferência de massa (Mansfeld *et al.*, 1982; Yadav, 2009; Nie *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2010; Mouanga e Berçout, 2010; Noor *et al.*, 2011). O circuito equivalente proposto para essa etapa está apresentado na Figura 5.25(b).



(a)



(b)

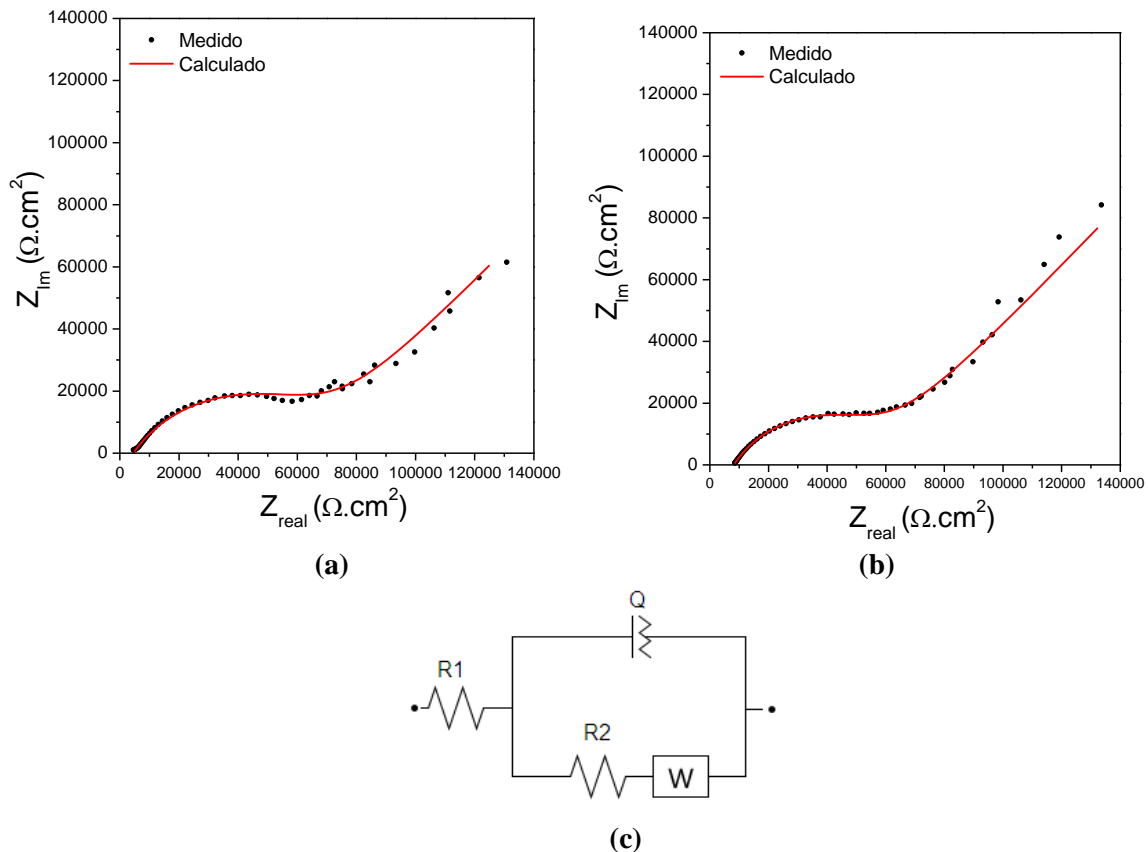
**Figura 5.25 - (a)** Diagrama de Nyquist obtido a partir do sétimo dia de contato do aço galvanizado com o extrato do solo Neves – Três Marias. **(b)** Circuito equivalente proposto pelo ajuste do diagrama mostrado em (a).

A partir de 35 dias (Figura 5.26(a)), até 105 dias (Figura 5.26(b)) de contato do aço galvanizado com o extrato de solo, os diagramas de Nyquist passaram a apresentar a impedância de Warburg, indicada por uma reta em baixas frequências que forma 45° com o eixo real. Esse comportamento sugere a presença de um processo difusivo semi-infinito (Wolyneq, 2002).

Como o sistema em estudo é dinâmico, pode-se inferir que na etapa anterior, onde foram observados dois semicírculos no diagrama de Nyquist, o segundo semicírculo já indicava o início da difusão, mas a mesma não era predominante no processo corrosivo. A partir do momento em que se passou a observar o elemento de Warburg, ficou evidente que o transporte de massa por difusão passou então a ser predominante. A presença do elemento difusional pode então ser atribuída à difusão do oxigênio e dos íons  $Zn^{2+}$  pela camada porosa

de óxido/hidróxido formada, indicando que esse processo passa a controlar o processo corrosivo (Yadav, 2009; Nie *et al.*; 2009, Wu *et al.*, 2010).

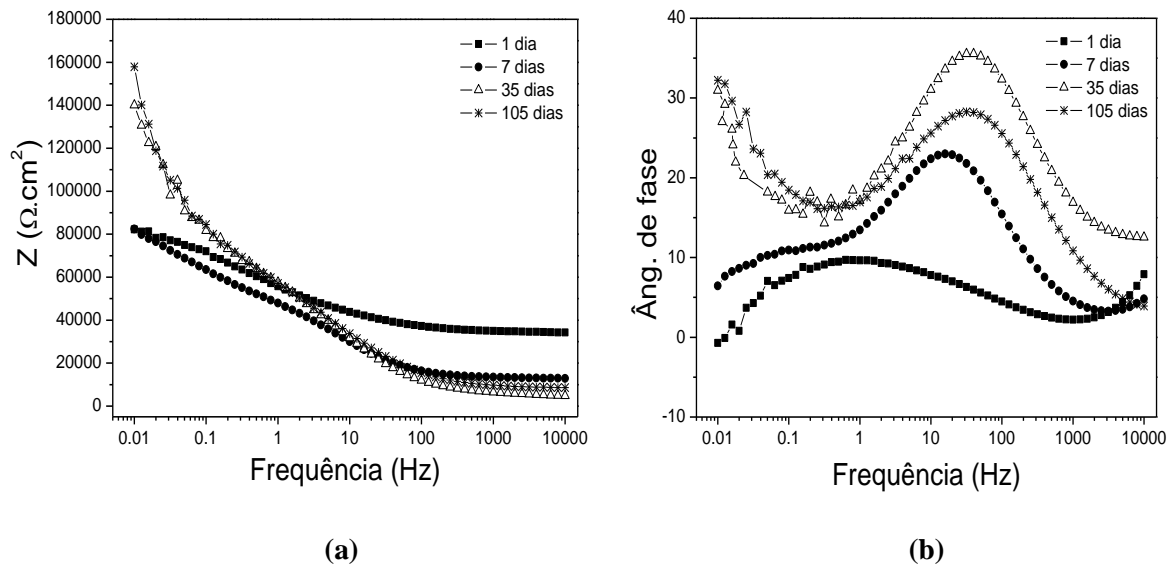
O circuito equivalente geralmente proposto em trabalhos que o processo corrosivo é controlado pela difusão semi-infinita, (Taylor e Gileadi, 1995; Wolyneć, 2002), e adotado nesse trabalho, está apresentado na Figura 5.26(c).



**Figura 5.26 - (a) e (b)** Diagramas de Nyquist obtidos com 35 e 100 dias, respectivamente, de contato do aço galvanizado com o extrato do solo Neves – Três Marias. **(c)** Circuito equivalente proposto pelo ajuste dos diagramas mostrados em (a) e (b).

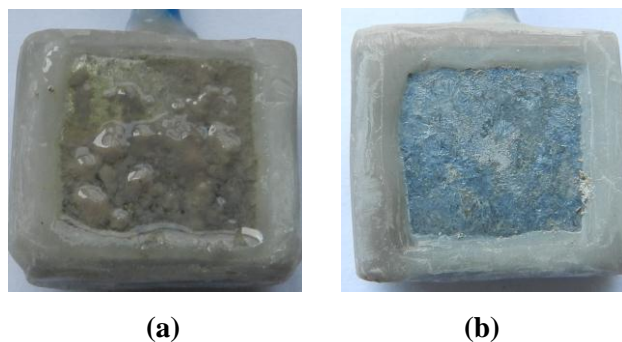
A Figura 5.27 mostra os diagramas de Bode para os três modelos propostos acima, com 1, 7, 35 e 105 dias de contato do aço galvanizado com o extrato de solo. Esses diagramas confirmam os comportamentos descritos acima para as três etapas do processo corrosivo. O diagrama impedância total em função da frequência (Figura 5.27(a)), mostra no primeiro dia apenas uma inflexão, e no sétimo dia duas inflexões, o que indica a presença de dois semicírculos. A partir de 35 dias o diagrama indicou uma queda acentuada da impedância total em baixas frequências, indicando a presença do elemento de Warburg. Já no diagrama

ângulo de fase em função da frequência (Figura 5.27(b)), observou-se um máximo no primeiro dia, e dois máximos no sétimo dia, o que indica a presença de um e dois semicírculos, respectivamente. A partir de 35 dias, o gráfico volta a apresentar apenas um máximo, com queda acentuada do ângulo de fase a baixas frequências, o que também é característico da presença de processos difusionais.



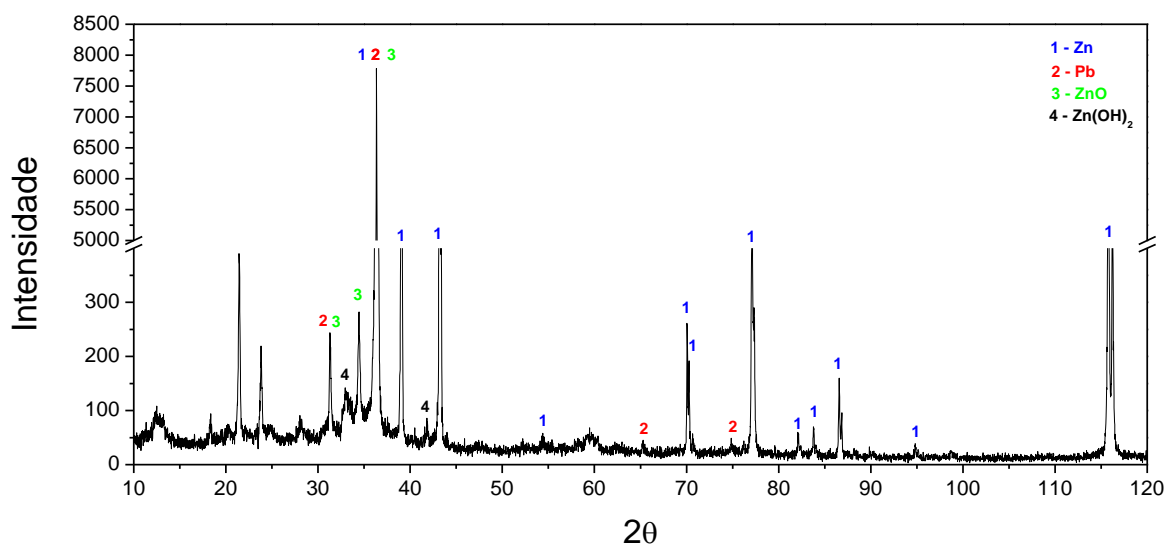
**Figura 5.27** - Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de EIE após 1, 7, 35 e 105 dias de contato do aço galvanizado com o extrato de solo.

A Figura 5.28 mostra a imagem do eletrodo de aço galvanizado em contato com o extrato do solo Neves – Três Marias depois de 105 dias. Na Figura 5.28(a), percebe-se a presença de uma menor quantidade de partículas do solo aderidas à superfície quando comparado com o eletrodo que ficou em contato com o solo Jaguará – São Simão (Figura 5.20(a)), já a Figura 5.28(b), mostra a superfície da amostra sem as partículas aderidas, onde se pode observar a presença do produto de corrosão branco na superfície do eletrodo.



**Figura 5.28** - Eletrodos de aço galvanizado após 105 dias de contato com o extrato do solo Neves – Três Marias. **(a)** eletrodo com as partículas do solo aderidas **(b)** eletrodo sem as partículas do solo aderidas e com produto de corrosão branco.

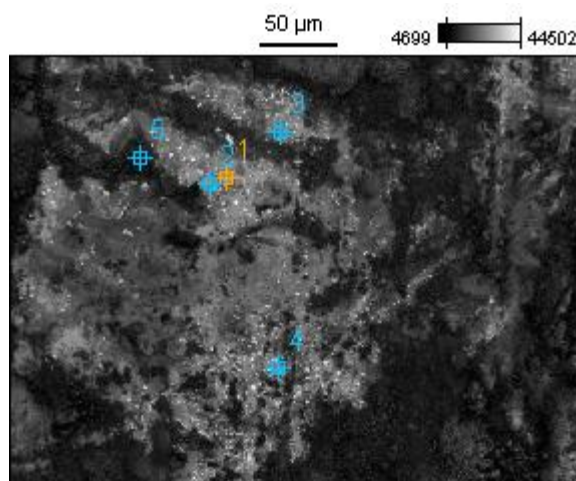
Os eletrodos de aço galvanizado que ficaram 105 dias em contato com o extrato do solo Neves – Três Marias, assim como os expostos ao extrato do solo Jaguará – São Simão por 70 dias, foram caracterizados por difração de raios X. O difratograma obtido (Figura 5.29) apresentou picos muito semelhantes com os do difratograma da amostra que ficou em contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão (Figura 5.21), e alguns picos relativos à presença de componentes do solo ( $2\theta$  entre  $10$  e  $30^\circ$ ) também foram observados.



**Figura 5.29** – Difratograma do eletrodo de aço galvanizado após 105 dias de contato com o extrato do solo Neves –Três Marias.



O produto de corrosão também foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura. Assim como no perfil de aço galvanizado que ficou em contato com o extrato do solo Jaguará – São Simão, foram feitas medidas pontuais na superfície do eletrodo que ficou em contato com o extrato do solo Neves – Três Marias por 105 dias. Os cinco pontos analisados estão apresentados na Figura 5.30 e a composição qualitativa correspondente a cada ponto, obtida por EDS, está apresentada na Tabela 5.15.



**Figura 5.30** – Pontos analisados da superfície de um perfil do aço galvanizado que ficou em contato com o extrato do solo Neves – Três Marias durante 105 dias. Imagem de elétrons retroespalhados.

**Tabela 5.15** – Pontos analisados (Figura 5.30) por EDS da superfície de um perfil do aço galvanizado que ficou em contato com o extrato do solo Neves – Três Marias durante 105 dias.

Ponto analisado	Elemento (%)					
	C	O	Zn	Pb	Si	Al
1	5	6	89	-	-	-
2	3	11	86	-	-	-
3	6	16	71	7	-	-
4	8	17	62	6	7	-
5	29	29	17	-	17	8

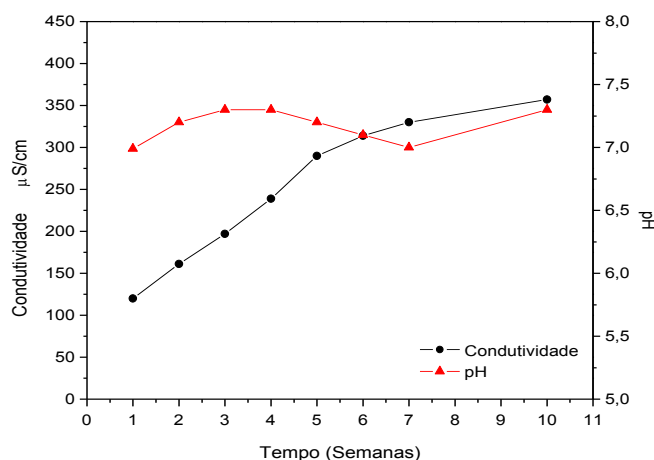
Os resultados da Tabela 5.15 mostram que nos pontos 2 e 3, a porcentagem de oxigênio é consideravelmente elevada, o que indica a presença de óxidos/hidróxidos de zinco. Os pontos 4 e 5, embora também tenham apresentado uma maior porcentagem de oxigênio, apresentaram silício e alumínio, presentes nas partículas de solo que ficaram aderidas na superfície do eletrodo, o que sugere que esses elementos estão presentes na forma de óxidos.

O ponto 1, provavelmente é uma região da superfície do aço galvanizado que não foi aderido produto de corrosão, devido ao menor percentual de oxigênio e ausência de outros elementos.

Na Tabela 5.16 encontram-se as médias dos resultados obtidos para as duas amostras analisadas, calculadas por meio dos ajustes dos dados e dos circuitos equivalentes propostos. Observa-se, ao longo dos dias, uma tendência acentuada de diminuição da resistência do extrato (R1). Esse comportamento, assim como o estudo realizado no extrato do solo Jaguará – São Simão, foi relacionado com a oxidação do zinco da superfície do eletrodo a íons  $Zn^{2+}$  que ficam dissolvidos na solução, o que também foi confirmado por medidas de condutividade (Figura 5.31) que mostraram aumento com o tempo, e pelas análises do extrato de solo depois de 105 dias de contato com o aço galvanizado, que demonstraram que a concentração de Zn aumentou de 0,22mg/L para 2,92mg/L.

**Tabela 5.16** - Média dos parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de EIE de duas amostras de aço galvanizado em contato com o extrato do solo Neves – Três Marias durante 1, 7, 35 e 105 dias.

Tempo de exposição (dias)	Elementos do Circuito Equivalente Proposto								$\chi^2$
	R1 ( $k\Omega.cm^2$ )	Q, Yo	F, n	R2 ( $k\Omega.cm^2$ )	Q, Yo	F, n	R3 ( $k\Omega.cm^2$ )	W	
1	33	$1,12 \times 10^{-5}$	0,8	58	-	-	-	-	$9,00 \times 10^{-4}$
7	16	$2,77 \times 10^{-5}$	0,8	33	$2,89 \times 10^6$	0,7	58	-	$6,00 \times 10^{-4}$
35	5	$0,20 \times 10^{-5}$	0,7	72	-	-	-	$6,57 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-3}$
105	7	$0,10 \times 10^{-5}$	0,8	50	-	-	-	$3,57 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-4}$



**Figura 5.31** - Monitoramento da condutividade e do pH do extrato do solo Neves – Três Marias durante 105 dias.

Como também foi medida a condutividade e o pH de uma alíquota de extrato de solo pura, sem contato com o eletrodo de aço galvanizado, e os resultados mostraram que ambos os parâmetros se mantiveram constantes durante os 105 dias, qualquer mudança nesses parâmetros nas amostras ensaiadas pôde ser atribuída aos fenômenos que ocorrem na interface metal/solução.

Ainda observando a Figura 5.31, assim como no extrato do solo Jaguará – São Simão, pode-se perceber que o pH dos extratos de solo submetidos a ensaios de impedância com aço galvanizado, também não apresentou variações expressivas, e foi mantido próximo de neutro. Esse comportamento também indica que são formados hidróxidos de zinco insolúveis como produtos de corrosão, da reação entre os íons  $Zn^{2+}$  provenientes da dissolução da camada de galvanização, e  $OH^-$  originados da reação catódica de redução do oxigênio, o que impede que o extrato adquira valores de pH mais elevados.

No que se refere à R2 (Tabela 5.16), pode-se inferir que nos primeiros dias, o início da dissolução do Zn é a reação predominante do processo corrosivo, o que diminui a resistência à transferência de carga. À medida que o zinco vai oxidando, os produtos de corrosão vão sendo formados e aderidos na superfície do eletrodo. Essa camada vai ganhando espessura com o tempo, o que aumenta a resistência à transferência de carga do material. Entretanto, como os produtos de corrosão do zinco não são completamente aderentes à superfície, podem ocorrer deslocamentos, o que faz com que a resistência à corrosão possa diminuir e tornar a aumentar novamente com aderência de produtos de corrosão novamente. Além disso, como com o tempo também vão sendo aderidas partículas do solo na superfície do eletrodo, e embora a quantidade dessas partículas seja bem menor do que nos ensaios realizados no extrato do solo Jaguará – São Simão, o desprendimento das mesmas também pode levar a diminuições de R2, e aumento desse mesmo parâmetro devido a aderência das partículas de solo novamente.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados desse trabalho mostraram-se satisfatórios no estudo da corrosão de um aço galvanizado pelo solo, no que se refere à representatividade dos extratos aquosos de solo, à aplicação de técnicas eletroquímicas e à correlação das mesmas com o critério de classificação da agressividade segundo Steinrath. As técnicas eletroquímicas, por sua vez, apresentaram elevada sensibilidade à heterogeneidade e rugosidade inerentes da camada de zinco que reveste a superfície do aço galvanizado, o que faz com que os resultados obtidos devam ser analisados como tendências de comportamento.

A contaminação dos extratos de solo, pela solução de  $\text{NaNO}_3$  do capilar de Luggin, mostrou ter grande influência nos resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas, visto que os extratos de solo apresentam elevada resistência ôhmica. Deste modo, pode-se concluir que qualquer contaminação do extrato de solo compromete a determinação dos parâmetros eletroquímicos com exatidão. A utilização de fios de platina como contra eletrodo e eletrodo de referência mostrou-se uma alternativa adequada para evitar esse tipo de problema, fornecendo resultados satisfatórios e condizentes com a literatura.

Os solos Jaguara – São Simão e Neves – Três Marias foram classificados como não agressivos de acordo com o critério estabelecido por Steinrath. Essa classificação foi reforçada pelos resultados de impedância e de polarização linear e indicaram elevada resistência à corrosão do aço galvanizado nos dois extratos dos solos, e elevada resistência ôhmica das soluções, o que também indica a baixa agressividade de ambos. Embora as técnicas de resistência à polarização linear e extrapolação das tangentes de Tafel sejam mais rápidas e diretas, as mesmas devem ser aplicadas com critério, já que fornecem a soma de todas as resistências do sistema, incluindo as resistências ôhmicas, o que no caso dos extratos de solo, é extremamente relevante.

A principal vantagem oferecida pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, no estudo do processo corrosivo do aço galvanizado nos extratos de solo, é a possibilidade de monitoramento contínuo, sem causar grandes alterações na superfície da amostra. O monitoramento processo de corrosão do aço galvanizado em extratos de solo mostrou que a quantidade de partículas em suspensão na solução interfere expressivamente na resposta e na possibilidade de interpretação dos resultados, mascarando outros processos que poderiam ser observados.

O acompanhamento do processo corrosivo de forma temporal mostrou ainda, que o processo passa por etapas que podem ser controladas por reações de transferência de carga e/ou de transferência de massa. A partir de um determinado tempo, o processo de transferência de massa por difusão torna-se predominante, devido à camada de produto de corrosão formada na superfície do eletrodo metálico. Quando esse estágio é atingido, os parâmetros eletroquímicos, e o perfil dos diagramas de Nyquist e Bode, passam a não apresentar mais mudanças expressivas durante vários dias consecutivos. Pode-se inferir, portanto, que aplicação da EIE em atividades de inspeção de estruturas enterradas, possivelmente poderá sugerir o início do processo corrosivo, mas dificilmente poderá indicar o estado de degradação da estrutura metálica.

Uma conclusão importante desse trabalho constitui-se na verificação de que as técnicas eletroquímicas, aliadas aos parâmetros físico-químicos dos solos, são potencialmente promissoras na avaliação da agressividade dos solos e no estudo do desempenho frente à corrosão de materiais nesse tipo de meio, devendo ambos serem aplicados de forma conjunta. Visto que os mecanismos de corrosão de estruturas metálicas enterradas são considerados extremamente complexos, esse estudo, realizado em laboratório, pode contribuir para trabalhos futuros que serão realizados em campo. Entretanto, para aplicação das técnicas eletroquímicas no solo “*in natura*”, estas devem ser adaptadas, considerando condições de resistividade ainda mais elevada do solo em relação ao extrato de solo, presença de possíveis sinais interferentes e a elevada heterogeneidade desse tipo de meio.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Caracterizar os solos quanto à agressividade com a medida de parâmetros físico-químicos no campo, visando diminuir ao máximo a possibilidade de erros na determinação dos parâmetros como umidade, resistividade e potencial redox;
- Avaliar a presença de microrganismos nos solos, o que indicaria a possibilidade de corrosão microbiológica;
- Realizar ensaios temporais de impedância em extratos de solos submetidos à filtração e comparar com resultados sem filtração.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, Z. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. Great Britain: Elsevier, 2006. 656p.
- ALAMILLA, J. L.; ESPINOSA-MEDINA, M. A. E SOSA, E. Modeling Steel Corrosion Damage in Soil Environment. Corrosion Science, v.51, p. 2628–2638, 2009.
- ALBERTI, E. L. Desenvolvimento de Técnicas de Diagnóstico da Corrosão em Pés de Torres de Linhas de Transmissão por Meio de Aplicação de Técnicas Eletroquímicas. 2004. 95 folhas. Dissertação (Engenharia e Ciência dos Materiais) – PIPE/UFPR, 2004.
- ASGARI, H.; TOROGHINEJAD, M. R.; GOLOZAR, M. A. On Texture, Corrosion Resistance and Morphology of Hot-Dip Galvanized Zinc Coatings. Applied Surface Science, v. 253, p.6769–6777, 2007.
- ASTM A 572/A 572M – 07 Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Columbium-Vanadium Structural Steel.
- ASTM G59 – 97 (2009) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/G59.htm>> Acesso em: 19 de março de 2012.
- BARBALAT, M.; LANARDE, L.; CARON, D.; MEYER, M.; VITTONATO, J.; CASTILLON, F. E FONTAINE, S.; REFAIT, PH. Electrochemical Study of the Corrosion Rate of Carbon Steel in Soil: Evolution With Time and Determination of Residual Corrosion Rates Under Cathodic Protection. Corrosion Science, v.55, p.246–253, 2012.
- BENMOUSSA, A.; HADJEL, M.; TRAISNEL, M. Corrosion Behavior of API 5L X-60 Pipeline Steel Exposed to Near-Neutral pH Soil Simulating Solution. Materials and Corrosion, v.57, n.10, p.771-777, 2006.
- BRETT, A. M. O. e BRETT, C, M, A. Electroquímica: Princípios Métodos e Aplicações. Coimbra: Almedina, 1996. 471p.
- BUENO, H. A. S. Avaliação Integrada de Mecanismos de Falha por Corrosão em Dutos. 2007. 295 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- CACHET, C.; GANNE, F.; MAURIN, G.; PETITJEAN, J.; VIVIER, V.; WIART, R. EIS Investigation of Zinc Dissolution in Aerated Sulfate Medium. Part I: Bulk Zinc. Electrochimica Acta, v.47, p.509–518, 2001.
- CHAWLA, S. L e GRUPTA, R K. Materials Selection for Corrosion Control. United States of America: ASM International, 1993. 508p.
- CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. S. M.; HESSEL, R. Espectroscopia de Impedância Laboratório de Ensino. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.30, n.4, p.4504-1-4504-2, 2008.

- COLE, I. S e MARNEY, D. The Science of Pipe Corrosion: A Review of the Literature on the Corrosion of Ferrous Metals in Soils. *Corrosion Science*, v. 56, p.5–16, 2012.
- CUNAT, P. J. Corrosion Resistance of Stainless Steels in Soils and in Concrete. In: Plenary Days of the Committee on the Study of Pipe Corrossion. Ceocor, Biarritz, 2001.
- DEXTER, S. C. ASM HANDBOOK – Microbiologically influenced corrosion. States United of America: ASM International Volume 13A, 2003. p.787.
- EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de solos. 2ª Edição. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SPI, 2006. 306p.
- FERREIRA, C. A. M.; PONCIANO, J. A. C.; VAITSMAN, D. S. e PÉREZ, D. V. Evaluation of the Corrosivity of the Soil Through its Chemical Composition. *Science of the Total Environment*, v.388, p.250–255, 2007.
- FONTANA, M. G. Corrosion Engineering; 3ª Edição. Singapura: McGraw-Hill, 1987. 556p.
- FRANKEL, G. S. Electrochemical Techniques in Corrosion: Status, Limitations, and Needs. *Journal of ASTM International*, v.5, n.2, p.1-27, 2008.
- GRAHAM, M. J.; BEAUBIEN, P. E.; SPROULE, G. I. A Mossbauer Study of Fe-Zn Phases on Galvanized Steel. *Journal of Materials Science*, p.626-230, 1980.
- GENTIL, V. Corrosão; 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007. 353p.
- GÓES, M. A. C.; LUZ, A. B. e POSSA, M. V. Tratamento de Minérios; 4ª Edição. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2004. 34p.
- HARRINGTON, D. A.; DRIESSCHE, P. V. D. Mechanism and Equivalent Circuits in Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v.56, p.8005–8013, 2011.
- HEIM, G e SCHWENK, W. Coatings for Corrosion Protection. *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*. 3ª Edição. Houston: Elsevier, 1997. p.153.
- JUNIOR, O. R. Viabilidade dos Revestimentos Anticorrosivos com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ Cu, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ Ni e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ Al Aplicados por Aspersão Térmica para Estruturas Enterradas de Linhas de Transmissão. 2011. 243 folhas. Tese (Engenharia e Ciência dos Materiais) – PIPE/UFPR, 2011.
- LEBRINI, M.; TRAISNEL, M.; GENGEMBRE, L.; FONTAINE, G.; LERASLE, O.; GENET, N. Electrochemical Impedance Spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the Corrosion Behavior of Galvanized Steel and Electroplating Steel. *Applied Surface Science*, v.257, p.3383–3387, 2011.
- LEONARD, R. W. ASM HANDBOOK – Continuous Hot Dip Coatings. States United of America: ASM International Volume 13A, 2003. p.787.
- LINS, V. F.; FERREIRA, M. L. M.; SALIBA, A. P. Avaliação da Corrosão de Aços Carbono Baixa Liga pelo Solo. In: 11ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – XI COTEQ, 2011, Porto de Galinhas, Brasil.



LIU, T. M.; WU, Y. H.; LUO, L.; X.; SUN, C. Effect of Soil Compositions on the Electrochemical Corrosion Behavior of Carbon Steel in Simulated Soil Solution. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, v.41, n.4, p.228-233, 2010.

LÓPEZ, E.; OSELLA, A. e MARTINO, L. Controlled Experiments to Study Corrosion Effects due to External Varying Fields in Embedded Pipelines. *Corrosion Science*, v.48, p.389–403, 2006.

LORENTZ E MANSFELD. Determination of Corrosion Rates by Electrochemical DC and AC Methods. *Corrosion Science*, v.21, n.9, p.647-672, 1981.

LOUREIRO, A. M. V. Estudo da corrosão de dutos enterrados em solos contaminados por substâncias químicas. 2007. 147 folhas. Dissertação (Mestrado em Ciências) – EQ-ANP/UFRJ, 2005.

LOUREIRO, A.; BRASIL, S.; YOKOVAMA, L. Estudo da Corrosividade de Solo Contaminado por Substâncias Químicas Através de Ensaio de Perda de Massa e Índice de Steinrath. *Corrosão e Proteção de Materiais*, n.4, v.26, p.113-121, 2007.

MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, v.20, p.289-305, 1992.

MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. New York: John Wiley and Sons, 1987. 346p.

MACKOWIAK, J E SHORT, N. R. Metallurgy of Galvanized Coatings. *International Metals Reviews*, n.1, 1979.

MAGALHÃES, F. C. M.; BAPTISTA, W.; PENNA, M. O.; SILVA, E.D.; OLIVEIRA, H; B. O. COSTA, J. C.M. Critérios para Avaliação da Corrosividade de Solos por Bactérias Redutoras de Sulfato. In: 16ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – VI COTEC, 2002, Salvador, Brasil.

MANSFELD, F. Tafel Slopes and Corrosion Rates Obtained in the Pre-Tafel region of Polarization Curves. *Corrosion Science*, v.47, p.3178–3186, 2005.

MANSFELD, F.; KENDING, M. W.; TSAI, S. Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. II. Experimental Approach and Results. *Corrosion*, p.570-580, 1982.

McCAFFERTTY, E. *Introduction to Corrosion Science*. London: Springer, 2010. 583p.

MORETO, J. A.; CASTRO, D. B. V.; ROSSIMO, L. S.; MALUF, O.; SPINELLI, D. e TARPANI, J. R. Estudo da Corrosão Atmosférica em Perfis que Compõem a Estrutura Galvanizada de Sustentação de Cabos de Transmissão de Energia Elétrica. In: INTERCORR, 2010, Fortaleza, Brasil.

MOUANGA, M.; BERCOT, P. Comparison of corrosion Behaviour of Zinc in NaCl and in NaOH Solutions. Part II: Electrochemical Analyses. *Corrosion Science*, v.52 , p.3993–4000, 2010.

- NÓBREGA, C. A.; KIANG, C. H.; OLIVERIA, A. C.; BRAGA, J.; FERREIRA, J.; OLIVA, A. E PEDE, M. A. Z. Avaliação Preliminar da Corrosividade de Solo com o Emprego de Resistividade Elétrica em uma Planta Industrial Utilizada para Armazenamento de Derivados de Petróleo. *Geociências*, v. 22, N. Especial, p.83-93, 2003.
- NOOR, E . A. Comparative Analysis for the Corrosion Susceptibility of Cu, Al, Al–Cu and C-steel in Soil Solution. *Materials and Corrosion*, v.62, n.8, p.786-795, 2011.
- OGUZIE, E. E.; AGOCHUKWU, I. B. e ONUCHUKWU, A. I. Monitoring the Corrosion Susceptibility of Mild Steel in Varied Soil Textures by Corrosion Product Count Technique. *Materials Chemistry and Physics*, v.84, p.1–6, 2004.
- OLIVEIRA, J. R. Aplicação de Métodos Eletroquímicos para a Análise da Corrosividade do Solo. 2007. 187 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- ORAZEM, M. E. e TRIBOLLET, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 533p.
- PERNICE, P.; ARPAIA, M. e COSTANTINI, A. Steel Corrosion Rate in Soil by AC e DC Electrochemical Methods. *Material Chemistry and Physics*, v.23, p.323-330, 1990.
- PINHEIRO, C. L.; SANTOS, M. C. e FILHO, J. C. C. Estudo da Corrosão por Solos Amazônicos Através de Técnicas Eletroquímicas. In: INTERCORR, 2010, Fortaleza, Brasil.
- POORQASEMI, E.; ABOOTALEBI, O.; PEIKARI, M. e HAQDAR, F. Investigating Accuracy of the Tafel Extrapolation Method in HCl solutions. *Corrosion Science*, v.51, p.1043–1054, 2009.
- PRESS, F.; GROTZINGER, J.; SIEVER, R.; JORDAN, T. H. *Para Entender a Terra*; 4ª Edição. Santana: Artmed, 2006. 656p.
- QUEIROZ, G. A.; MALTA, T. B. S.; ANDRADE, J. S; VINHAS, G. M e LIMA, M. A. G. A. Biorrosão em Solos: um Estudo de Cupons de Aço Carbono API 5LX60. In: 6º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás – VI PEDPETRO, 2011, Florianópolis, Brasil.
- ROBERGE, P. R. *Handbook of Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill, 1999. 1130p.
- RUIZ, H. A. Incremento da Exatidão da Análise Granulometria do Solo por meio da Coleta da Suspensão (Silte + Argila). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.29, p.297-300, 2005.
- SANTOS, A. O. Estudo da Resistência a Corrosão em Aço e Revestimentos Visando Aplicação em Hastes de Bombeiro de Petróleo, 2008. 143 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade de Tiradentes, Aracaju, 2008.
- SERÉ, P. R.; CULCASI, J. D.; ELSNER, C. I.; A, DI SARLI, A.R. Relationship Between Texture and Corrosion Resistance in Hot-Dip Galvanized Steel Sheets. *Surface and Coatings Technolog*, v.122 p.143–149, 1999.
- SERRA, E. T. *Corrosão e Proteção Anticorrosiva dos Metais no Solo*. Rio de Janeiro: CEPTEL, 2006. 169p.

SILVA, J. M.; PEREIRA, V.; LEAL, M. F. Experiência da COPEL na Aplicação do Sistema de Proteção Catódica em Linhas de Transmissão Convencionais. In: Seminário Nacional De Manutenção Do Setor Elétrico – II SEMASE, 1998, Curitiba, Brasil.

SILVA, M. J e BRASIL, S. L. Critério de Avaliação da Corrosividade de Solos Baseado na Sobretensão de Hidrogênio. *Corrosão e Proteção de Materiais*, v.29, n.1, p.19-25, 2010.

SILVERMAN, D. C. e PUYEAR, D.B. Effects of Environmental Variables on Aqueous Corrosion States United of America: ASM International Volume 13A, 2003. p.69.

SORESEN, P. A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K. Anticorrosive Coatings: A Review. *Journal of Coatings Technology and Research*. v.6, n.2, p.135-176, 2009.

STRUTZENBERGER, J. e FADERL, J. Solidification and Spangle Formation of Hot-Dip-Galvanized Zinc Coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.29, p.631-646, 1998.

TAYLOR, S. R. e GILEADI, E. Physical Interpretation of the Warburg Impedance. *Corrosion Science*, v.51, n.9, 1995.

TRABANELLI, G.; ZUCCHI, F.; ARPAIA, M. Methods of Determination of soil Corrosiveness with Respect to Metallic Structures. *Chinica Pura ed Applicata*, v.3, n.4; p.43-59, 1972.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 163p.

WU, Y. H.; LIU, T. M.; LUO, S. X.; SUN, C. Corrosion Characteristics of Q235 Steel in Simulated Yingtan Soil Solutions. *Mat.-wiss. u.Werkstofftech*, v.41, n.3, p.142-146, 2010.

YAHAYA, N.; NOOR, N. M.; OTHMAN, S. R.; SING, L. K.; MAT DIN, M. New Technique for Studying Soil – Corrosion of Underground Pipeline. *Journal of Applied Sciences*, v.11, n.9, p.1520-1518, 2011.

YADAV, A. P. Electrochemical Impedance Response of Zn and Galvanized Steel Corroding under Marine Atmospheric Environments. *Journal of Nepal Chemistry Society*. v.23, 2008/2009.

ZANG, G. ASM HANDBOOK - Corrosion of Zinc and Zinc Alloys. States United of America: ASM International Volume 13B, 2005. p.403, 410.