



Avaliação da técnica de injeção de corrente no diagnóstico de corrosão em estruturas enterradas

Evaluation of the current injection technique in the diagnosis of corrosion in buried structures

Leonardo Henrique Lopes da Silva Oliveira

José Maurilio Silva

Ana Rute Figueiredo de Sousa

José Carlos de Araujo Cardoso Filho

Antonio Adelmo Freire Beserra

Rui Sergio Monteiro Medeiros

Regina do Socorro Melo Amaral

Resumo: A corrosão constitui uma das principais causas de deterioração de equipamentos e estruturas metálicas no solo e estudos anteriores demonstram que é possível a mensuração de sua tendência e/ou grau através de técnicas eletroquímicas. Neste trabalho foi realizada uma avaliação da técnica de injeção de corrente no diagnóstico de corrosão em estruturas enterradas onde se concluiu que a caracterização eletroquímica pelas curvas de Tafel, embora eficiente para fazer estudos comparativos entre desempenhos corrosivos de materiais, não é ideal para amostras contendo elevada concentração de produtos de corrosão adsorvido em sua superfície, como é o caso de diversas estruturas enterradas.

Palavras-chave: Corrosão pelo solo; Técnicas eletroquímicas; Injeção de corrente; Materiais metálicos.

Abstract: Corrosion is one of the main causes of deterioration of equipment and metal structures in the soil and previous studies show that it is possible to measure its tendency and / or degree through electrochemical techniques. In this work an evaluation of the current injection technique was performed in the diagnosis of corrosion in buried structures where it was concluded that the electrochemical characterization by the Tafel curves, although efficient to make comparative studies between corrosive performances of materials, is not ideal for samples containing high concentration of corrosion products adsorbed on its surface, as is the case of several buried structures.

Keywords: Corrosion by soil; Electrochemical techniques; Injection of current; Metallic materials.

1. Introdução

A corrosão de estruturas enterradas tem sido uma grande preocupação de diversos setores da indústria, devido aos danos que este tipo de corrosão pode causar. Um dos meios mais utilizados para identificar a corrosão em estruturas enterradas é a inspeção visual. Todavia esse tipo de inspeção exige a escavação do solo, tornando essa atividade normalmente lenta e com o envolvimento considerável de pessoal.

No presente trabalho analisa-se, a utilização da técnica de injeção de corrente no diagnóstico de corrosão em estruturas enterradas. Sendo que os parâmetros eletroquímicos estudados foram a resistência de polarização linear (R_{PL}) [1] e a corrente no potencial de repouso (i_{rep}), obtidas a partir do levantamento da curva potenciodinâmica catódica [1]. A resistência de polarização linear é comumente usada para obter a corrente de corrosão e por consequência obter a taxa de corrosão.

2. Revisão bibliográfica

Existem diversas marcas e modelos de equipamentos comerciais que se destinam ao diagnóstico de corrosão em estruturas enterradas, com base na técnica de injeção de corrente, em sua maioria, costumam determinar o valor da resistência de polarização linear e os valores das constantes de Tafel diretamente das curvas de polarização experimentais, usando trechos da curva para altos valores de potenciais.

Este procedimento tem por base as equações de Butler Volmer. Com isso, a maioria dos trabalhos publicados, apresentam tabelas apenas com os valores das constantes de Tafel e da resistência de polarização linear, sem apresentar as curvas a partir das quais, tais parâmetros foram obtidos. A relação entre a corrosão e a energia livre foi deduzida por Gibbs [2] para casos de equilíbrio eletroquímico.

Ainda em relação à corrosão, Nerst fez uma analogia às equações de Gibbs e desenvolveu as equações de Nerst [2], as quais foram aperfeiçoadas por Butler Volmer [3,4]. As contribuições fornecidas pelos trabalhos de Butler Volmer à eletroquímica estão representadas pela equação geral da cinética eletroquímica, conhecida como equação de Butler Volmer [3,4]. Esta equação relaciona a corrente resultante da perturbação (aplicação de potencial) a um sistema no qual ocorre uma única reação de oxirredução reversível, sendo válida apenas quando a etapa determinante da referida reação é a etapa de transferência de carga.

Como em um processo corrosivo estão presentes mais do que uma reação de oxirredução, então para estes casos é comum utilizar as equações desenvolvidas por Wagner e Traud [5]. Essas duas equações, a equação de Butler Volmer e a equação deduzida por Wagner e Traud, apresentam formatos parecidos que foram aperfeiçoados empiricamente por Tafel [2]

gerando curvas potenciodinâmicas anódica e catódica. Como pode ser observado anteriormente, o estudo da corrosão foi baseado em conceitos provenientes do equilíbrio eletroquímico.

A polarização dos metais tem duas vertentes (estudo científico e estudo empírico). No estudo científico a polarização é explicada a partir do equilíbrio eletroquímico, também chamado de desvio do equilíbrio e tem seu fundamento sustentado pela estatística de Boltzmann, que resulta na equação de Butler Volmer. A corrosão sendo um processo irreversível e, portanto, fora do equilíbrio, pode estar em um estado estacionário que possui similaridade com o equilíbrio eletroquímico. Neste caso não existe uma teoria geral, mas um estudo empírico [6].

No equilíbrio eletroquímico o estudo se baseia no metal imerso em um eletrólito contendo cátions desse metal. Existem duas fases, uma sólida (metal) e uma líquida (solução). No metal a carga eletrônica é transportada e na solução as cargas iônicas são transportadas. Na interface metal/solução surge uma distribuição de carga. Como resultado do equilíbrio entre essas cargas (denominadas de dupla camada), define-se um potencial dado pela equação (3):

$$E_{M/M^{z+}} = E_{rev_{M/M^{z+}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1)$$

Sendo:

- $E_{M/M^{z+}}$ o potencial de equilíbrio para uma dada concentração de cátions $Mz+$.
- $E_{rev_{M/M^{z+}}}$ o potencial de equilíbrio para uma concentração padrão.

Para as correntes circulando na interface metal/solução nas condições de potencial padrão, a corrente catódica é igual a corrente anódica. A intensidade dessa corrente é denominada de corrente de troca (I_0). A corrente de troca está relacionada com a energia de ativação pela equação (2).

$$I_0 = [N] \exp\left(\frac{-E_{AT}^*}{RT}\right) \quad (2)$$

Sendo $[N]$ os átomos que estão disponíveis para vencer o nível de energia de ativação E_{AT}^* que é a energia de ativação e tem em seu interior uma energia química e uma energia elétrica dada por: $\Delta G_m + ZFE_M^0$.

Em uma polarização, aparece uma sobretensão ($E - E_M^0$) também denominada de “ η ”. Se ($E - E_M^0$) for negativa, haverá um fluxo de corrente até que a concentração de $Mz+$ baixe o suficiente para que a interface atinja o potencial E (novo equilíbrio). Enquanto o potencial não chegar ao valor E , a corrente persistirá tendendo a diminuir a concentração $Mz+$ na interface. Esta corrente (I_c) está relacionada a um processo catódico de redução. Para valores elevados de

η , I_a será desprezível em relação à I_c . Esta situação foi desenvolvida por Butler Volmer [3,4], conforme mostra a equação (3):

$$E_{M/M^{z+}} = E_{rev_{M/M^{z+}}} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{I_c}{I_0} \quad (3)$$

Sendo “ α ” o coeficiente de transferência de carga. “ α ” é um número entre zero e um. “ α ” fisicamente representa a simetria entre a parcela da energia usada na polarização catódica em relação à anódica. Caso a barreira de energia seja simétrica entre as parcelas anódica e catódica, o ângulo formado será de 45° e o “ α ” será 0,5. “ α ” é um número característico de cada interface e pode assumir qualquer valor no intervalo $0 < \alpha < 1$.

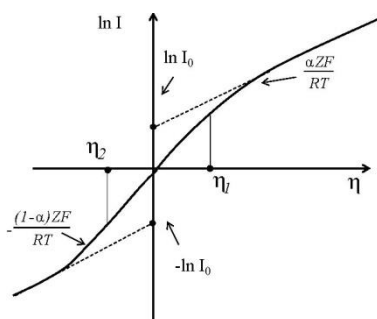


Figura 1: Curva de polarização na forma logarítmica [2].

A polarização ou desvio do equilíbrio discutido acima concerne apenas na polarização por ativação, onde o fenômeno que está controlando a variação do potencial na interface é a transferência eletrônica. Para sobretensões suficientemente elevadas, em geral, maiores que 100 mV a parcela anódica pode ser desprezada da catódica e vice-versa, conforme mostra a Figura 1. Na Figura 1, η_1 e η_2 são as respectivas sobretensões a partir das quais as retas anódica e catódica podem ser observadas. Entre η_1 e η_2 as duas correntes se interferem mutuamente e uma curva complexa é obtida nesta faixa de sobretensão. Com estas curvas podem ser obtidos os valores de α e I_0 para cada equilíbrio de interesse. O que se iguala no potencial de equilíbrio é a quantidade de elétrons e não a quantidade de elétrons por área.

Em um processo corrosivo, durante a polarização, o metal se transforma em cátions passando para a solução eletrolítica, onde terá uma semirreação $M \rightarrow M + e^-$ anódica liberando “ e^- ”, elétrons, na superfície do metal ao produzir um cátion na solução. Esta reação anódica só poderá ocorrer se houver outra semirreação $2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ catódica que consuma esses elétrons, podendo ser o hidrogênio e/ou o oxigênio $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. Estes equilíbrios podem existir em qualquer solução aquosa dependendo do pH da mesma.

O potencial da maioria dos metais em meio aquoso é negativo. Em um potencial negativo o H^+ e/ou o “ O_2 ” poderão estar recebendo os elétrons produzidos pela oxidação do metal. Este sistema do metal se corroendo é um processo que pode atingir um estado estacionário, onde as duas velocidades (anódica e catódica) das meias reações se igualam e não mais mudam por um longo tempo.

No presente caso há produção de massa, o processo é irreversível (fora do equilíbrio), com produção de entropia, não sendo governado pelas leis do equilíbrio eletroquímico. A cinética do processo irá determinar se a corrosão irá progredir ao longo do tempo ou se será diminuída formando algum tipo de óxido na superfície do metal. Em um processo corrosivo, o potencial de repouso (E_{rep}) é definido por duas polarizações, uma anódica e outra catódica e é, portanto, um potencial cinético sem caráter termodinâmico.

Ao fazer uma analogia com o tratamento termodinâmica, aqui no estado estacionário, também há uma corrente nula, pois o consumo de elétrons será igual à produção de cátions. No potencial de repouso essa corrente é denominada de I_{rep} . O potencial de repouso, por ser cinético, não pode ser calculado. Ele pode ser medido e a sua variação ao longo do tempo, dará uma ideia dos processos que estão acontecendo na superfície metálica.

O desvio do estado estacionário não é idêntico ao desvio do equilíbrio eletroquímico, pois no estado estacionário há fluxo de massa. Experimentalmente Tafel [7], trabalhando com o equilíbrio do hidrogênio, obteve uma reta do tipo ($\log I = A - bE$), que é uma equação empírica para explicar a parte linear de um resultado experimental. Mais tarde esta equação foi generalizada para a parte anódica. Para um sistema onde as reações obedecem à equação de Tafel, a descrição deste sistema pode ser feita pela equação (4) [8].

$$i = e^{\frac{\phi - \phi_{Fe/Fe^{2+}}}{\beta_{Fe/Fe^{2+}}}} - \left(\frac{1}{i_L} + e^{\frac{\phi - \phi_{O_2/OH^-}}{\beta_{O_2/OH^-}}} \right)^{-1} - e^{\frac{-(\phi - \phi_{H_2/H^+})}{\beta_{H_2/H^+}}} \quad (4)$$

Sendo ϕ e i com unidades em mV e $\mu A/cm^2$, respectivamente, tem-se:

- $\phi_{Fe/Fe^{2+}} = -850mV$
- $\phi_{O_2/OH^-} = 1230 - (60mV \times pH)$
- $\phi_{H_2/H^+} = -60mV \times pH$
- $\beta_{Fe/Fe^{2+}} = 60mV / dec$
- $\beta_{O_2/OH^-} = 60mV / dec$
- $\beta_{H_2/H^+} = 120mV / dec$
- $i_L = Experimental$

Sendo: i_L a densidade de corrente limite da reação catódica de redução do oxigênio. Esta corrente é obtida pelo método dos algoritmos genéticos por intermédio de uma análise inversa. Coloca-se a equação (4) com as constantes acima citadas no Excel. A incógnita é definida como a densidade de corrente, enquanto que o potencial eletroquímico ϕ é retirado da curva de polarização experimental.

Em resumo, Quando o sobrepotencial aplicado for inferior a 30 mV [9], a curva de polarização, representada pelo potencial em função do logaritmo da corrente, tende assintoticamente ao potencial de estado estacionário na medida em que a densidade de corrente “ i ” tende a zero [9]. Quando o sobrepotencial for suficientemente elevado (superior a 30 mV [9]), a curva de polarização medida apresentará comportamento linear do potencial em relação ao log da corrente. O coeficiente da curva anódica nessa condição corresponde ao declive de Tafel, $\beta_{Fe/Fe^{2+}}$ e, de forma análoga, para a curva catódica corresponde ao β_c [9].

A lei de Faraday determina que a passagem de corrente através de uma interface metal/solução sempre leva a uma reação eletroquímica, na qual, reagentes se transformam em produtos. Para que esta reação seja efetivada, várias etapas sucessivas devem ocorrer, sendo elas: (i) a espécie reagente deve aproximar-se da interface metal/solução, onde efetivamente ocorre a reação catódica (ou anódica); (ii) uma vez na superfície, a espécie reagente participa da reação de transferência de carga, transformando-se em produto; e, (iii) simultaneamente, a carga elétrica envolvida no processo catódico (ou anódico) deve ser transportada em direção ao local onde está ocorrendo a reação anódica (ou catódica), garantindo assim a eletroneutralidade da solução [9].

Se qualquer uma dessas etapas ocorre de forma mais lenta que as demais, esta determinará a velocidade do processo. Considerando que a etapa mais lenta seja a reação de transferência de cargas, regida pela barreira energética, a relação entre o sobrepotencial e a corrente resultante será dada pela equação de Butler Volmer, conforme já mencionado. Esta situação nem sempre ocorre, porque outras etapas podem passar a ser mais lenta do que a reação de transferência de cargas.

Por exemplo, se a concentração do reagente for relativamente baixa (em relação à corrente), a aplicação de um sobrepotencial poderá gerar um fluxo de corrente na superfície do eletrodo que poderá levar a um esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo. Nestas condições, a velocidade do processo passará a ser determinada pela velocidade da chegada da espécie reagente à superfície. Como consequência, a densidade de corrente que atravessa a interface não será mais a densidade de corrente prevista pela equação de Butler Volmer, mas um valor menor; a esse desvio dá-se o nome de polarização por concentração ou por transporte de massa. Este é o caso da reação catódica de redução do oxigênio.

Por fim, se a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena, isto é, a condutividade do eletrólito for baixa ou a corrente resultante for alta, poderá haver dificuldades em manter a eletroneutralidade da solução e ocorre o retardamento do processo eletroquímico global. Este fenômeno, governado pela lei de Ohm, resulta também na diminuição do valor da densidade de corrente prevista pela equação de Butler Volmer e é denominada polarização por queda ôhmica [9].

A reação entre os íons de hidrogênio para formar o gás hidrogênio é um sistema clássico interessante para a comparação de dados experimentais (curvas de polarização) com o comportamento teórico previsto pela equação de Butler Volmer, considerando que a polarização seja sempre governada por ativação. No caso específico do sistema H_2/H^+ , tem-se a influência marcante da variação do pH ao longo da polarização. A dependência com o pH é verificada em relação ao potencial de eletrodo (ϕ_{H_2/H^+}) e à densidade de corrente de troca (I_0), pois, o potencial de equilíbrio da redução do hidrogênio depende diretamente do pH do eletrólito nas proximidades da interface metal/solução. A magnitude de (I_0) está relacionado com o tipo do material do eletrodo e a solução em que ele está imerso; com a rugosidade da superfície; com as impurezas adsorvidas na interface e com a concentração dos reagentes e produtos. Pelas considerações apresentadas, durante a obtenção da curva de polarização, é de se esperar que a curva de polarização se desvie da curva prevista pela equação de Butler Volmer porque junto à interface eletrodo de trabalho/solução, ocorrem variações de pH.

No caso da reação catódica de redução, ora de hidrogênio, ora de oxigênio, ocorre um aumento do pH. A explicação do tipo de polarização responsável pelo aumento do pH na curva experimental para altos sobrepotenciais em relação à curva calculada é que a curva catódica é influenciada pela diminuição da área efetiva do eletrodo em que a reação está ocorrendo, uma vez que há a formação de bolhas de H_2 na superfície do eletrodo.

A área em contato com as bolhas varia durante o ensaio, sendo menor quanto mais negativo é o sobrepotencial (formação mais intensa de H_2). Além disso, o desvio é determinado também pelas mudanças de pH que alteram, conforme já dito, o valor do potencial de equilíbrio e do valor de I_0 . Devido à alteração do pH, a partir da superfície do eletrodo, passa existir um gradiente de concentração de H^+ , afastando a região de interface do eletrodo da condição encontrada inicialmente, não valendo mais a equação de Butler Volmer de partida [9].

3. Metodologia

O trabalho foi realizado por intermédio do equipamento potenciostato/galvanostato (PG-3901), do fornecedor Omnimetra Equipamentos. A área metálica de estudo foi de 1cm^2 . Para trabalhar com folhas metálicas usou-se uma célula eletroquímica de aperto (Figura 2).

Pela técnica voltamétrica, em solução resistiva (solo ER7 pH=5,72 e $\rho_{\min}= 300 \Omega \text{ m}$), obtiveram-se resistências de polarizações lineares e retas de Tafel catódicas, tanto para folha de aço novo quanto para o aço envelhecido.

Para obtenção da R_{PL} e da i_{rep} , impôs (pelo potenciostato) o potencial inicial idêntico ao E_{rep} medido pelo voltímetro e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s. Para obter R_{PL} , o potencial final após construção da curva, foi de 30mV mais catódico em relação ao E_{rep} e para obter i_{rep} , o potencial final após construção da curva, foi de 200mV mais catódico em relação ao E_{rep} .

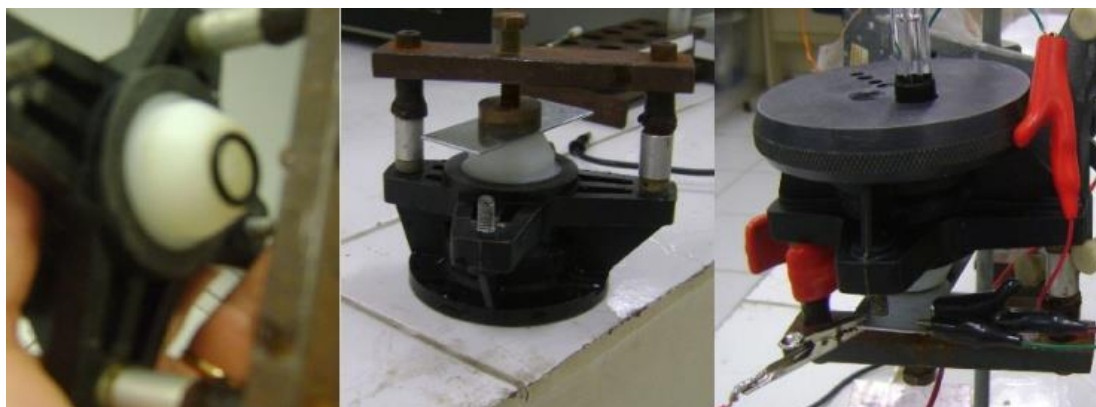


Figura 2: Célula eletroquímica apropriada para trabalhar com amostras planas ou folhas.

Foram utilizadas duas amostras planas “a” e “b”, Figura 3, sendo respectivamente de aço carbono 1020 (folha nova) e aço carbono 1020 (folha envelhecida em câmara de névoa salina após 500 horas), com um único solo, não classificado, retirado da torre 127 do trecho de linha de transmissão IZPD701.

Nestas amostras não foi feito polimento ou limpeza superficial assim como a quantificação da superfície corrosiva, embora seja sabido que a amostra exposta em névoa salina (Figura 3 - b) esteja com uma quantidade de corrosão muito maior, conforme pode ser visto na Figura 3.

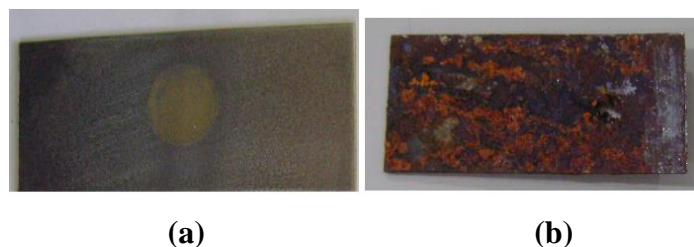


Figura 3: Amostras de aço usadas para obter R_{PL} e i_{rep} conforme Figura 2

A corrente no potencial de repouso i_{rep} foi obtida conforme descrito pela norma ASTM G-3-94 [1]. Esta norma diz que a extrapolação da reta (na região linear da curva potenciodinâmica catódica) ao potencial de repouso possibilita a obtenção da taxa de corrosão

(T_x), desde que esteja pelo menos 100 mV mais catódico que o potencial de repouso e que garanta, pelo menos, uma década de linearidade (aproximação de altos potenciais).

Da primeira e segunda lei de Faraday sabe-se que “a massa é proporcional ao equivalente eletroquímico e a carga” [3]. O equivalente eletroquímico do ferro pode ser calculado conforme mostrado na equação (5):

$$\mathcal{E}_{Fe} = \frac{E}{F} = \frac{\text{mol}}{\text{valencia}} \frac{1}{F} = \frac{55\text{g}}{2} \frac{1}{96500\text{As}} = \frac{55\text{g}}{2} 0,327 \approx 10 \quad (5)$$

Sendo:

- \mathcal{E}_{Fe} = Equivalente eletroquímico do ferro.
- E = Equivalente molar do ferro
- F = Constante de Faraday.

A equação (5) mostra que o equivalente eletroquímico do ferro ou a perda de massa do ferro é aproximadamente 10 kg/ano, quando se injeta 1A. A partir da densidade de corrente no potencial de repouso i_{rep} ou densidade de corrente de corrosão i_{corr} é possível obter a taxa de corrosão, pois para cada 1A, o aço perde 10 kg/ano de material e então ao multiplicar a i_{corr} em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por 10 obtém-se a taxa de corrosão em $\mu\text{m}/\text{ano}$.

4. Resultados

Os valores de RPL para o aço novo e após exposição em 500 horas de névoa salina foram de: 16 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ e 17 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ respectivamente. Os valores da i_{rep} (obtida pelo método da extrapolação para altos potenciais modificados) para o aço novo e após exposição em 500 horas de névoa salina foram, respectivamente, de: 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A partir dessas correntes no potencial de repouso calculou-se uma taxa de oxidação do aço novo de 30 $\mu\text{m}/\text{ano}$, e após exposição desse material por 500 horas em névoa salina a taxa de desgaste foi de 20 $\mu\text{m}/\text{ano}$.

5. Conclusões

Conforme já mencionado, durante o levantamento de uma curva potenciodinâmica catódica governada pela equação (4), considera-se a polarização por ativação na reação anódica do metal e na reação catódica de redução do hidrogênio, assim como, considera-se a polarização por concentração na reação catódica de redução do oxigênio. As polarizações por concentração e por queda ôhmica, entre outros como o aumento do pH, fazem com que, para altos sobrepotenciais aplicados, a resposta em corrente seja desviada do comportamento linear esperado.

Nos resultados obtidos não houve mudança significativas nos parâmetros eletroquímicos das folhas nova e envelhecida, embora a resistência de polarização linear da folha nova seja um

pouco menor, esse resultado contrasta com os resultados de corrente no potencial de repouso e taxa superiores.

Desses resultados, pode-se concluir que a caracterização eletroquímica pelas curvas de Tafel, embora eficiente para fazer estudos comparativos entre desempenhos corrosivos de materiais, não é ideal para amostras contendo elevada concentração de produtos de corrosão adsorvido em sua superfície, como é o caso de diversas estruturas enterradas, possuindo melhor reprodutibilidade quando empregadas para estudos com amostras de interface limpa de produtos de corrosão.

6. Referências Bibliográficas

- [1] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing; G 3-94. Annual Book of ASTM Standard, v.03.02, 1994.
- [2] WOLYNEC S. Técnicas eletroquímicas em corrosão – Edusp – Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- [3] BUTLER, J. A. V. Studies in Heterogeneous equilibria. Part II – The kinetic interpretation of the Nernst theory of electromotive force. Transactions of the Faraday Society, v. 19, p. 729-733, 1924.
- [4] TANAKA, D.K. Corrosão e proteção contra corrosão de metais. IPT Instituto de Pesquisas do Estado de São Paulo 3ª Edição, 1982.
- [5] WAGNER, V. C.; TRAUD, W. On the interpretation of corrosion processes through the superposition of electrochemical partial processes and on the potential of mixed electrodes,” with a perspective by F. Mansfeld. Corrosion, v. 62, p. 843-855, 2006.
- [6] MATTOS, O.R. Uma visão crítica de alguns conceitos utilizados na polarização dos metais. INTERCORR 2014 – Congresso Internacional de Corrosão. Fortaleza/CE. 19 a 23 maio, 2014.
- [7] PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C.A.L.; CARDOSO, J.L.; SILVA, A.L.N.; CAMARGO, R.A. Interpretação de curvas de polarização. INTERCORR 2014 – Congresso Internacional de Corrosão. Fortaleza/CE. 19 a 23 maio 2014.
- [8] L.A.DELACERDA, J.M.SILVA AND J.LÁZARIS– Dual Boundary Element Formulation for Half-space Cathodic Protection Analysis – ELSEVIER – Engineering Analysis with Boundary Elements, v. 31, p. 559-567, 2007.
- [9] CARDOSO, J. L, PANOSSIAN, Z.; INTERCORR 2012 Congresso Internacional de Corrosão, Salvador, Brasil, 2012.