

A DIFUSÃO DO OXIGÊNIO COMO FATOR LIMITANTE DA CORROSÃO DE ESTACAS METÁLICAS

Fabio Domingos Pannoni, Ph.D.

RESUMO: Este artigo apresenta, de forma sucinta, os mecanismos eletroquímicos envolvidos no processo de corrosão de estacas de aço e descreve, com algum detalhe, como o processo é controlado pela difusão do oxigênio no solo.

PALAVRAS-CHAVE: Durabilidade, Estacas, Aço, Corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Estacas de aço têm sido utilizadas em todo o mundo há mais de 120 anos e sua durabilidade tem excedido todas as estimativas teóricas de durabilidade, especialmente em solos muito agressivos ou contaminados por produtos químicos (Pannoni e Lazari, 2008). Não há caso relatado na literatura internacional de falha estrutural causada pela corrosão de estacas de aço.

A farta literatura disponível tem indicado que os solos naturais são tão deficientes em oxigênio que o aço não é apreciavelmente afetado pela corrosão, independentemente do tipo de solo ou de suas propriedades. Características tais como tipo de solo, drenagem, resistividade elétrica, pH ou composição química não são de valia na determinação da corrosividade de um solo (Beckwith, 1979, Bruce, 1979 e Osaki, 1982).

Este artigo técnico discorre sobre os mecanismos básicos envolvidos na corrosão de estacas de aço e de como a falta de oxigênio no solo acaba por controlar a velocidade do processo. O artigo apresenta, ainda, os fundamentos de uma técnica – a medida do potencial de corrosão – que permite monitorar o desempenho de estacas metálicas frente à corrosão, ao longo da vida da estaca.

2. CORROSÃO ELETROQUÍMICA

Porque a corrosão ocorre é, em geral, mais

fácil de entender do que como ela se dá. A maior parte dos metais existe em estado natural como compostos (óxidos, sulfetos, carbonatos, etc.). Este é o seu estado termodinamicamente estável. Nós retiramos estes compostos do solo, extraímos o metal e, então, confeccionamos artigos de nossa utilidade.

A menos que tenhamos alterado substancialmente o metal (p.ex., pela criação de uma liga metálica), a termodinâmica não terá sido alterada. Quando expusermos este artigo a um ambiente natural, ele – se não protegido – reverterá ao seu estado natural através da corrosão, gerando diferentes produtos de corrosão.

Existem metais na natureza que se encontram como elementos puros. O ouro é um exemplo. Ele possui excelente resistência à corrosão em ambientes naturais.

A importância da termodinâmica no exemplo acima ocorre em todos os ambientes. A corrosão somente será possível se os seus produtos forem mais estáveis – energeticamente falando – do que os reagentes. Nem todas as reações termodinamicamente possíveis acontecem, e isto nos leva a como o processo de corrosão ocorre. A maior parte dos processos de corrosão envolve reações eletroquímicas.

O aço carbono é o material estrutural mais utilizado em nossa sociedade. Inicialmente, vamos considerar o comportamento do aço

em uma solução concentrada de ácido clorídrico. O aço reage vigorosamente com o ácido, passando lentamente à solução, e o gás hidrogênio é liberado.

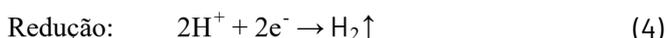
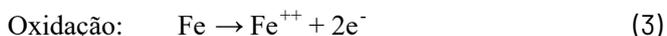
A reação pode ser descrita como:



Podemos observar, a olho nú, que o aço, sólido, gradualmente desaparece e que um gás é liberado, mas, o que acontece em solução? A solução, na reação acima, está ionizada. Ela contém íons carregados positivamente e negativamente. O ácido clorídrico contém íons hidrogênio (H^+) e íons cloreto (Cl^-). Uma gota de ácido conterá milhões de cada um destes íons. De modo semelhante, o cloreto ferroso em solução pode ser considerado como íons ferrosos (Fe^{++}) e íons cloreto (Cl^-). Assim, a equação (1) pode ser escrita como:



Podemos observar que o aço foi convertido a íon ferroso, que possui duas cargas positivas. Por definição, diz-se que o ferro foi oxidado (isto é, perdeu elétrons). Por outro lado, os íons hidrogênio receberam, cada um deles, um elétron. Eles foram, assim, reduzidos. A reação global pode ser considerada como sendo constituída por duas reações separadas:



As equações (3) e (4) acontecem sobre a superfície metálica. As áreas onde a oxidação acontece são definidas como "anodos" e aquelas onde a redução acontece, "catodos". Um potencial elétrico é desenvolvido entre as áreas anódicas e as áreas catódicas. Os elétrons produzidos na equação (3) fluem através do metal para as áreas catódicas, sendo utilizados pela reação (4). Os íons hidrogênio existentes nas proximidades das áreas anódicas não são necessários ali, e, sob a influência da diferença de potencial existente, fluem para as áreas catódicas, de modo a sustentar a reação de redução. Observamos, desse modo, um circuito elétrico completo. Uma corrente flui do anodo para o catodo. Quanto mais rápido o sólido for convertido a íons ferrosos (isto é, quanto maior for a velocidade de corrosão), maior será a corrente fluindo nesta "cela de corrosão".

O mecanismo para o exemplo acima está representado, de forma esquemática, na figura 1.

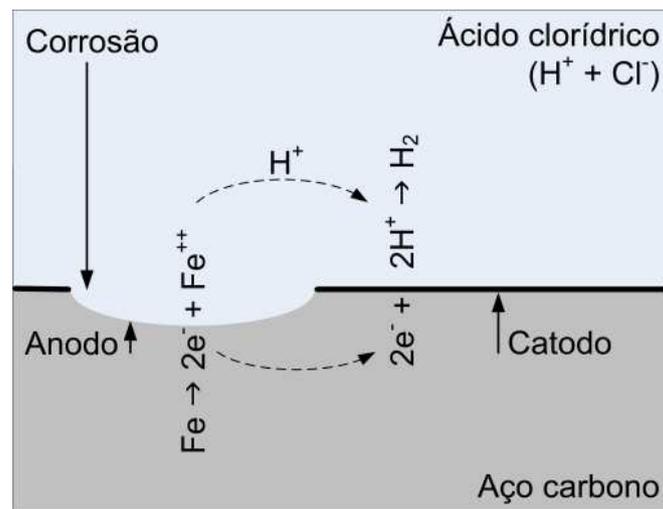
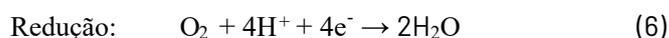


Figura 1: Corrosão do aço carbono em ácido clorídrico.

Muitas destas celas de corrosão se desenvolvem sobre a superfície metálica. Anodos podem ser convertidos a catodos, e vice-versa. O resultado final é o desenvolvimento, por toda a superfície metálica, da corrosão generalizada.

As equações (3) e (4) devem ocorrer na mesma velocidade, de modo a conservar a eletroneutralidade do metal. Se a equação (3) parar, por alguma razão, a equação (4) também deve parar, e vice-versa. Este comportamento é fundamental no controle da corrosão.

E o que dizer para uma estaca de aço enterrada no solo? Não existirão diferenças importantes. A corrosão das estacas de aço imersas na maior parte dos solos naturais se dá como:



3. A CORROSÃO PODE ACONTECER?

Porque alguns metais corroem em certos ambientes, enquanto outros não? As leis da termodinâmica nos ensinam que, para que uma reação aconteça, ela deve possuir uma mudança de energia livre (ΔG) negativa. Para as reações eletroquímicas:

$$\Delta G = -nFE \quad (8)$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday e E é o potencial da cela. Para que a reação seja espontânea (ΔG negativo), o potencial da cela, E , deve ser positivo.

O que é potencial de cela? Primeiro, vamos considerar as reações anódicas e catódicas em detalhe.

Se um componente em de aço for colocado em uma solução contendo íons ferrosos, uma diferença de potencial $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{++}}$ será desenvolvida entre os átomos de ferro do aço sólido e os íons de ferro em solução. Este potencial pode ser medido com um voltímetro através de sua conexão com um eletrodo de referência (inerte) colocado na própria solução.

É importante ressaltar que, até o momento, não estamos discutindo corrosão, mas somente o conceito de potencial de equilíbrio existente entre um metal e seus íons em solução. Este potencial é chamado de "potencial de meia cela" porque corresponde a um eletrodo que forma metade (isto é, o anodo) de uma cela de corrosão. De modo similar, um potencial de meia-cela existe para a reação catódica.

Um potencial de meia-cela medido depende da concentração dos íons em solução. Se os íons metálicos estiverem presentes na concentração de 1 grama/litro (isto atividade unitária), o potencial de meia-cela é chamado de "Potencial de meia-cela padrão". Se este potencial for conhecido, então o potencial de meia-cela em qualquer concentração pode ser calculada utilizando a equação de Nerst.

Por convenção, a reação de redução do hidrogênio, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, é considerada como sendo um potencial de meia cela de zero Volts. Todos os outros potenciais de meia cela são medidos com respeito ao hidrogênio. Uma lista sucinta destes potenciais pode ser encontrada na Tabela I.

Estes potenciais são chamados de potenciais de oxidação-redução (ou potenciais redox) porque eles representam reações de oxidação ou redução. Por exemplo, $\text{Fe}^{+++} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{++}$ é uma reação de redução, enquanto que $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + \text{e}^-$ é uma reação de oxidação. O potencial de eletrodo para cada uma destas duas reações é numericamente o mesmo.

O potencial de cela E que é utilizado na equação de mudança de energia livre, equação (8), é definida como sendo a diferença de potencial entre as meia celas do catodo e anodo. Por exemplo, para o aço imerso em uma solução ácida, temos:

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{++}}$$

$$E = 0 - (-0,440) = +0,440 \text{ V} \quad (9)$$

Como E é positivo, ΔG da equação (8) é negativo, e, a reação, possível.

Do mesmo modo, para o aço imerso na maior parte dos solos naturais, temos:

$$E = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{++}}$$

$$E = +0,401 - (-0,440) = +0,841 \text{ V} \quad (10)$$

A reação é possível, pois ΔG na equação (8) será negativo. Esta situação corresponde ao enferrujamento do aço carbono na atmosfera e de uma estaca metálica imersa em solo natural.

Tabela I – Potenciais de oxi-redução padrão

Reação	Volts*
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{+++} + 3\text{e}^-$	+1,498
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,498
$\text{Fe}^{+++} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$	+0,771
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^-$	+0,337
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{++} + 2\text{e}^-$	-0,250
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$	-0,440
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+++} + 3\text{e}^-$	-0,744
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + 2\text{e}^-$	-0,763
* = Volts versus eletrodo padrão de hidrogênio, a 25°C	

Se, agora, considerarmos uma pepita de ouro mergulhada em uma solução ácida, o que acontecerá? Ela sofrerá corrosão?

O potencial de cela para esta reação será dado por:

$$E = 0 - 1,498 = -1,498 \text{ V} \quad (11)$$

A reação é impossível, pois DG, na equação (8), será positivo. Esta conclusão é válida para todas as combinações metal/íon metálico com potenciais redox mais positivos do que o hidrogênio.

4. COM QUE VELOCIDADE A CORROSÃO OCORRERÁ?

Para determinar a possibilidade de uma certa reação de corrosão, consideramos a operação independente de anodos e catodos, sem um fluxo de corrente entre eles. O que acontecerá em um caso real de corrosão, onde eles estão juntos, em curto-circuito?

Se a resistência elétrica da solução, entre anodos e catodos for infinita, então, os potenciais dos anodos e catodos serão os mesmos descritos anteriormente, isto é, com valores de seus potenciais de meia cela. Nesta condição, a corrente será zero (pela lei de Ohm, $I = E/R$), e nenhuma corrosão ocorrerá.

No outro extremo, se a resistência for zero, a corrente será infinita, e teríamos corrosão instantânea e total do metal.

Na prática, a resistência se aproxima de zero, o que resulta em uma corrente finita máxima.

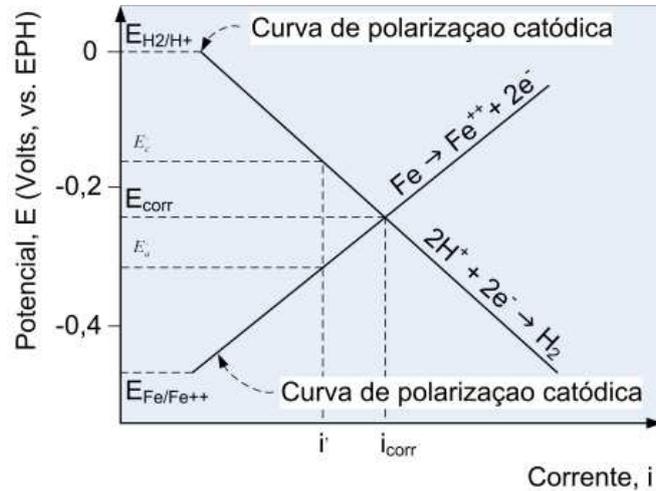


Figura 2: Curvas de polarização para o aço carbono imerso em uma solução ácida.

Quando uma corrente flui entre o anodo e o catodo, ambos os potenciais mudam (Bockris, 2000). Esta mudança é chamada polarização. A polarização reduz a diferença de potencial entre as áreas anódicas e catódicas (o potencial termodinamico para a reação decresce), como ilustrado na figura 2. A corrente que flui entre o anodo e o catodo, em qualquer ponto, é dada por:

$$i = (E_c - E_a) / R \tag{12}$$

Onde R é a resistência total do circuito (metal, solução, alguma película superficial, etc.), E_c e E_a são os potenciais dos catodos e anodos, respectivamente.

Devido ao fato de que os anodos e os catodos são, de modo geral, muito pouco distantes, R é pequeno. Assim, para uma máxima corrente(finita), $E_c - E_a$ deve ser pequeno e o ponto de intersecção das curvas (Figura 2) é uma boa estimativa das condições existentes durante a corrosão. De fato, as verdadeiras condições estão situadas levemente à esquerda do ponto de intersecção, de modo a manter uma pequena diferença de potencial entre as áreas anódicas e catódicas, que impulsiona a corrente através do circuito.

Uma vez que o metal tenha entrado em equilíbrio com seu ambiente (corrosivo), e esteja corroendo livremente, ele possuirá um potencial de corrosão E_{corr}

e uma densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , entre as áreas anódicas e catódicas.

O potencial de corrosão, E_{corr} , pode ser facilmente medido experimentalmente com o arranjo mostrado na figura 3.

Mede-se, assim, a diferença de potencial entre o metal, sob corrosão, e seus ions em solução. O potencial de corrosão não deve ser confundido com a quantidade termodinâmica previamente descrita, o potencial da cela.

A densidade de corrente de corrosão pode ser convertida à velocidade de corrosão através do uso das Leis de Faraday:

$$R_{mpy} = 3,30Ie/\rho \tag{13}$$

Onde R_{mpy} é a velocidade de corrosão, $\mu\text{m/ano}$, I é a densidade de corrente, mA/cm^2 , e e é o peso equivalente do metal, g, e r é a densidade do metal, g/cm^3 .

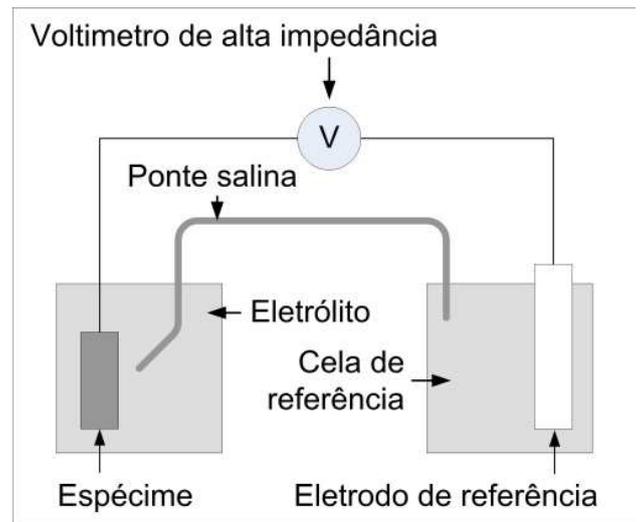


Figura 3: Equipamento utilizado para a medida do potencial.

5. POLARIZAÇÃO

É muito importante entender o significado da polarização. Ela é a principal razão da baixa velocidade de corrosão das estacas de aço imersas nos solos naturais.

Definimos polarização como sendo a mudança de potencial de um eletrodo conforme a corrente flui dele ou para ele. Para uma dada corrente, esta mudança pode ser pequena ou grande, como mostrado na Figura 4a. Conforme o grau de polarização aumenta, a velocidade de corrosão

decrece. A polarização sobre o anodo pode ser menor do que (ou maior do que) aquela observada sobre o catodo, como apresentado nas Figuras 4b e 4c. Por simplicidade, utilizaremos o caso da polarização mista, ilustrada em 4a, nos exemplos que se seguirão. Deve ser observado que as curvas não são, necessariamente, linhas retas, como ilustrado nas figuras.

Antes de descrevermos os diferentes tipos de polarização, devemos considerar um exemplo específico. Quando o aço carbono corrói em uma solução ácida, os íons hidrogênio são reduzidos no catodo, formando gas hidrogênio. A molécula de hidrogênio não é mais necessária pela reação de corrosão. De fato, ela "atrapalha" a continuidade da reação, pois dificulta que outros ions hidrogênio possam chegar na superfície metálica e reagir. O gás hidrogênio pode, assim, retardar - ou polarizar - a operação catódica. A situação é ilustrada na figura 5. Nesta condição, a corrosão continuará, mas mais lentamente do que poderia, se as moléculas do gas hidrogênio forem rapidamente retiradas da superfície metálica.

Vamos agora considerar, no mesmo exemplo, o que acontece se borbulharmos ar na solução ácida. O oxigênio se combina com o hidrogênio na superfície metálica e o remove. Isto proporciona locais físicos para que haja uma rápida redução no catodo. Deve-se observar que o oxigênio não toma parte nesta reação eletroquímica. Ele simplesmente remove um dos subprodutos que estava dificultando (polarizando) o ataque posterior. Isto pode ser observado na Figura 5. O oxigênio, neste caso, despolarizou a reação. O papel do oxigênio, como descrito acima, não está estritamente correto. De fato, ele influencia outra reação catódica, mas esta consideração foge do escopo deste artigo. A figura 5, assim, nos dá uma boa idéia do uso dos chamados "diagramas de polarização".

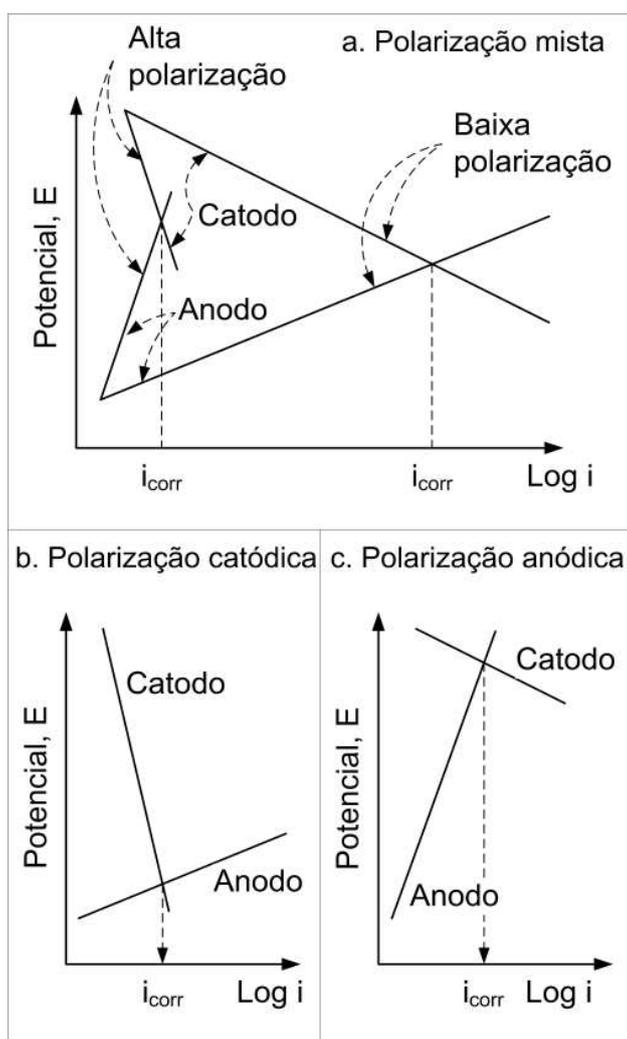


Figura 4: Efeito da polarização nos eletrodos.

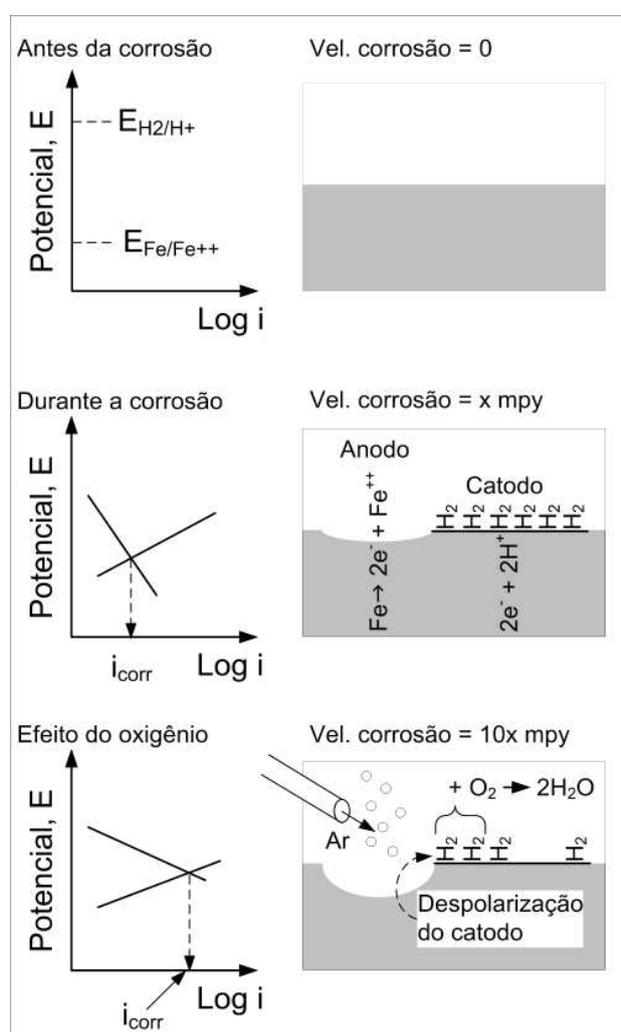


Figura 5: Como a aeração despolariza o hidrogênio no catodo.

Vamos, agora, considerar algumas razões para a existência da polarização. Existem, basicamente, três: ativação, concentração e resistência.

A polarização de ativação é o resultado da existência de uma etapa lenta em uma reação de eletrodo, no anodo ou no catodo. Por exemplo, quando o

hidrogênio evolui no catodo, a reação pode ser desmembrada em:



O primeiro estágio ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}\bullet$) ocorre rapidamente, enquanto que o segundo ($2\text{H}\bullet \rightarrow \text{H}_2$) é geralmente lento, sendo a etapa controladora do processo.

A polarização de concentração é a responsável direta pela baixa velocidade de corrosão das estacas de aço cravadas em solos naturais. Ela corresponde a uma diminuição da velocidade da reação devido a insuficiência de uma espécie (ou um excesso de espécies indesejadas) na superfície do eletrodo. Ela é dependente das velocidades de difusão das espécies, e pode ser diminuída - quando falamos de soluções aquosas - pela agitação da solução. O problema da polarização de concentração relacionado à evolução do hidrogênio sobre o catodo é ilustrado na figura 6.

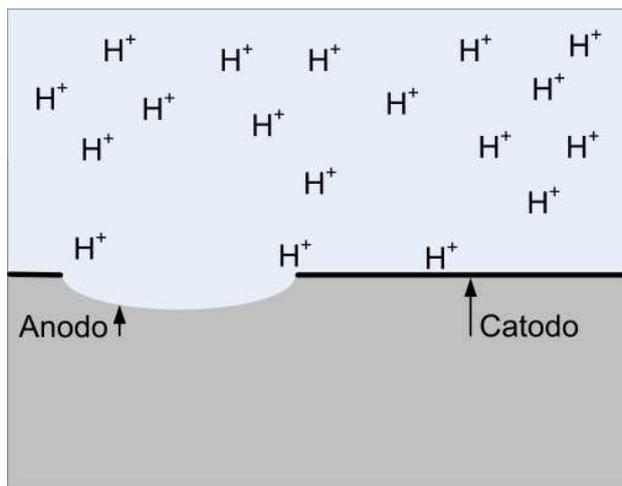


Figura 6: Polarização de concentração. Os íons hidrogênio difundem para o catodo mais lentamente do que a reação de redução ocorre sobre o metal.

A polarização de resistência corresponde à queda de potencial através do eletrólito (que reage sobre o eletrodo) e existência de qualquer produto de corrosão sobre este (p.ex., películas superficiais).

6. ESTACAS DE AÇO CRAVADAS NO SOLO E A POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

A reação global que descreve o enferrujamento de uma estaca cravada em um solo natural com $6 < \text{pH} < 10$ é descrita pelas equações 5, 6 e 7. Desde que haja livre-trânsito dos íons no solo, teremos a combinação, na fase aquosa, dos íons Fe^{2+} e OH^- , formando o $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Havendo algum oxigênio

disponível, esta espécie química será rapidamente transformada em FeOOH (ferrugem) sobre a superfície metálica. Assim, assume-se que a velocidade de corrosão seja controlada tanto pelo processo anódico quanto catódico.

Para que a corrosão aconteça, entretanto, o agente oxidante deve chegar à superfície do aço. Do mesmo modo, os produtos de reação devem ser eliminados da superfície metálica através do transporte para o interior do eletrólito, isto é, da água existente entre as partículas constituintes do solo. Se o transporte de massa dos reagentes ou produtos for lento, a concentração de espécies químicas próxima da superfície da estaca será consideravelmente diferente daquelas verificadas no seio do solo, distante da estaca.

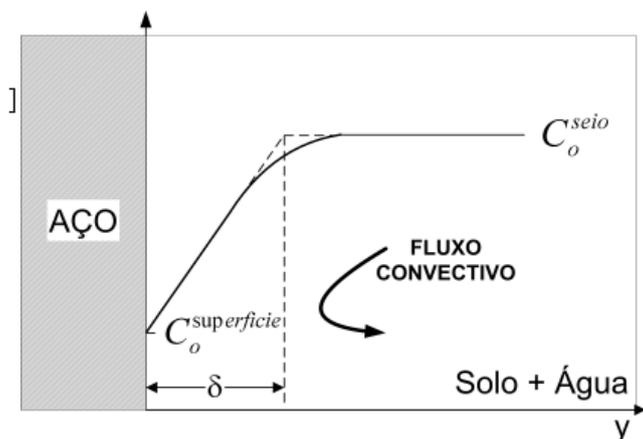
Sob estas novas condições, as reações envolvidas no processo de corrosão acabam por consumir espécies químicas que, devido à difusão, não são repostas rapidamente. Devido ao fato de que a velocidade da reação catódica é proporcional à concentração do reagente na superfície metálica, a velocidade da reação será limitada pela diminuição da concentração do oxidante (isto é, haverá polarização). Desse modo, o processo de corrosão será totalmente controlado pela polarização de concentração, isto é, pelo transporte de massa.

Como a velocidade de corrosão é agora determinada pela velocidade de transporte dos reagentes até o local onde acontece a corrosão, este fluxo necessita, de algum modo, ser calculado.

Três mecanismos contribuem para o transporte de massa no interior do eletrólito: difusão, convecção e migração. Para espécies neutras tais como o oxigênio dissolvido e para espécies iônicas presentes em pequenas quantidades no solo, as contribuições da migração e da convecção são desprezíveis. O transporte ocorre, basicamente, por difusão. A descrição do transporte por difusão é feita, em geral, pelo modelo da camada de difusão de Nerst (uma simplificação da Equação de Fick), que postula que o volume de eletrólito pode ser dividido em duas regiões (Figura 7).

O oxidante (O) será transportado à uma velocidade que é proporcional ao gradiente do perfil concentração-distância. Este é o postulado da primeira lei de Fick, que se aplica sob condições de equilíbrio, isto é, a concentração do oxidante e o gradiente de concentração são constantes com o tempo:

$$J = -D \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right) \quad (15)$$



Sob a condição limite $C_o^{superfície} \rightarrow 0$, uma corrente máxima é obtida:

$$(i_{catódico})_{limite} = \frac{nFD_oC_o^{superfície}}{\delta} \quad (18)$$

Como esta é a máxima corrente catódica que pode fluir, ela também representa a máxima velocidade de corrosão que pode ser atingida:

$$(i_{corrosão})_{max} = (i_{catódico})_{limite} = \frac{nFD_oC_o^{superfície}}{\delta} \quad (19)$$

Figura 7: Perfil concentração-distância para o reagente catódico O, exaurido na superfície da estaca de aço. A linha sólida mostra o tratamento de Fick, e a linha tracejada indica a aproximação conhecida como “Camada de Difusão de Nerst”.

onde J é o fluxo, D é a constante de proporcionalidade conhecida como coeficiente de difusão e C_o é a concentração no ponto x. A linha contínua na Figura 7 representa o perfil de concentração calculado pela Lei de Fick.

Uma análise simplificada pode ser obtida através da linearização do perfil concentração-distância, de acordo com o tratamento conhecido como camada de difusão de Nerst (representado pela linha tracejada na figura 7). A resistência ao transporte de massa acontece dentro da camada de difusão e a linearização fornece uma clara demarcação na distância d a partir da superfície metálica, de modo que, para $x > \delta$, a concentração do oxidante no solo é mantida por processos de convecção (que não ocorrem de modo apreciável). Em contraste, para $x \leq \delta$, o reagente O é transportado até a superfície somente por difusão.

Utilizando o tratamento simplificado, a eq. (15) pode ser escrita como (West, 1970):

$$J = \frac{-D(C_o^{superfície} - C_o^{seio})}{\delta} \quad (16)$$

onde $C_o^{superfície}$ é a concentração do reagente (catódico) na superfície $x = 0$ e C_o^{seio} é a concentração para $x \geq \delta$. Para que o estado de equilíbrio seja mantido, todo o reagente transportado deve reagir eletroquimicamente, gerando uma corrente:

$$\frac{i_{catódico}}{nF} = \frac{-D(C_o^{superfície} - C_o^{seio})}{\delta} \quad (17)$$

A equação acima indica que, para uma reação catódica controlada pelo transporte de massa, a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente catódico e é inversamente proporcional à espessura da camada de difusão, que é determinada pela velocidade do fluido.

A equação (19) indica que o valor da densidade de corrente máxima (ou limite) pode ser elevado de três modos:

1. Pelo aumento da temperatura (aumento do valor do coeficiente de difusão D_o);
2. Pelo aumento da concentração dos íons, o que irá determinar um aumento no valor de C_o ;
3. Pela agitação da solução (ou qualquer outro método que cause um movimento relativo do líquido com relação ao eletrodo), que irá diminuir a espessura δ da camada de difusão.

Nenhuma destas três condições pode ser satisfeita nos solos naturais. As reações descritas em (5) e (6) são representadas graficamente como curvas de polarização na figura 8 (Wolyneq, 2003).

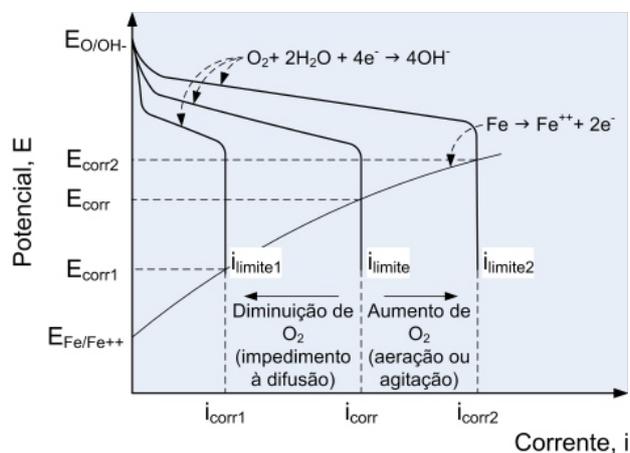


Figura 8: Efeito da variação do teor de oxigênio sobre o potencial de corrosão e sobre a velocidade de corrosão do metal.

Um ponto fundamental deve ser ressaltado: para que a corrosão da estaca aconteça, em solos cujo pH esteja situado entre 4 e 10 (isto é, quase que a totalidade dos solos naturais encontrados), torna-se necessária a presença simultânea de água e oxigênio. Na ausência de um deles – ou de sua reposição – a corrosão não acontecerá.

É justamente esta a situação verificada na quase totalidade dos solos naturais encontrados: a concentração de oxigênio é tão pequena abaixo do primeiro metro de solo que a velocidade de corrosão torna-se ínfima. Este é o motivo pelo qual os resultados experimentais disponíveis tem revelado que o aço não é apreciavelmente afetado pela corrosão, independentemente do tipo de solo ou de suas propriedades. Na condição específica e incomum de solos com $\text{pH} < 4$, a baixa concentração de oxigênio no solo não é mais empecilho ao ataque, visto que ele agora independe da existência do oxigênio. Estacas imersas em solos com esta condição, independentemente da sua constituição, aço ou concreto, necessitarão de proteção contra o ataque corrosivo.

7. O SOLO COMO ELETRÓLITO

O solo é um sistema capilar, poroso e frequentemente coloidal. Os poros são preenchidos com algum ar e água. As seguintes propriedades são características dos solos, como meio para a corrosão:

1. Diferentes tipos de ligação entre a água e as partículas do solo. O tipo de ligação entre a água e as partículas do solo são determinados, em grande extensão, pelas características do eletrólito – complexo – existente no solo, particularmente a condutividade elétrica do solo. É importante ressaltar que, mesmo com a presença de quantidades diminutas de água, o solo será um condutor iônico de corrente elétrica, a, assim, com exceção de solos muito secos, ele pode ser considerado como eletrólito corrosivo. Entretanto, este “eletrólito solo” é, devido às suas propriedades físico-químicas, considerado muito diferente de um eletrólito líquido usual.
2. Heterogeneidade da estrutura e características do solo, tanto em escala microscópica (presença de micropartículas discretas do solo, vazios contendo gases e umidade) quanto macroscópica (solos que se alternam e que possuem características diferentes). As propriedades físico-químicas

(particularmente eletroquímicas) variam dentro de limites muito amplos, dependendo, não somente, da composição do solo e sua umidade, mas também de sua estrutura e grau de compressão.

3. Quase que completa ausência de agitação mecânica e convecção. A estrutura sólida do solo, independente dos enormes períodos de tempo geológico, podem, em geral, ser consideradas como imóveis. Certa movimentação, limitada, somente pode acontecer pela movimentação da fase aquosa (como p.ex., o fluxo direcional de gases e sua possível convecção em grandes poros gasosos e cavidades do solo) e a fase líquida do solo (p.ex., movimentação de águas subterrâneas).

Estas propriedades dos solos como meio de corrosão influenciarão as características da corrosão metálica, através da mudança das condições requeridas para os processos catódicos e anódicos devido à transição da corrosão eletroquímica em fase líquida para a corrosão eletroquímica em solos.

A maior característica da corrosão nos solos está na diferença de mecanismo e na velocidade de fornecimento do oxigênio na interface metal- solo. Enquanto que a corrosão atmosférica ocorre através de uma fina camada de eletrólito, no solo, ela acontece em um sólido microporoso.

A figura 9 apresenta a velocidade do fornecimento de oxigênio em diferentes situações usuais de corrosão (densidade de corrente catódica limite) (Tomashov, 1966). No caso da corrosão em solução, o acesso do oxigênio à superfície do aço é dependente da mistura/convecção; na corrosão atmosférica, ele depende da espessura da película de umidade.

No caso do solo, o acesso do oxigênio à superfície metálica depende da estrutura do solo e do teor de umidade. A Figura indica que, no caso da corrosão no solo, a disponibilidade de oxigênio é cerca de 3, quatro ou 5 ordens de magnitude, isto é, dezenas de milhares de vezes menor do que a corrosão atmosférica ou em solução.

Para solos naturais (excluindo os solos muito porosos e muito secos, ou camadas finas de solo depositadas sobre o metal), a corrosão eletroquímica é controlada catodicamente. Isto é semelhante àquela situação encontrada quando mergulhamos o aço em um eletrólito estático. Para solos bem densos e úmidos, o grau de controle catódico é ainda maior.

Para solos muito porosos e secos, que apresentam grande penetração de oxigênio, a transição ocorre gradualmente do controle catódico para o controle predominantemente anódico e algum aumento da polarização de resistência. O controle da corrosão, nestes tipos de solo, se aproxima daquela observada na corrosão atmosférica.

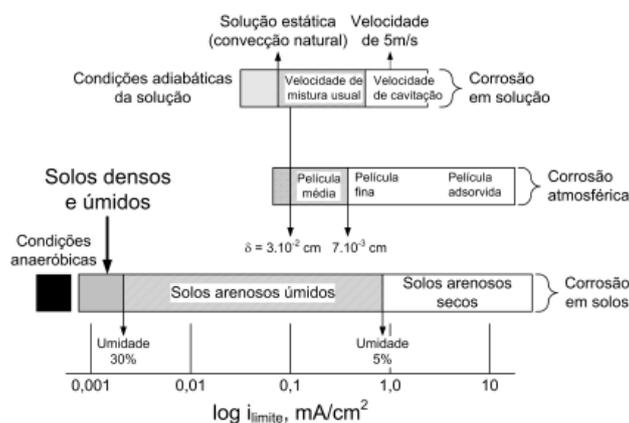


Figura 9: Características da penetração do oxigênio em diferentes situações de corrosão.

8. A MEDIDA DO POTENCIAL DE CORROSÃO

Como visto, o aço, sofrendo corrosão em uma solução de baixa condutividade elétrica, assume um potencial característico, chamado de potencial de corrosão. Este potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica.

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência, conforme ilustrado na figura 3. O metal (p.ex., a estaca) é designado por eletrodo de trabalho. As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência são conectados diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância e com isso se torna possível medir diretamente o potencial de corrosão.

O eletrodo de referência comumente utilizado em medidas no solo é o eletrodo de cobre-sulfato de cobre. Ele consiste numa barra de cobre eletrolítico imersa em uma solução saturada de sulfato de cobre. O contato do eletrodo com o solo se faz através de uma tampa de cortiça.

Uma das mais antigas aplicações da medida de potencial de corrosão é na avaliação da eficiência da proteção catódica de estruturas enterradas – principalmente oleodutos. Após a implantação dessa

proteção, efetua-se a medida do potencial tubo-solo, que nada mais é do que a medida do potencial de corrosão do tubo.

Se, para tubulações de aço, este potencial com relação ao eletrodo de cobre-sulfato de cobre, for inferior a $-0,8V$, a proteção é considerada satisfatória. Isto significa dizer que a tubulação de aço se encontra num potencial em que a corrosão é desprezível.

A técnica pode ser utilizada ainda na área de fundações. Assim que a estaca é cravada em um solo natural, o processo de corrosão se inicia. Após certo período de tempo, a estaca fica revestida de uma película pseudopassiva que inclui o aço, carepa de laminação, produtos de corrosão precipitados entre as partículas coloidais do solo e o eletrólito.

A formação dessa película se inicia no momento da cravação da estaca, entretanto, ela só se estabiliza após certo período de tempo. Durante a precipitação dos produtos de corrosão, o potencial aumenta consideravelmente, e se estabiliza após alguns meses. Neste momento, o processo de corrosão se estabiliza a uma velocidade muito pequena, e o processo todo passa a ser controlado pela difusão do oxigênio.

9. CONCLUSÕES

Estacas de aço cravadas no solo apresentam enorme durabilidade devido à baixa concentração e difusividade do oxigênio nos solos naturais.

O controle do processo de corrosão é dado pelo transporte de massa do oxigênio até a superfície metálica, limitando o processo de redução catódica.

Solos argilosos e úmidos são várias ordens de grandeza menos agressivos ao aço do que a atmosfera ou soluções aquosas.

REFERÊNCIAS

- Beckwith, N.R. (1979). "Corrosion Test Programme of Steel Piles in River Murray Swamp Land South Australia", Engineering and Water Supply Dept., South Australia.
- Bockris, J. O'M., Reddy, A.K.N. e Aldeco, M.G. (2000). "Modern Electrochemistry 2ª – Fundamentals of Electrochemistry", 2nd. ed., Plenum, New York, pp.1216- 1234.

Bruce, D.W. (1979): "Corrosion of Steel Piles at BTP Tioxide Site at Hartlepool", Technical Note No T/CS/TN/19/79/D, British Steel Technical, Teesside Laboratories.

Osaki, Y. (1982). "Corrosion of Steel Piles Driven in Soil Deposits", Soil and Foundations, Vol. 22, No. 3, September.

Pannoni, F.D. e Lazari, R.D. (2008). "Durabilidade de Estacas Cravadas no Solo", Seminário de Engenharia de Fundações Especiais e Geotecnia - SEFE, São Paulo, SP. Contido nos Anais (eletrônico)do evento.

Tomashov, N.D. (1966). "Theory of Corrosion and Protection of Metals - The Science of Corrosion", MacMillan, New York, pp.420-421.

West, J.M. (1970). "Electrodeposition and Corrosion Processes", 2nd. ed., Van Nostrand Reinhold, London, PP.33-35.

Wolyneq, S. (2003). "Técnicas Eletroquímicas em Corrosão", EDUSP, São Paulo, p.p. 59-62.



/g2base



@g2.base

www.g2base.com.br



O futuro se molda

