



PPG-ENGRAM
PROGRAMA DE MESTRADO EM
ENGENHARIA DE RECURSOS DA AMAZÔNIA

UFAM UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
RECURSOS DA AMAZÔNIA (PPG-ENGRAM)

ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO 1020 NO SOLO
NATURAL ARGILOSO DA REGIÃO AMAZÔNICA

DÊNIS DE FREITAS CASTRO

Manaus
2013

DÊNIS DE FREITAS CASTRO

**ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO 1020 NO SOLO
NATURAL ARGILOSO DA REGIÃO AMAZÔNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos da Amazônia da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Recursos da Amazônia, Área de Concentração: Materiais.

Orientador: PROF. Dr. LEANDRO POCRIFKA

Manaus

2013

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Castro, Dênis de Freitas

C355e Estudo da corrosão do aço 1020 no solo natural
argiloso da região amazônica / Dênis de Freitas Castro. -
2013.

82 f. : il. color. ; 31 cm.

Dissertação (mestrado em Engenharia de Recursos da
Amazônia) — Universidade Federal do Amazonas.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Pocrifka.

1. Solos – Análise 2. Solos argilosos – Amazônia 3. Aço
- Corrosão 4. Metais – Corrosão I. Pocrifka, Leandro,
orientador II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU (2007): 624.131.37(811)(043.3)

DÊNIS DE FREITAS CASTRO

**ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO 1020 NO SOLO
NATURAL ARGILOSO DA REGIÃO AMAZÔNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos da Amazônia da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Recursos da Amazônia, Área de Concentração: Energia.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, Ph. D. – Orientador
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dra. Consuelo Alves da Frota – Examinador Interno
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dr. José Carlos Calado Sales Júnior – Examinador Externo
Universidade Federal do Amazonas

Manaus
2013

*Ao meu amigo Espírito Santo, amigo fiel!
A Essência da Sabedoria.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer aquele que é digno de toda honra e toda glória, que está acima de tudo e de todos: Deus, na pessoa de Jesus Cristo. Agradeço pela renova de cada amanhecer e pela graça sobre a minha vida e minha carreira profissional e por ser o motivo de eu ser chamado de mais que vencedor.

Quero agradecer de todo o meu coração uma pessoa que Deus colocou ao meu lado para ser minha auxiliadora e parceira. Alguém que acredita mais no meu potencial que eu mesmo, e que assim nunca duvidou do que eu poderia alcançar. Apoio, Compreensão, Amor... poucas palavras para resumir enorme dedicação de minha esposa em acreditar nos nossos sonhos. “Amo Luciana de Freitas ∞”.

Inspiração... Agradeço aqueles que por meio das suas atitudes, de certa forma contribuíram para que eu fosse o que eu sou hoje, determinado a buscar honestamente o melhor caminho para minha vida com a educação... à minha família meu carinho, amor e gratidão: mãe Lindalva, pai Manoel, maninhos Risele, Nonato e Milene....amo vocês.

Exemplos... Gostaria de agradecer aquelas pessoas que se tornaram exemplos para mim durante minha estadia no PPG-ENGRAM, à Prof. Dra. Consuelo Alves da Frota e Elizabeth Ferreira Cartaxo.....mulheres dedicadas a pesquisa e com o avanço do conhecimento, me orgulho de ter sido agraciado com suas aulas.

Agradeço ao meu orientador Leandro Aparecido Pocrifka por ter me acolhido dentre diversos intemperes e ter me ajudado no meu crescimento como pesquisador.

Parceria... Nada no mundo se conquista sozinho. Pessoas que cruzaram meu caminho e muito contribuíram para o meu conhecimento e minha personalidade: a mestra Patrícia Valença, Teônís, Sarah, Douglas, Abel, Yoram, Laura, Francisco (Chico), Maurício (secretário), dona Mary....um muito obrigado em especial a Semiramides pela força e por se tornar uma amiga durante os ensaios laboratoriais....e ao meu querido Renan Luniereobrigado pelo incentivo e por sua amizade.

Persistência... Tive a benção de contar com as orações de toda uma igreja...Assembleia de Deus do Alvorada IX ...um muito obrigado pela intercessão....em especial ao Ministério de louvor....amo vocês ...Sol, Thaisa.

Gratidão... Gostaria de agradecer ao INPA pelas análises de micro e macronutrientes e fluorescência de raios- X e ao Laboratório de Diagnóstico Molecular na pessoa do Dr. Gustavo, assim como a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa-auxílio que me permitiu executar este projeto.

Enfim....tudo isso é fruto de oração ...que vem do coração de Deus.

*“Confie em Deus de todo coração e não no seu próprio entendimento”
(Provérbios 3:5)*

RESUMO

O estudo do solo como meio corrosivo é considerado de grande importância, em função do elevado número de tubulações e reservatórios instalados dentro do mesmo. A deterioração dessas estruturas, com o passar dos anos, pode representar um problema real para a economia e para o meio ambiente. Diversos métodos têm sido propostos para estudar e monitorar processos de corrosão, tais como: ensaios de perda de massa, análise de solução, análises eletroquímicas e microbiológicas. Nesta pesquisa utilizou-se o aço AISI 1020, devido a sua composição química ser similar aos aços da maioria dos oleodutos e gasodutos — caso do gasoduto Urucu-Coari-Manaus. Neste contexto, determinou-se a corrosividade de um solo característico da região amazônica por técnicas analíticas e biológicas. A caracterização geotécnica do solo amazônico realizou-se por meio da determinação da massa específica, limites de liquidez e plasticidade, e granulometria, de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Para as análises de perda de massas trabalhou-se com amostras in natura e com esterilização em autoclave. Para as amostras in natura fizeram-se três tipos de análises: uma colocada em um frasco contendo o aço 1020 e enterrada no solo *in natura*; e as outras duas amostras com o aço enterrado em extrato aquoso do solo (sem e com limpeza do aço com isopropanol). Outra análise com duas amostras esterilizadas. Para os cálculos da taxa de corrosão (normas NACE-RP-07-75 e ASTM G1- 90) realizaram-se medidas diárias em um período de 30 dias. Analisou-se a presença de micro e macronutrientes por espectrofotometria de absorção atômica no solo, a concentração dos elementos químicos no extrato aquoso do solo por fluorescência de raios-x por reflexão total e análise microbiológica para identificação do gênero e espécie de bactérias corrosivas. Os resultados geotécnicos foram: a) a massa específica igual a 2,571 g/cm³; b) curva granulométrica indicando matriz argilosa da ordem de 76,08%; e c) limite de liquidez de 83% e LP igual a 41%, portanto um IP = 42%. O conjunto desses valores enquadrou o material natural, conforme a classificação do Transportation Research Board (TRB), no grupo A-7, relativo aos solos argilosos. Referente à análise de perda de massa, esta indicou que se trata de amostras severas segundo a resolução da norma comparativa da NACE-RP-07-75, tanto para as amostras in natura como para as amostras esterilizadas, havendo um ressalvo de que as amostras esterilizadas apresentaram obviamente taxas mais baixa do que as in natura. As análises de micro e macronutrientes do solo identificaram elementos que conferem valores médios em capacidade de troca catiônica apresentando partículas coloidais que conferem ao solo argiloso maior agressividade. Já a técnica de fluorescência de raios-x identificaram elementos fundamentais para este estudo como S e Cl, elementos agentes de corrosividade. A análise microbiológica identificou o gênero de bactérias *Thiobacillus Thiooxidans*, capazes de oxidar S (enxofre) ou compostos de S a sulfato, com simultânea produção de ácido sulfúrico, que age como agente corrosivo. Nesta perspectiva verifica-se o bom desempenho do estudo da corrosão do aço AISI 1020 no solo natural argiloso da região amazônica.

Palavras-chave: Corrosão, Solo Argiloso, aço AISI 1020, Região Amazônica, Perda de Massa, *Thiobacillus Thiooxidans*.

ABSTRACT

The study of soil as a corrosive medium is considered of great importance, due to the large number of pipes and tanks fitted inside. The deterioration of these structures over the years, can pose a real problem for the economy and for the environment. Several methods have been proposed to study and monitor corrosion processes, such as mass loss tests, solution analysis, electrochemical and microbiological analyzes. In this research we used the AISI 1020 steel due to its chemical composition is similar to that of most steel pipelines - Case Urucu- Coari - Manaus. In this context, it was determined the corrosivity of a characteristic soil in the Amazon region for analytical and biological techniques. The geotechnical characterization of Amazonian soil held by determining the density, liquidity limits and plasticity , and grain size , according to the rules of the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT). For the analysis of mass loss worked with fresh samples and autoclaving. For fresh samples were made three kinds of tests: one placed in a jar containing steel 1020 and buried in soil in nature , and the other two samples with steel buried in soil aqueous extract (with and without cleaning steel isopropanol). Another analysis with two sterile samples. For the calculation of the rate of corrosion (NACE standards -RP -07 -75 and ASTM G1 -90) were performed daily measurements over a period of 30 days. We analyzed the presence of micro-and macronutrients by atomic absorption spectrophotometry in the soil, the concentration of the chemical elements in the soil aqueous extract fluorescence x-rays by total reflection and microbiological analysis to identify the genus and species of corrosive bacteria. The geotechnical results were : a) the density equal to 2.571 g / cm ³ b) grading curve indicating clay matrix of the order of 76.08 % , and c) liquid limit of 83 % and equal to 41 % LP, so an IP = 42%. This set of values framed the natural material, according to the classification of the Transportation Research Board (TRB) in group A- 7 on the clay soils. Referring to the analysis of weight loss, it is indicated that severe resolution of the samples according to comparative standard NACE -RP -07 - 75, both for fresh samples and for sterilized samples , with one must underline that the samples sterilized obviously had lower rates than in nature . Analyses of soil micro and macronutrients identified elements which give average values for cation exchange capacity presenting colloidal particles that give the clay soil more aggressivel. Since the technique of fluorescence x- rays identified in this study key elements such as S and Cl, elements corrosive agents. Microbiological analysis identified the genus of bacteria *Thiobacillus Thiooxidans*, which oxidize S (sulfur) or S compounds to sulfate, with simultaneous production of sulfuric acid, which acts as a corrosive agent. In this perspective it appears the good performance of the study of corrosion of AISI 1020 steel in natural clayey soil in the Amazon region.

Keywords : Corrosion , Clayey Soil , AISI 1020 steel , Amazon Region , Mass Loss , *Thiobacillus Thiooxidans*.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Diâmetro médio de grãos para cada tipo de solo.....	25
TABELA 2 – Resistividade de diferentes solos.....	31
TABELA 3 – Classificação da resistência relativa à corrosão de ligas típicas de ferro e níquel de acordo com a taxa de corrosão em mpy (FONTANA, 1986).	36
TABELA 4 – A composição química do aço AISI 1020.....	41
TABELA 5 – Parâmetros de pH do solo (EMBRAPA, 2000).....	56
TABELA 6 – Análise de micro e macronutrientes.....	57
TABELA 7 – Concentração dos elementos químicos no extrato aquoso do solo obtido na fluorescência de raios x.....	59
TABELA 8 – Taxa de Corrosão das amostras.....	61
TABELA 9 – Taxa de Corrosão das amostras esterilizadas.....	61
TABELA 10 – Classificação da Tabela NACE-RP-07-75.....	61

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Relação entre as variáveis das taxas de corrosão no solo.....	32
FIGURA 2 – Amostra de aço AISI 1020.....	41
FIGURA 3 – Amostra de solo argiloso in natura.....	42
FIGURA 4 – Campus da Universidade Federal do Amazonas.....	43
FIGURA 5 – Material para análises químicas (INPA).....	44
FIGURA 6 – Geometria da TRXF.....	47
FIGURA 7 – Lixamento do aço na politriz.....	48
FIGURA 8 – Amostras de solo + aço AISI 1020.....	48
FIGURA 9 – Amostras esterilizadas.....	49
FIGURA 10 – Extrato aquoso de solo argiloso.....	51
FIGURA 11 – Tubo de concentrado de microorganismos.....	64
FIGURA 12 – Inoculação do microorganismo para: TUBO 1 – <i>Acidithiobacillus Thiooxidans</i> e TUBO 2 – <i>Acidithiobacillus Ferrooxidans</i>	64
FIGURA 13 – Bactéria <i>Acidithiobacillus Thiooxidans</i> em aumento de 1000x com óleo de imersão.....	65
FIGURA 14 – Meios de cultura NB confirmando a presença de <i>Thiobacillus Thiooxidans</i>	65
FIGURA 15 – Esquematização da corrosão microbiológica.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS

A – Área

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANTT – Agência Nacional de Transportes Terrestres

ASTM - American Society for Testing and Materials

AISI – American Iron and Steel Institute

CTC – Capacidade de troca catiônica

° C – Grau Celsius

CPEC – Coordenação de Pesquisas em Ecologia

DC – Corrente direta

DDP – Diferença de potencial

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

GLP – Gás liquefeito de petróleo

INPA – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia

MPY – Unidade de milésimo de polegada

NB – Número de brotos – meio de cultura

NBR – Normas Técnicas Brasileiras

pH – Potencial hidrogeniônico

Pol² - Polegada ao quadrado

TRB – Transportation Research Board

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. OBJETIVOS.....	20
1.1.1. Objetivo Geral.....	20
1.1.2. Objetivo Específico.....	20
1.2 Justificativa.....	20
1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 O Solo.....	22
2.1.1 Tipos de Solo.....	24
2.2 Composição dos aços.....	26
2.2.1 Aços carbono.....	27
2.3 Corrosão.....	28
2.4 Corrosão em solo.....	29
2.5 Avaliação da corrosividade por Ensaio de Perda de Massa.....	33
2.6. Corrosão em dutos enterrados.....	36
2.6.1 O transporte dutoviário.....	37
2.6.2 Causas da corrosão em metais enterrados.....	37
3. METODOLOGIA.....	41
3.1 Aço – corpo de prova.....	41
3.2 Amostras de solo.....	42
3.2.1 Caracterização geotécnica.....	42
3.3 Caracterização química.....	43
3.3.1 Análise de Micro e macronutrientes.....	43
3.3.2 Fluorescência de Raios X.....	45
3.4 Análise de Perda de Massa.....	47

3.5 Caracterização microbiológica.....	50
3.5.1 Preparo do extrato aquoso do solo.....	50
3.5.2 Análise Microbiológica.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 Caracterização geotécnica.....	54
4.2 Caracterização química.....	56
4.2.1 Análise de Micro e macronutrientes.....	56
4.2.2 Fluorescência de Raios X por TXRF.....	59
4.3 Perda de Massa/Taxa de Corrosão.....	60
4.4 Caracterização Microbiológica.....	64
5. CONCLUSÃO.....	72
5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

Segundo GENTIL (1996), a corrosão pode ser definida como a deterioração ou mesmo destruição de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Podendo ser causada por interações físico-químicas entre o material e o meio a que se encontra exposto, pode levar a alterações prejudiciais ao seu desempenho, tornando-o inadequado para o uso e possibilitando danos associados ao seu rompimento, como uma contaminação do meio causada pelo vazamento de substâncias contidas em reservatórios construídos com o material. Uma situação particular seria o da corrosão induzida pelo solo de estruturas metálicas enterradas.

A corrosão de metais em contato com o solo é um fenômeno bastante complexo em que estão envolvidas múltiplas variáveis. Comparado á corrosão atmosférica e a outros tipos de corrosão, este ainda é um assunto menos investigado, dada a complexidade do solo como meio corrosivo (NÓBREGA & CHANG, 2003).

São diversos os fatores que contribuem para a corrosividade dos solos. Dentre estes se incluem o tipo de solo, suas características estruturais, texturais (composição granulométrica), permeabilidade, teor de umidade, posição do nível do lençol freático, grau de aeração, conteúdo de sais solúveis, acidez, presença de microorganismos e etc. Para tornar o meio ainda mais complexo, alguns destes fatores são inter-relacionados. (NÓBREGA & CHANG, 2003).

A corrosão provocada pelo solo em dutos enterrados é um assunto particularmente de interesse para a área de petróleo, já que envolve custos relativos a possíveis perdas de produtos e à necessidade de métodos de proteção dos dutos.

Estudos têm privilegiado a abordagem de questões específicas relacionadas, por exemplo, a casos em que ocorrem correntes de fuga e ao detalhamento de soluções de engenharia (revestimentos e proteção catódica).

O conhecimento dos processos corrosivos no solo é de extrema importância para o estudo adequado e perfeita aplicação de técnicas de combate à corrosão, tais como a aplicação de revestimentos protetores e a sua proteção catódica (YANG, 2008).

O estudo do solo como meio corrosivo é considerado como sendo de grande importância, em função do elevado número de tubulações e reservatórios instalados sob o solo, sendo que sua deterioração possa representar um problema real para a economia e para o meio ambiente com o passar dos anos. Vários parâmetros podem afetar a corrosividade de um solo sendo que os métodos mais utilizados para medir essa corrosividade são apenas “representativos”, não levando a valores absolutos.

Diversos métodos têm sido propostos para estudar e monitorar processos de corrosão, como: ensaios de perda de massa, análise de solução, detecção de corrente galvânica, medição de resistência elétrica e medidas eletroquímicas entre outras (MACDONALD *et al.*, 1998).

Por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica é possível representar o sistema eletroquímico como um modelo eletrônico por meio de

circuitos elétricos equivalentes, uma vez que a interface do eletrodo que esta sofrendo uma reação eletroquímica contém combinações de resistores, capacitores e indutores. Por meio dos modelos propostos é possível correlacionar propriedades físicas ou químicas com os elementos do circuito e extrair valores numéricos dos dados que podem ser representados graficamente.

Atualmente, devido à preocupação com o meio ambiente, torna-se de vital importância o estudo para melhor compreensão da atuação do solo como veículo para os agentes corrosivos e conseqüentemente da definição dos tipos mais adequados de proteção das estruturas enterradas, evitando que ocorram vazamentos e, posteriormente, contaminação do solo.

Segundo TRABANELLI *et al.* (1972) o solo pode ser considerado como um sistema heterogêneo de poros, tendo características coloidais. O espaço entre as partículas do solo pode ser completado com água ou gases. Para se determinar a ação corrosiva de um solo é necessária a verificação inicial de sua natureza, isto é, de suas características físico-químicas, das condições microbiológicas e posteriormente, das condições que podem determinar ações corrosivas sobre as estruturas enterradas.

PONCIANO (2004) comenta que o solo, se comparado a outros meios como atmosfera e a água do mar, apresenta uma maior dificuldade de classificação no que se refere a sua corrosividade potencial, em função de sua maior complexidade. A água do mar apresenta características bem definidas pelos especialistas em corrosão, sendo o mesmo observado em relação à atmosfera, que dispõe de classificações padronizadas dos diferentes tipos de atmosfera, a saber: urbana, marinha, industrial e rural.

As estruturas enterradas devem ser protegidas contra a corrosão quando colocadas sob o solo. Para evitar o contato direto do metal com o solo (que constitui o eletrólito no processo de corrosão eletroquímica), aplica-se um revestimento externo à estrutura, sendo essa camada protetora complementada pela aplicação de uma proteção no cátodo, a qual, de modo eficaz e econômico permitiria evitar a corrosão. A defesa catódica pode ser feita por corrente impressa ou por anodos de sacrifício. Por corrente impressa ocorre quando uma voltagem é aplicada por uma fonte externa através do solo para a tubulação, propiciaria a proteção contra a corrosão nas áreas de falha do revestimento. Já por anodos de sacrifício normalmente a estrutura precisa de baixa corrente para protegê-la quando possui um revestimento de boa qualidade e pequena dimensão, se o solo apresentar baixa resistividade elétrica.

Alguns trabalhos podem ser encontrados na literatura na qual foi estudada a corrosão de aços em solo. Estes trabalhos realizaram um estudo analítico de um solo agindo como agente corrosivo em um determinado aço.

RODRIGUES (2006) estudou a corrosão do aço API 5L X56 em soluções contendo sulfato com adições de substâncias húmicas extraídas de um solo turfoso coletado no estado do RS e regiões onde passam dutos, verificando-se que o ácido húmico promove a corrosão localizada do aço em meio de solo simulado (10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂SO₄), enquanto que o ácido fúlvico inibe a corrosão localizada e diminui a corrente de passivação.

DE JESUS (2007) avaliou o comportamento do aço 5L X70 em contato com diferentes horizontes de alguns solos no Brasil e obteve como resultado a

produção de um ataque diferenciado na estrutura metálica evidenciando essa seletividade. O estudo também demonstrou que tais respostas podem ser rapidamente obtidas com o emprego da solução do solo como meio analítico em comparação as avaliações usuais.

FERREIRA (2005) estudou a suscetibilidade dos aços API X60 e ASTM A-131 à corrosão em contato com o solo nas regiões de Araxá, em Minas Gerais, e no Continente Antártico, respectivamente. Foram feitas análises físico-químicas dos solos. Os resultados indicaram que se faz necessário uma análise completa deste meio para melhor compreensão de sua ação corrosiva e, posteriormente, escolher a melhor forma de proteção do material enterrado.

DA SILVA (2007) estudou o comportamento do aço API 5L X56 e o efeito das partículas e da distribuição granulométrica do solo argiloso na corrosividade de dutos enterrados, onde os resultados mostraram que o mesmo é menos resistivo e tem menor facilidade de armazenar carga, provavelmente na superfície hidratada das partículas do solo.

Nesta pesquisa utilizaremos o aço AISI 1020 devido a sua composição química ser similar aos aços da maioria dos oleodutos e gasodutos. Desta forma este trabalho tem uma grande importância tecnológica para a região norte, principalmente pela presença do gasoduto Urucu-Coari-Manaus, pretendendo-se avaliar e determinar a corrosividade de um solo característico da região amazônica por técnicas analíticas, físico-químicas e biológicas, buscando-se correlacionar as análises com as respostas obtidas em termos de avaliação de corrosividade.

1.1.OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

- Estudar e avaliar o comportamento da corrosão de um aço AISI1020 em um solo amazônico.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Caracterização geotécnica do solo
- Caracterização físico-química do solo natural argiloso característico da região amazônica
- Medidas de perda de massa/taxa de corrosão
- Análise microbiológica do extrato aquoso de solo

1.2. JUSTIFICATIVA

A presente proposta está baseada na relevância do tema. Além disso, vários estudos já foram conduzidos utilizando a corrosão em diversos materiais. Contudo, não acontecendo o mesmo com o solo característico da região Amazônica. Levando em consideração a escassez de pesquisas sobre essa temática pioneira, estudou-se o comportamento de um solo amazônico utilizando técnica analítica, físico-química e microbiológica, até então mais apropriada para análises de corrosividade.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O Capítulo 1 aborda o histórico do problema e os objetivos do presente estudo.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o assunto, onde, particularmente, fundamenta-se o entendimento sobre o solo, tipos de solos, composição dos solos, aço carbono, corrosão, corrosão em solos, avaliação da corrosividade por ensaio de perda de massa, corrosão em dutos enterrados, transporte dutoviário e as causas da corrosão em metais enterrados. Neste citado capítulo, faz-se menção em propriedades que favorece a importância desse estudo para a Amazônia e abre um leque para um maior entendimento para resultados plausíveis.

No Capítulo 3 discutem-se os materiais utilizados na pesquisa e os métodos para avaliação destes. Neste capítulo, especifica-se também a análise microbiológica que no decorrer deste trabalho se tornou a peça chave para a construção de uma cadeia progressiva de dados que tão somente fortaleceram o estudo da corrosão do aço 1020 no solo argiloso de Manaus.

O Capítulo 4 apresenta e discute os resultados dos experimentos.

No Capítulo 5 são expressas as conclusões dos resultados e dos fatos observados durante a presente pesquisa experimental, bem como se faz sugestões e recomendações para trabalhos futuros, apontando à continuação do presente estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A corrosão de estruturas metálicas pelo solo representa grandes custos para diversos setores industriais. A corrosão de estruturas enterradas pode ser causada tanto pelas propriedades físico-químicas e biológicas do solo como por fatores externos (GOMES, 2001).

O comportamento do solo como meio corrosivo deve ser considerado de grande importância, considerando-se as enormes extensões de tubulações enterradas, como dutos, gasodutos, adutoras, minerodutos e a grande quantidade de tanques enterrados armazenando combustíveis (GENTIL, 1983).

A velocidade de corrosão não é muito influenciada por pequenas variações na composição ou microestrutura do material metálico, sendo mais influente a natureza e o tipo do solo. Devem ser destacados os parâmetros participantes da ação corrosiva do solo como a aeração, o teor de umidade, o valor de pH, o potencial redox, a resistividade elétrica, as condições climáticas, a heterogeneidade do solo e as presenças de sais solúveis, gases e microorganismos (GENTIL, 1983).

2.1 Material – o solo

O solo constitui a camada mais superficial da crosta terrestre, que sofre transformações decorrentes de fatores climáticos, biológicos e por atividades antropogênicas (OTENIO et. al., 2005).

É formado pelas fases sólida, líquida e gasosa, sendo a primeira composta por partículas de diversos tamanhos (MOREIRA e SIQUEIRA, 2006),

minerais, raízes de plantas, populações de macro e microrganismos e suas enzimas. Assim, o conjunto de todos os componentes da fase sólida leva a formação de micro-habitats ou micro-sítios. Com características singulares, o solo atua como um dreno para contaminantes e também como tampão natural, que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (MOREIRA e SIQUEIRA, 2006, OTENIO et., al 2005).

O solo é normalmente considerado como a camada superior da crosta terrestre, assegurando várias funções essenciais de caráter ambiental, social e econômico, necessárias à vida. Ele também é visto como a interface entre a terra (geosfera), o ar (atmosfera) e a água (hidrosfera).

Constitui-se numa mistura de compostos minerais e orgânicos, formada pela ação de agentes físicos, químicos e biológicos inicialmente sobre a rocha primária. A ação desses agentes forma nos solos faixas horizontais, denominadas horizontes, os quais lhe dão características próprias. Para as plantas, os solos são além do meio de fixação, fonte de nutrientes necessários ao seu desenvolvimento (LUCHESE et al., 2002).

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997), o solo é uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, os quais são formados por materiais minerais e orgânicos, que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta; contêm ainda, matéria viva e podem ser vegetados na natureza onde ocorrem. Ocasionalmente, podem ter sido modificados por atividades humanas.

Na literatura encontra-se uma grande variedade de definições para o solo, pois dependendo da área de atividade, o solo é caracterizado sob diversos pontos de vista. Para o pedólogo (ciência que se dedica aos solos, considerando sua constituição, origem, morfologia e mapas), solo é a coleção de corpos naturais dinâmicos, que contém matéria viva, e é resultante da ação do clima e da biosfera sobre a rocha, cuja transformação em solo se realiza durante certo tempo e é influenciada pelo tipo de relevo.

As definições de solo, mesmo sob o ponto de vista do pedólogo são amplas porque abrangem vários outros campos, entre eles, a Geologia, Agricultura, Engenharia, Química, Física e Ecologia (LEPSCH, 2002).

Os solos são formados pela desintegração e decomposição das rochas devido ao intemperismo. Os fragmentos, então, podem ser transportados por agentes da natureza e serem depositados em locais distantes. As alterações devidas ao tempo geram solos distintos (MEURER, 2000).

2.1.1 Tipos de solos

O comportamento dos solos está ligado, entre outras características, ao tamanho das partículas que os compõem. De acordo com a granulometria, os solos são classificados de acordo com o tamanho decrescente dos grãos em pedregulhos ou cascalho, areias (grossas, médias ou finas), siltes e argilas (ESPÍNOLA, 1977).

Na natureza, raramente um solo é do tipo “puro”, isto é, constituído na sua totalidade de uma única granulometria. Dessa maneira, o comum é o solo apresentar certa percentagem de areia, de silte e argila (ESPÍNOLA, 1977).

O principal critério para fazer a classificação do solo é o tamanho dos grãos que o compõem. A Tabela 1 mostra o diâmetro dos grãos (em mm) para cada tipo básico de solo (ROBERGE, 1999).

Tabela 1. Diâmetro médio de grãos para cada tipo de solo

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

Como se pode deduzir da Tabela 1, uma argila é formada por grãos extremamente pequenos. As areias, por sua vez, têm grãos facilmente visíveis, separáveis e individualizáveis.

Algumas propriedades estão ligadas a granulometria dos solos, entre elas a densidade, a forma das partículas e a superfície específica. Ela pode ser definida como a relação entre a área de uma partícula e o seu peso ou volume. Outras expressões são empregadas para se referir à mesma definição, são elas a área de exposição, área da superfície específica e superfície específica total.

O termo superfície total refere-se à soma da superfície externa e interna da partícula. A superfície específica aumenta com a diminuição do tamanho da

partícula. Esta característica explica porque se partindo de uma mesma massa de argila, areia e silte, constata-se maior superfície para a amostra de argila (FESTUGATO, 2005). Estas características mudam o comportamento do solo frente a processos corrosivos.

2.2 Composição dos aços

O ferro é o elemento majoritário encontrado nos aços comuns, ditos aço carbono (GENTIL, 2006). Esses, por sua vez, possuem diferentes quantidades de carbono e de elementos de liga que determinarão as propriedades que deseja obter (ductibilidade, dureza, tenacidade, resistência à corrosão, etc.) conforme sua finalidade. Em função da presença ou não de elementos de liga, os aços são classificados em aço carbono ou aço-liga. Há ainda os aços especiais, dentre os quais se destacam os aços inoxidáveis, que contêm elementos adicionados em maiores teores como, por exemplo, o cromo.

Os aços-liga possuem em sua composição, além do carbono que conferem parte das propriedades mecânicas da liga, porcentagens elevadas de outros elementos químicos, como o cromo, níquel, molibdênio, tungstênio, manganês, silício, cobre, pequenas quantidades de vanádio, nióbio, boro e titânio. Estes elementos são incorporados para aumentar e distribuir melhor as propriedades mecânicas, combinando dureza, ductilidade e tenacidade, ou inclusive para melhorar a resistência da liga à corrosão e à brasão. Por isso, esses metais são mais caros que os aços carbono, e necessitam de cuidados durante os tratamentos térmicos (SOUZA, 2001).

A resistência do aço à corrosão é algo que depende da formação de uma superfície, usualmente um óxido. Este filme, que é produto de ação destrutiva, é visível a olho nu. Com filmes espessos e densos, a penetração do oxigênio e da água na superfície do metal diminui, reduzindo a taxa de corrosão. Mas, se por ventura, a camada de ferrugem é volumosa, há pequena resistência a penetração do ar e da umidade, e a taxa de ataque permanece a mesma ou aumenta (NOGUEIRA, 2002).

2.2.1 Aços Carbono

Os aços carbono são ligas de ferro-carbono que, geralmente, apresentam de 0,008% a 2% de carbono, e alguns elementos residuais (manganês, silício, fósforo e enxofre) que podem ficar retidos durante o processo de fabricação. Em geral, o aço carbono não pode conter mais que 1,65 % de Mn, 0,30 % de Si, 0,04 % de P e 0,05 % de S, pois acima dessa concentração passam a ser considerados elementos de liga, com funções especiais (COLPAERT, 1974, PANOSSIAN, 1993).

No aço carbono, o teor de impureza (elementos além de ferro e de carbono) corresponde a no máximo 2 % de sua composição. O percentual das impurezas está relacionada ao mineral de procedência e ao processo de fabricação do aço, embora alguns elementos sejam intencionalmente adicionados para aumentar a resistência, ductibilidade, dureza do aço ou apenas para facilitar o processo de fabrico (usinabilidade).

Os aços podem ser classificados conforme sua porcentagem de carbono e dureza, ou somente pelo seu teor de carbono, tendo um custo relativamente

baixo, além de possuir excelentes propriedades mecânicas, não requisitando de tratamentos elaborados para sua produção (COLPAERT, 1974; PANOSSIAN, 1993; SOUZA, 2001).

Os aços-carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na Engenharia e na indústria. De fato, as propriedades mecânicas desses aços, sem qualquer elemento de liga, e na maioria dos casos também sem qualquer tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações práticas. É evidente que os aços-carbono apresentam certas limitações, sobretudo quando se desejam propriedades especiais de resistência à corrosão, resistência ao calor, resistência ao desgaste, características elétricas ou magnéticas, etc (NOGUEIRA, 2002).

Contudo, esta liga metálica de aço-carbono é ainda hoje o material comumente utilizado na construção de adutoras, oleodutos, gasodutos e minerodutos, em virtude do seu baixo custo e da alta resistência a impactos, ductibilidade, tenacidade e facilidade de soldagem. É por isso que os tubos de aço carbono correspondem ainda hoje a cerca de 90 % das tubulações industriais, sendo na maioria feita a aplicação de revestimentos metálico (zincagem) ou não metálico inorgânicos ou orgânicos, a fim de minimizar o ataque por processos corrosivos

2.3 Corrosão

A corrosão de equipamentos ou estruturas metálicas em ambiente marinho ou enterrado pode gerar danos irreparáveis ao meio ambiente e aos seres vivos que neles habitam ou dependem.

Nesse contexto, o processo corrosivo assume uma altíssima importância na vida moderna, que é totalmente dependente da utilização dos metais e suas ligas. Por ser relativamente barato e apresentar uma ampla gama de propriedades, o aço carbono tem sido extensivamente empregado, correspondendo a 90% das tubulações industriais (SILVA, 2009). Esta liga metálica é formada essencialmente por ferro e carbono com percentagens deste último componente que varia de 0,008 a 2,11% (GENTIL, 2006). Devido a sua composição apresenta, em geral, baixa resistência a corrosão na maioria dos meios onde equipamentos ou estruturas onde são utilizados. Desta forma, é fundamental a aplicação de algum tipo de proteção a fim de minimizar o ataque por processos corrosivos.

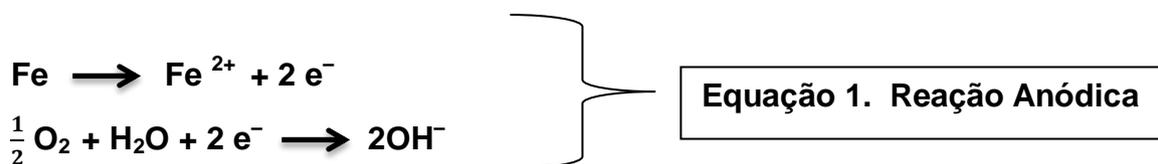
O processo de corrosão química envolve a ação direta do meio agressivo sobre o material metálico. Este processo ocorre na ausência de água e, normalmente, em temperaturas elevadas porque, à temperatura ambiente, a energia não é suficiente para impulsionar a reação de oxidação. Nesse caso, os elétrons, cedidos pelo metal são doados ao oxidante no próprio lugar onde são produzidos (SEDRIKS, 2004)

2.4 Corrosão em solos

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

atue como célula de corrosão de grandes dimensões é necessário além de regiões catódicas e anódicas um eletrólito que as conecte externamente. A mistura de solo e água, circundando tubulações, é normalmente suficiente para preencher esta condição (LEVLIN, 2001)

A corrosão de tubulações metálicas no solo é um processo eletroquímico com uma reação anódica, pela qual o metal é oxidado e uma reação catódica com a consequente redução do oxigênio como denota a equação 1 (LEVLIN, 2001).



A resistividade elétrica do solo é um dos fatores mais importantes no processo corrosivo dos metais enterrados. Quanto mais baixo seu valor, mais facilmente funcionam as pilhas de corrosão e maior fluxo de correntes parasitas é permitido (UHLIG, 1948)

Nóbrega & Chang (2003) estabeleceram níveis de agressividade do solo em função da sua resistividade elétrica. Um alto nível de agressividade corresponde a um valor de até 10.000W.cm, um nível médio está na faixa entre 10.000 e 50.000W.cm e um baixo nível referem-se a valores acima de 50.000W.cm. Acredita-se, entretanto, que só podem ser considerados não agressivos os solos com resistividade superior a 200.000W.cm.

Osella e Favetto (2000) determinaram que a resistividade dos solos está também relacionada ao tipo de formação geológica do ambiente, o que lhe confere níveis determinados de atividade magnética.

A Tabela 2 mostra uma indicação da variação da resistividade dos solos, baseada no tipo de solo (Osella e Favetto, 2000).

Tabela 2. Resistividade de diferentes solos

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

É comum a ocorrência de corrosão por aeração diferencial em tubulações enterradas, visto que podem atravessar solos de diferentes composições, apresentando vários níveis de aeração e permeabilidade. Estudos identificaram que solos argilosos são mais corrosivos do que solos arenosos, independentemente da forma de corrosão (OGUZIE *et al.*, 2004).

LEVLIN (2001) estudou a corrosão em tubulações enterradas em laboratório e *in situ*. Para testes desenvolvidos durante longos períodos obtêm-se que para solos aerados uma alta taxa de corrosão é atingida inicialmente, com a migração de íons ferro e formação de produtos de corrosão. Com o tempo esta taxa é diminuída, pois os produtos de corrosão precipitados inibem a difusão de novos íons na superfície metálica. Para solos pouco aerados a taxa de corrosão é constante, sem a formação de precipitados.

Em tubulações enterradas em solos contendo sulfato observa-se a ocorrência de corrosão por microrganismos, destacando-se as bactérias redutoras de sulfato, as oxidantes de enxofre, as oxidantes de ferro, as formadoras de limo e alguns tipos de algas e fungos. Estes microrganismos

podem influir diretamente na velocidade de reações anódicas e catódicas, formar pilhas de aeração diferencial pelo aparecimento de tubérculos e originar meios corrosivos através do seu metabolismo (MAGALHÃES et al., 2002).

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

Roberge (1999) associou os principais parâmetros que afetam a corrosividade dos solos apresentados na Figura 1.

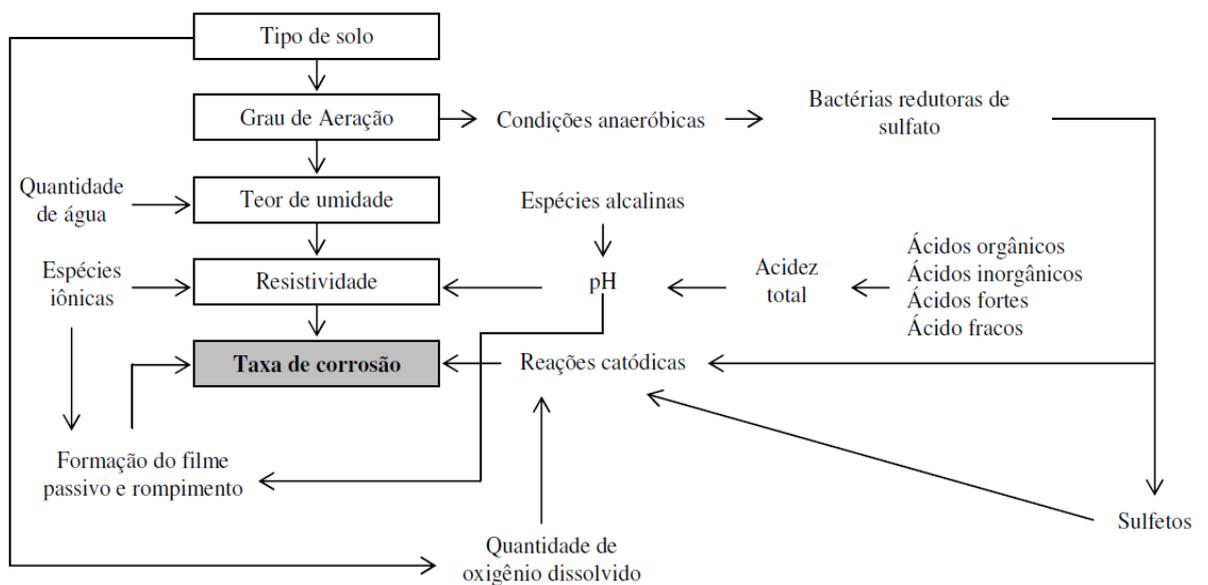


Figura 1. Relação entre as variáveis das taxas de corrosão no solo

As tubulações enterradas estão sujeitas a correntes elétricas contínuas de interferência que deixam seu percurso normal, fluem através do solo, atingem a tubulação e a abandonam (neste ponto ocasionando a corrosão eletrolítica). As correntes de fuga que produzem maiores danos são as de

corrente contínua ou as de corrente alternada de baixa frequência. As principais fontes são sistemas de tração elétrica (como trens, bondes e metrô), instalações de solda elétrica, de eletrodeposição e sistemas de proteção catódica. Quando uma estrutura enterrada composta de ferro sofre corrosão por correntes parasitas pode perder cerca de 9 kg de sua massa por ano (KOULOMBI et al., 2002).

A corrosividade do solo pode ser definida como a habilidade do ambiente para desenvolver o processo de corrosão. As propriedades do solo exercem uma influência particular na corrosão eletroquímica modificando as condições dos processos anódicos e catódicos.

A agressividade absoluta do solo depende de suas características físicas (textura, estrutura, interação solo-água), propriedades químicas (acidez total, espécies iônicas e suas concentrações na solução) e biológicas (tipos de bactérias aeróbias ou anaeróbias) (TRABANELLI et al., 1972).

Para E. López et al. (2006) os principais fatores que influenciam na corrosão pelo solo são a condutividade, a atividade de microrganismos e a presença de ânions que aumentam o risco de corrosão, como por exemplo, Cl^- , S^{2-} ou SO_4^{2-} .

O estudo da corrosão por solos é de imensa importância devido a existência de grande quantidade de estruturas enterradas (dutos, cabos, tanques e outras) (RAMASWAMY, ROY, 1975).

2.5. Avaliação da corrosividade por Ensaio de Perda de Massa

Consiste na observação do comportamento do corpo-de-prova metálico em função do tempo, pela determinação da perda de massa por unidade de superfície. O teste fornece valores objetivos e é útil para o estudo profundo da

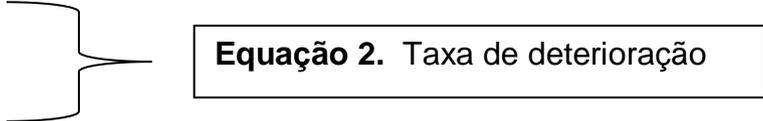
agressividade do solo para casos de corrosão generalizada (TRABANELLI et al., 1972).

É o método de avaliação da corrosão mais simples e extensivamente utilizado. Procede-se a inserção de chapas de materiais similares aos que se deseja avaliar em regiões cuja corrosividade é representativa do sistema. Normalmente os corpos-de-prova (cupons) são submetidos a duas análises: a primeira é visual, quando se deseja buscar caracterizar o tipo de corrosão (uniforme, localizada) e a segunda, de caráter quantitativo, que permite a determinação da taxa de corrosão por medição da perda de massa (diferença entre a massa inicial e a final do cupom, ou seja, antes da sua instalação e após a sua remoção).

Todavia existem algumas limitações:

- Os corpos-de-prova não devem ser utilizados para avaliação de mudanças rápidas ou bruscas de processos corrosivos, visto que o princípio básico está na perda de massa com conseqüente dependência do tempo de exposição na condição de corrosividade.
- Corrosão de característica localizada não deve ser determinada através de cupons, considerando o seu período de nucleação; além disso, o valor da taxa de corrosão não representará o perigo desta forma de corrosão.

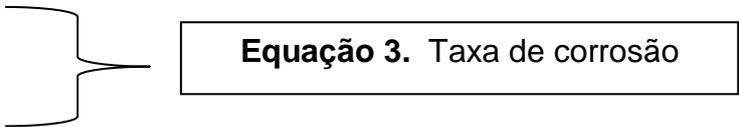
- As taxas de corrosão calculadas a partir de cupons de corrosão não podem ser associadas diretamente ao sistema como um todo e sim às regiões cujas características são similares às do teste.
- Algumas formas de corrosão não são detectáveis por cupons de corrosão, por exemplo aqueles processos associados a tipo de fluxo, efeitos de transferência de calor, mecanismos de danos combinados e cuja geometria do equipamento é fundamental para sua ocorrência (corrosão-erosão).
- O guia padronizado G4 (ASTM G-4, 1995) sugere que o tempo de exposição seja determinado com base no conhecimento das taxas de deterioração dos materiais em uso. Todavia, recomenda que esse tempo não seja inferior ao estabelecido na equação 2, descrita:

$$t = \frac{2,08}{TC}$$


Equação 2. Taxa de deterioração

Onde TC é a taxa de corrosão em milímetros por ano e t o tempo de exposição em dias.

Após exposição e condicionamento, as taxas de corrosão são determinadas pela perda de massa dos cupons no tempo considerado, através da equação 3 (ASTM G-5, 1998):

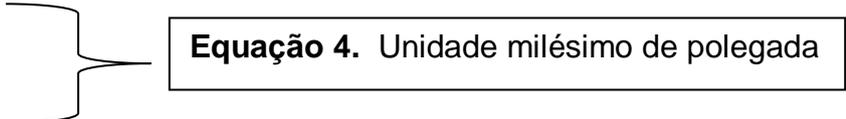
$$TC = \frac{8,76 \cdot 10^4 \cdot \Delta W}{A \cdot t \cdot \rho}$$


Equação 3. Taxa de corrosão

Onde ΔW é a diferença entre as massas (g) antes e após a exposição, A é a área (cm^2), t é o tempo de exposição (h), ρ é a massa específica (g/cm^3).

Nos casos em que não se têm dados sobre o histórico do sistema é sugerida a execução dos ensaios em duas ou três etapas: a primeira - de curta duração - com 4 a 7 dias de exposição, na qual se determinará a taxa de passivação do cupom; a segunda e terceira fases - de longa duração - 30 dias para alguns cupons e de 30 a 90 dias para os remanescentes, quando efetivamente serão determinadas as taxas de corrosão médias do sistema (FOFANO, 1999).

A unidade milésimo de polegada por ano (mpy) é popularmente usada nos Estados Unidos para expressar as taxas de corrosão em termos de penetração, sendo calculada pela perda de massa do metal através da seguinte equação 4 (FONTANA, 1986):

$$\text{mpy} = \frac{534 W}{DA t}$$


Equação 4. Unidade milésimo de polegada

Onde W é a perda de massa (mg), D é a densidade do corpo-de-prova metálico (g/cm^3), A é a área do corpo-de-prova metálico (pol^2) e t é o tempo de exposição (h). A densidade estimada para o aço-carbono é $7,9 \text{ g}/\text{cm}^3$.

A Tabela 3 relaciona a taxa de corrosão em mpy de ligas típicas de ferro e níquel com a sua resistência à corrosão, segundo Fontana (1986).

Tabela 3. – Classificação da resistência relativa à corrosão de ligas típicas de ferro e níquel de acordo com a taxa de corrosão em mpy (FONTANA, 1986).

Relativa resistência a Corrosão	mpy
Notável	< 1
Excelente	1 - 5
Boa	5 - 20
Média	20 - 50
Pouca	50 - 200
Inaceitável	> 200

2.6 CORROSÃO EM DUTOS ENTERRADOS

O aço-carbono é frequentemente empregado na fabricação de dutos para uso na indústria do petróleo. Dutos enterrados passam por uma variedade de solos, texturas, profundidades, e em alguns casos, os íons agregam a corrosividade do solo. Assim, o tempo de vida da tubulação depende da espessura do metal, área exposta e técnicas de manutenção/reparo empregadas (OGUZIE et al., 2004).

2.6.1 O TRANSPORTE DUTOVIÁRIO

Este modal de transporte – o dutoviário – vem se revelando como uma das formas mais econômicas de transporte para grandes volumes principalmente de óleo, gás natural e derivados, especialmente quando comparados com os modais rodoviário e ferroviário.

A Agência Nacional de Transportes Terrestres - ANTT classifica o transporte dutoviário nas seguintes modalidades:

- Oleodutos: os produtos transportados são em sua grande maioria petróleo, óleo combustível, gasolina, diesel, álcool, GLP, querosene e nafta.
 - Minerodutos: os produtos transportados são sal-gema, minério de ferro e concentrado fosfático.
 - Gasodutos: o principal produto transportado é o gás natural. Assim também como fazem com o gás combustível de xisto, gás residual e CO₂
- (Site: ANTT, 2005).

2.6.2 CAUSAS DA CORROSÃO EM METAIS ENTERRADOS

O metal é corroído devido à formação de células, compostas por quatro elementos básicos: o eletrólito, dois eletrodos (anodo e catodo) e um contato elétrico. O eletrólito é a solução de uma substância que ioniza em água. O solo é um eletrólito, a menos que ele seja absolutamente isento de água.

As heterogeneidades mais comuns em solos responsáveis pela corrosão eletroquímica são:

- Eletrodos metálicos diferentes: um exemplo deste tipo de corrosão é o caso de uma linha de serviço de liga de cobre que está diretamente conectada a uma linha principal de aço. O contato entre materiais diferentes ocasiona a formação de uma célula eletroquímica pela diferença de potencial de cada material. Neste caso, a linha de serviço de liga de cobre funciona como catodo e a linha principal como anodo.
- Concentração diferencial: os dutos passam por diversos solos, possuindo variações de composições. Quando dois solos diferentes estão em contato com uma peça metálica existe a grande possibilidade de formação de uma pilha de concentração. A parte do duto em contato com o solo que possui maior concentração de sais dissolvidos funciona

como área anódica enquanto que o solo de menor concentração de sais dissolvidos, área catódica.

- Aeração diferencial: ocorre devido à difusão do oxigênio da superfície penetrando através de camadas no solo formando regiões com concentrações diferenciadas de oxigênio. A parte do solo inferior ao duto possui menos oxigênio que a porção superior e, portanto, a superfície do fundo do duto age como anodo e o restante da superfície, como catodo.
- Temperatura diferencial: um fenômeno natural verificado é a variação da temperatura pelas camadas do solo, em que esta aumenta com a profundidade. O duto que se encontra a uma maior profundidade da superfície está sujeito a uma maior temperatura, adquirindo características de anodo em relação ao duto mais próximo da superfície, o catodo (NACE, 1974).
- É possível também haver corrosão sob tensão quando uma parte de um duto está submetida a uma situação de maior tensão que outra. A área sob maior tensão constitui-se no anodo da célula. Investigações experimentais realizadas por diversos autores (GONZALÉZ, BENTOLILA, 2000; HU et al., 1998; PARKINS et al., 1994) visaram determinar as condições favoráveis de início de corrosão sob tensão em dutos de aço, sendo o ambiente do solo simulado pela solução NS4 com pH próximo a neutralidade. A solução NS4 é usada como referência para comparar a agressividade de solos, já que tem em sua composição elementos iônicos (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) presentes onde o fenômeno de corrosão sob tensão tem sido observado. O pH

desta solução é aproximadamente 8,5; sendo assim, deve ser desaerada com a adição de CO₂, para induzir a uma acidificação até pH próximo de 6,5, pois a maioria dos casos observados de corrosão sob tensão transgranular ocorre em solução contendo dióxido de carbono em pH próximo da neutralidade.

Tubulações enterradas estão sujeitas a sofrerem corrosão por correntes elétricas de interferência (ou correntes de fuga), que abandonam seu circuito original e fluem pelo solo atingindo as estruturas metálicas ocasionando processos corrosivos nos locais onde a corrente deixa estas instalações, em pontos de baixa resistividade (anodo), e retornam ao circuito original. As principais fontes de correntes de fuga são sistemas de corrente direta (DC) como sistemas de tração elétrica (trens, bondes, metrô).

Também há a corrosão microbiológica, em que colônias de microrganismos modificam quimicamente o ambiente, liberando produtos de seus metabolismos como ácidos, acelerando o processo corrosivo, além da formação de filmes aderidos a superfície metálica, que promovem a corrosão por aeração diferencial (GENTIL, 1996).

Pesquisadores (BOTELER, 2000; PIRJOLA et al., 2000; E. LÓPEZ, 2005; OSELLA, FAVETTO, 2000; OSELLA et al., 1998) estudaram uma causa adicional da corrosão, os efeitos geomagnéticos em tubulações enterradas. Embora o efeito de variação de correntes seja menor que no caso de correntes diretas, as correntes telúricas não devem ser negligenciadas. Elas são mais frequentes em países nórdicos.

3.METODOLOGIA

3.1 Aço – corpo de prova

Será utilizado o aço AISI1020 (FIGURA 2), que possui umas composições químicas semelhantes a dos aços usados na indústria petrolífera. É um aço de médio teor de carbono que se presta muito bem para ser endurecido ou beneficiado por tratamento térmico. Pode ser tratado seletivamente por indução ou chama. Devido a isso, encontram grande aplicação no fabrico de forjados, partes estruturais de máquinas e eixos em geral. A Tabela 4 abaixo mostra a composição química do Aço 1020 de acordo com as normas da ABNT 1020.



FIG. 1. Amostra de aço 1020
www.dominik.com.br

Tabela 4. A composição química do Aço AISI 1020

Composição, peso %				Propriedades Mecânicas	
C	Mn	P	S	Resistência a Tração (Mpa)	400
0,19	0,4	0,04	0,05	Resistência ao Escoamento	255
Alongamento					36

Valores de acordo com a norma NBR 87:2000/ABNT 1020

3.2 Amostras de solo

3.2.1 Caracterização geotécnica

Como solo típico da região será utilizado um solo natural argiloso (Figura 2) abundante na camada superficial do subsolo regional, coletado no Campus da Universidade Federal do Amazonas (Figura 3), quando da realização de serviços de ampliação de blocos do Campus Manaus, Setor Norte.

Será determinado:

a) a massa específica dos grãos, de acordo com os procedimentos descritos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) na NBR 6508/84;

b) análises granulométricas, segundo a metodologia preconizada pela NBR 7181/94 da ABNT, e

c) os limites de liquidez e de plasticidade, seguindo-se com o procedimento de caracterização com base na NBR 6459 e NBR 7180, respectivamente.



Figura 2. Amostra de solo argiloso in natura



Figura 3. Campus da Universidade Federal do Amazonas

3.3 Caracterização química

3.3.1 Análise de Micro e macronutrientes

A respeito dos ensaios químicos, basearam-se nas metodologias dispostas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997). Utilizou-se KCl 1N, NaOH 0,025N, indicador azul de bromotimol (Figura 5.a), solução extratora de Mehlich I (solução de duplo ácido), pHmetro, titulador automático (Figura 5.b) e espectrofotômetro de absorção atômica (EAA), apresentado na Figura 4.c.

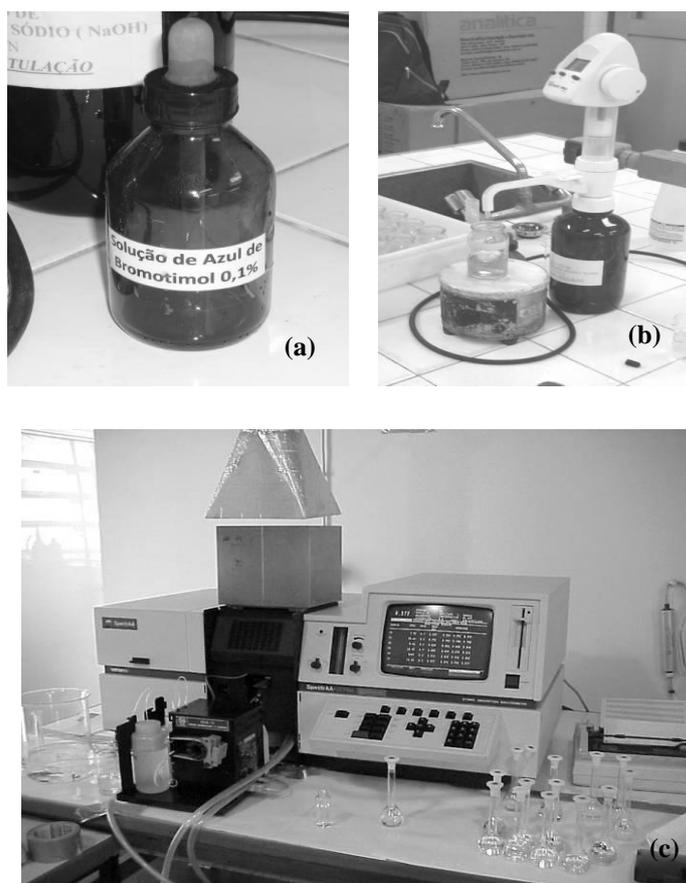


Figura 4. Materiais para as Análises Químicas (INPA).

No tocante as análises químicas, inicialmente pesaram-se 40 g de solo argiloso em uma balança analítica e em seguida dividiu-se em 4 amostras para os ensaios químicos. Armazenaram-se as amostras em recipientes com tampa, sendo encaminhadas ao Laboratório de Análises de Solo da Coordenação de Pesquisas em Ecologia (CPEC) do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA.

Para determinar o pH, empregou-se a concentração efetiva de íons H^+ por meio de eletrodo combinado, diretamente imerso na solução de solo diluído em água na proporção de 1:2,5ml. Relativo à presença do Cálcio, Magnésio e Alumínio trocável, estes foram extraídos por KCl 1N, onde particularmente o Al^{3+} trocável foi titulado numa fração do extrato com NaOH 0,025 N, na

presença de azul de bromotimol como indicador. Em outra fração do extrato demarcaram-se o Ca^{+2} e Mg^{+2} por Espectrofotometria de Absorção Atômica – EAA. No caso do Fósforo, Potássio e micronutrientes do solo (Ferro, Zinco, Manganês e Cobre) foram extraídos com solução extratora de Mehlich I, também chamada de solução de duplo-ácido, constituída pela mistura de HCl 0,05 M + H_2SO_4 0,0125 M. A relação solo:extrato sugerido foi de 1:10 mL. O K, Fe, Zn e Mn, sendo (C) delimitados por Espectrofotometria de Absorção Atômica – EAA. O fósforo disponível foi indicado por colorimetria no Espectrofotômetro usando molibdato de amônio e ácido ascórbico a 3%.

3.3.2 Fluorescência de Raios-X

A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (BOUMANS & KLOCKENKÄMPER, 1988). Os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios X ou gama por uma fonte radioativa, excitam os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realiza um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a

análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

Uma variante da fluorescência de raios X por dispersão de energia, denominada de Reflexão Total (TXRF), vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos e tem sido aplicada principalmente na análise de elementos traços, podendo também ser aplicada com sucesso em materiais sólidos (solo, sedimentos, material particulado, etc) devendo ser precedida de digestão química e diluição apropriada, como as utilizadas em fotometria de chama, espectrofotometria, absorção/emissão atômica (AES) e suas variantes (ICP/AES, ICP/MS), e para este tipo de amostra, apresenta a vantagem de necessitar diminutas quantidades (da ordem de miligramas) para a digestão (KOOPMANN & PRANGE, 1991).

No caso da TXRF (Figura 5), a amostra normalmente é ultrafina e os efeitos de matriz são considerados desprezíveis. Assim, esta técnica apresenta a grande vantagem de permitir a determinação simultânea da sensibilidade elementar para vários elementos, utilizando uma solução padrão multielementar, contendo esses elementos em baixa concentração (na faixa de ppm) e emissores de raios X de energias não muito próximas, evitando a ocorrência de sobreposição de picos.

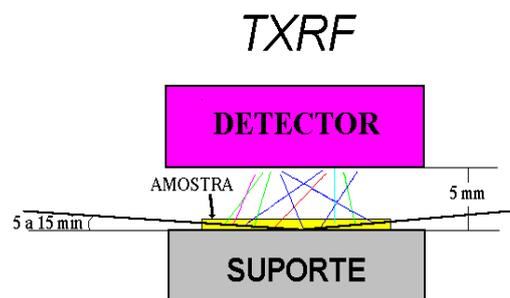


Figura 5. - Geometria de excitação/detecção da TXRF, com linhas contínuas representando os raios X incidentes e espalhados, e os tracejadas os raios X característicos.

De modo resumido, pode-se afirmar que na TXRF o feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência como na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõe a amostra.

Para as análises de fluorescência de raios x por reflexão total - TXRF (PRANGE, 1989; NASCIMENTO, 1999), foram gotejados 10 μL da solução do solo em suporte de quartzo e analisados em arranjo experimental com luz síncrotron durante 200 s de exposição com corrente elétrica de 178 a 227 mA.

3.4 Análise de Perda de massa

A determinação da perda de massa (diferença entre a massa inicial e a final do corpo-de prova) permite calcular a taxa de corrosão e, por conseguinte, avaliar a intensidade do processo corrosivo e estimar o desgaste do material metálico em um dado ambiente.

Para os ensaios de perda de massa, os corpos-de-prova devem ser convenientemente tratados e pesados, imediatamente antes do início dos experimentos. O tratamento consiste em seu lixamento numa politriz com lixas 240, 300 e 600 para melhor visualização da corrosão (Figura 6).



Figura 6. Lixamento do aço na politriz.

Os eletrodos, como corpos-de-prova, foram submetidos a situações que simulam um aço de uma tubulação ou um duto no solo. Essas situações requerem três formas de avaliação do aço no solo (Figura 7):

Há uma ressalva de que na amostra 2, o aço é retirado do extrato aquoso e limpo com álcool isopropílico e a amostra 3 não é realizado a limpeza do aço.

- 1) A amostra 1 contem o solo in natura + aço 1020
- 2) A amostra 2 contem o extrato aquoso do solo + aço 1020
- 3) A amostra 3 contem extrato aquoso do solo + aço 1020

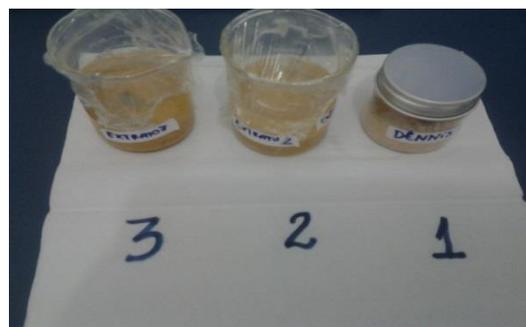


Figura 7. Amostras de solo + aço 1020

Os eletrodos foram pesados numa balança analítica diariamente num período de 30 dias para o cálculo de velocidade de corrosão.

Além dessa análise foi-se realizada também uma avaliação do solo esterilizado. As duas amostras foram (Figura 8):

- 1) A amostra 1* contem solo in natura esterilizado + aço 1020
- 2) A amostra 2* contem o extrato aquoso do solo esterilizado + aço 1020

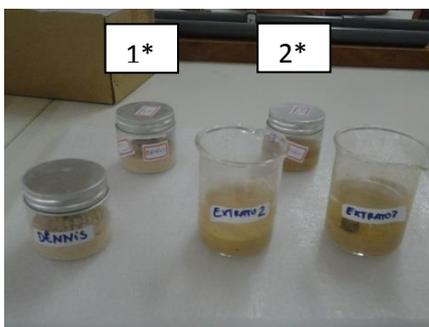


Figura 8. Amostras esterizadas.

Outra ressalva é a esterilização das amostras de solo in natura e do extrato aquoso do solo que foram realizados num autoclave por 25 minutos a temperatura de 121 °C.

A taxa de corrosão foi calculada a partir dos resultados de perda de massa, de acordo com seguintes normas vigentes:

a) Norma ASTM G1-90 (2003)

$$\text{Taxa de Corrosão} = \frac{k \times W}{A \times T \times D}$$

Onde: K = constante para definir unidades ($8,76 \times 10^4$ mm/ano)

T = tempo de exposição em horas

A = área em cm^2

w = perda de massa em gramas

D = densidade em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para o aço carbono ($7,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

b) Norma NACE-RP 07-15 (1999)

Taxa de Corrosão (mm/ano) = perda de massa (g) x 365 (dias/ano) x 1000

S x T x D

Onde: S = área exposta da superfície (mm^2)

T = tempo de exposição em dias

D = densidade do metal em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

3.5 Caracterização microbiológica

3.5.1 Preparo do extrato aquoso do solo para análise microbiológica

Para a obtenção dos extratos aquosos de solos (Figura 9) foram empregados água destilada e deionizada, frascos plásticos de 1L com tampa, agitador magnético marca Fisatom modelo 752A, espátulas, provetas e copos plásticos com graduação, balança analítica da marca Tecnal e equipamento medidor de pH marca Mettler Toledo modelo 340.

Os ensaios biológicos em ambiente de solo foram realizados em soluções contendo os componentes aquo-solúveis dos solos (extratos aquosos).



Figura 9. Extrato aquoso do solo argiloso

A Preparação do extrato aquoso do solo é necessária para a determinação da concentração das espécies solúveis que podem interferir no processo de corrosão pelo solo. Dentre estas, existe particular interesse pela concentração de sulfatos, cloretos, potássio, sódio e cálcio. A preparação do extrato aquoso consiste, basicamente, na manutenção de uma determinada quantidade de solo em contato com água destilada, por um tempo suficiente para que haja a dissolução das espécies desejadas. O procedimento empregado é comumente empregado nos laboratórios de química analítica:

- a) Separar aproximadamente 500 g de solo nas condições como coletado;
- b) Espalhar em uma bandeja plástica e secar ao ambiente durante 48 h;
- c) Peneirar utilizando peneira com abertura de 2,5 mm, moer com gral de ágata grãos maiores e retirar com pinça eventuais folhas, gravetos e raízes;
- d) Colocar 200 g de solo seco em copo graduado;

- e) Acrescentar a quantidade de água destilada necessária para que o copo tenha 200g de solo seco e 1 litro de água;
- f) Durante um período de 6 h homogeneizar manualmente a mistura a cada 30 minutos utilizando um bastão de vidro;
- g) Deixar a mistura repousar durante 24 h, mantendo a evaporação;
- h) Após o período de repouso o solo terá decantado e as espécies terão passado para a fase líquida, podendo-se apenas verter o líquido sobrenadante.

3.5.2 Análise microbiológica

Para a caracterização microbiológica utilizou-se extratos aquosos do solo argiloso para a obtenção de amostras bacterianas. Uma alíquota de 1mL da amostra foi inoculada em um meio nutritivo composto por triptose, lactose, sais biliares, fosfato monopotássico, fosfato dipotássico, cloreto de sódio e água destilada, sendo incubado por um período de 48 horas em estufa bacteriológica a uma temperatura de 40°C. Esta temperatura foi mantida para a seleção de bactérias extremófilas (a maioria das bactérias preferem temperaturas de crescimento de 37°C). Após este período, foram preparadas culturas desta amostra em meio ácido (pH=1) em uma diluição de 10% nas seguintes concentrações: 30% de ácido sulfúrico a 0,5 mol L⁻¹, 10% do meio nutritivo, 59% de água destilada e 1% de concentrado de bactérias, a qual foi colocada para incubar por 24 horas a 40°C.

Para as primeiras identificações das bactérias que cresceram em meio de pH 1, foi utilizado o Manual BERGEY (1994), sendo inicialmente pré-selecionados dois possíveis organismos, na forma de bacilos, sendo os dois

Gram negativos e que poderiam crescer nestes parâmetros de pH e temperatura onde se realizaram os experimentos.

A identificação final se deu por meio de caldo específico para o bacilo *Acidithiobacillus thiooxidans*, composto dos seguintes sais: KH_3PO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diluído em água destilada. Já para o bacilo *Acidithiobacillus ferrooxidans*, utilizou-se o meio composto dos seguintes sais: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl , K_2HPO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_2SO_4 a 10N e água destilada para a diluição.

Os dois meios foram distribuídos em tubos de ensaio e inoculados com 1mL do concentrado obtido do meio nutritivo e incubados em estufa bacteriológica a uma temperatura de 36°C por um período de três a cinco dias. Caso um dos meios oferecer resultado positivo, a solução ficará turva, indicando o resultado para o bacilo especificado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo apresentam-se os resultados dos experimentos descritos na metodologia deste trabalho, bem como a análise dos dados, comparativamente ao disposto na revisão bibliográfica. Ressalta-se que além dos resultados esperados de corrosão, ocorreu em determinado momento da análise de perda de massa/taxa de corrosão o aparecimento de um metabólito referente a participação de microorganismos funcionando como agentes corrosivos, daí a importância de se caracterizar biologicamente esse co-fator participante do processo de corrosão.

4.1 CARACTERIZAÇÃO GEOTÉCNICA

O material solo foi caracterizado segundo os seguintes ensaios geotécnicos: a) a massa específica dos grãos (γ_s), de acordo com os procedimentos descritos pela NBR 6508/84; b) análise granulométrica seguindo a metodologia preconizada pela NBR 7181/94, da ABNT; e c) limites de liquidez e de plasticidade, com base na NBR 6459 e NBR 7180, respectivamente.

Os resultados obtidos foram: a) a massa específica igual a 2,571 g/cm³; b) curva granulométrica indicando matriz argilosa da ordem de 76,08%; e c) limite de liquidez de 83% e LP igual a 41%, mostrando um IP = 42%. O conjunto desses valores enquadra o material natural, conforme Transportation Research Board (TRB), no grupo A-7, relativo aos solos argilosos.

Solos argilosos possuem partículas finas, de baixa permeabilidade, e por isso, há a tendência de retenção de umidade que normalmente favorece a corrosão do metal. A quantidade de umidade presente no solo é diretamente proporcional à superfície disponível, e, portanto, ao tamanho da partícula.

Por outro lado, os grandes vazios de solos arenosos permitem rápida penetração de ar e alta permeabilidade de água, ocasionando pouca retenção de água, o que gera baixa corrosividade. A extensão da aeração do solo é inversamente proporcional à quantidade de umidade presente nos poros (OGUZIE et al., 2004; HUDAK et al., 1999).

TRABANELLI et al. (1990) reportaram que em solos argilosos, devido a baixa difusividade do oxigênio, a reação catódica que ocorre é a redução de H^+ proveniente da reação de troca catiônica da argila. Também foi verificado que o comportamento do aço na areia é mais complexo que na argila devido ao processo de formação de pites.

A resistividade do solo é um indicador comumente usado para avaliar a corrosividade do solo ao metal enterrado. A baixa resistividade do solo indica que há abundância de corrente fluindo entre as áreas anódicas e catódicas na superfície do metal, enquanto que solos de alta resistividade as suprimem.

As propriedades de um solo argiloso são de extrema importância para se obter um conhecimento mais aprofundado sobre como ocorre o processo de corrosão dos metais enterrados, como por exemplo como mais úmido for esse solo mais próximo servirá como nutriente para a formação de metabólitos

microbianos que colaboram como agente de corrosividade, sendo que a água promove a ionização dos eletrólitos presentes no solo, completando assim, o

circuito do processo corrosivo. Existe uma relação inversa entre o volume d'água e a concentração de oxigênio no solo. Em solos secos, as condições tornam-se mais aeróbias e as taxas de difusão de oxigênio são maiores (SEDRIKS, 2004).

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

4.2.1 Análise de micro e macronutrientes

De acordo com o manual de análises químicas de solos da EMBRAPA (1999) (vide Tabela 5), o resultado do pH obtido do solo foi de 3,5 indicando o solo argiloso em estudo como excessivamente ácido.

Enfatiza-se que o pH do solo varia de acordo com a região em que está localizado, como por exemplo, nas regiões ricas em calcários os solos mostram-se alcalinos (pH maior ou igual a 7), contrastando com regiões úmidas que correspondem a solos ácidos (pH menor ou igual a 7).

Tabela 5. Parâmetro pH do solo (EMBRAPA, 2000)

PH	Estado do Solo
Abaixo de 4,5	Excessivamente ácido
De 5,3 a 5,8	Muito ácido
De 5,9 a 6,4	Ácido
De 6,5 a 7,1	Pouco ácido
De 7, 2 a 8,0	Alcalino

Solos com pH inferior a 5 podem contribuir para uma corrosão severa e uma rápida deterioração dos metais expostos. Solos com pH entre 6,5 e 7,5 em

condição de ausência de oxigênio e que possuem bactérias redutoras de sulfato promovem corrosão microbiológica nos metais. Solos com pH acima de 8 (alcalinos ou calcários) contêm altas concentrações de sais dissolvidos resultando numa baixa resistividade. Solos alcalinos têm elevados teores de sódio e potássio, enquanto que os solos calcários possuem cálcio e magnésio.

Elementos como cálcio e magnésio tendem a formar camadas protetoras na superfície do ferro (depósitos calcários) através da precipitação de carbonatos, sendo solos favoráveis para inserção de metais (ROBINSON, 1993).

Como resultado da técnica analítica de análise de micro e macronutrientes podem aferir de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6. Análise de micro e macronutrientes.

(Mg/dm³)						
AMOSTRA	Ca	Mg	K	P*	Fe	Zn
SOLO IN NATURA	1,73	0,06	0,20	0,014	0,69	0,24

P* = Transmitância

Observamos que embora os cátions micronutrientes ocorram principalmente na forma divalente no solo, diferenças no caráter iônico de suas ligações químicas são suficientes para que somente o Fe²⁺ e o Zn²⁺ possam substituir extensivamente um por outro, pelo ferro ser o elemento mais abundante ante os micronutrientes no caso do solo argiloso in natura. Por sua vez o zinco apresentou-se singularmente em termos de concentração, pois é um dos metais pesados mais móveis no solo. Portanto, o solo estudado apresenta propriedades (Ca, Mg, K) e acidez excessiva.

Os valores da CTC – capacidade de troca catiônica efetiva (média) refletem que este solo, sob condições naturais ácidas, apresentam baixa capacidade de reter cátions, porém com espaços para fixação de outros componentes como hidróxido de cálcio. Em contrapartida, o zinco apresentando concentração de $0,24\text{mg/dm}^3$ é fortemente adsorvido pelos coloides provavelmente presentes no solo, o que ajuda a diminuir as perdas por lixiviação e aumentar o efeito residual.

Nas condições de reação ácida a moderadamente ácida, os óxidos de ferro e alumínio apresentam-se preferencialmente com cargas positivas, sendo assim capazes de reter em sua superfície vários tipos de ânions com predomínio de íons fosfatos. Esse fenômeno é conhecido como adsorção específica. Este tipo de adsorção é de baixa reversibilidade e constitui-se como principal responsável pela fixação de fósforo no solo. Isto justifica uma boa forma de nutrientes para a formação de colônias de bactérias e produção de líquidos metabólitos que interferem positivamente para uma corrosividade do meio.

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

4.2.2 Fluorescência de Raio X por reflexão total

A Tabela 7 apresenta as concentrações dos elementos químicos no extrato aquoso do solo obtido por TXRF. Em relação aos elementos químicos presentes, destacam-se os teores de cloro com 0,5028 ppm e enxofre com 0,5498 ppm na solução do solo que estão associados a ações relevantes nos processos de corrosão.

Tabela 7. Concentração dos elementos químicos no extrato aquoso do solo obtido na fluorescência de raios-x

Elemento	Concentração ppm
P	0,2088
S	0,5498
Cl	0,5028
K	0,0521
Ca	0,0289
Fe	0,0028

Os íons cloreto elevam a condutividade do solo e formam produtos de corrosão solúveis que tornam o metal vulnerável a processos corrosivos. Estes íons produzem o ácido clorídrico, que abaixa o pH do solo. Concentrações acima de 100 ppm de cloreto aumentam significativamente a corrosão do que a maioria dos outros íons. Aumentando-se a concentração de íons cloreto, diminui-se a resistividade do solo, facilitando as correntes de corrosão (BRADFORD, 2002).

Íons sulfato no solo são frequentemente associados com a presença de matéria orgânica. Estes íons no solo são agressivos devido à formação de FeSO_4 que é solúvel. Além disso, o sulfato serve como nutriente para as bactérias redutoras de sulfato (BRS) que, se presentes, aumentam

significativamente a taxa de corrosão do aço (ROBINSON, 1993; BRADFORD, 2002).

A presença de sulfeto pode ser avaliada em solos pelo fato deste íon ser resultante do processo metabólico de redução de íons sulfato ou sulfito por bactérias redutoras de sulfato presentes no meio. Uma concentração maior que 0,5 ppm de sulfeto indica que o solo é muito corrosivo, e mesmo sua presença em traços é indesejável, uma vez que estes microrganismos são capazes de acelerar a taxa de corrosão do aço (ROBINSON, 1993; BRADFORD, 2002).

4.3 PERDA DE MASSA/TAXA DE CORROSÃO

O acompanhamento do processo de corrosão através de medidas de perda de massa ou da profundidade do pite nas condições reais de aplicação do material é sem dúvida, a forma mais precisa e confiável de se avaliar a agressividade de um solo. Este acompanhamento deve, no entanto, ser conduzido durante períodos longos, muitas vezes incompatíveis com os projetos de engenharia. A necessidade de obtenção da avaliação da agressividade do solo em períodos de tempo curtos tem levado vários pesquisadores a estudar métodos de medidas indiretas que se baseiam na correlação das propriedades do solo e a corrosividade absoluta do mesmo (TRABALNELLI et al., 1972; SEDRIKS, 2004).

Como resposta a análise de perda de massa/taxa de corrosão verificaram-se os dados obtidos experimentalmente para as amostras sem esterilização e com esterilização do solo, dispostos nas Tabelas 8 e 9 respectivamente.

Tabela 8. Taxa de Corrosão das amostras

AMOSTRA	TEMPO APÓS SOLUÇÃO (h)	Taxa de corrosão
1	720	0,4824
2	720	2,7000
3	720	8,1590

Tabela 9. Taxa de Corrosão das amostras com esterilização

AMOSTRA	TEMPO APÓS SOLUÇÃO (h)	Taxa de corrosão
1	720	0,2307
2	720	0,2936

Com o intuito de avaliar a taxa de corrosão do aço carbono durante o ensaio de perda de massa, foi adotada a Norma NACE RP-07-75 que define a intensidade do processo corrosivo, conforme a Tabela 10:

Tabela 10. Classificação da tabela NACE-RP-07-75

Corrosão Uniforme (mm/ano)	Corrosão por pite (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	< 0,13	Baixa
0,025 a 0,25	0,13 a 0,20	Moderada
0,13 a 0,25	0,21 a 0,38	Alta
> 0,25	> 0,38	Severa

Observou-se que para as análises de taxa de corrosão sem esterilização do solo verificou-se em comparação a classificação da norma NACE-RP-07-75 que as amostras 1, 2 e 3 apresentaram-se como severas. Contudo, vale ressaltar que houve a existência de um significativo diferencial da taxa de corrosão na amostra 1 em comparação com as amostras 2 e 3, já que a mesma refere-se a uma amostra com o solo argiloso in natura e as outras tratam-se de amostras com extrato aquoso de solo. Sendo que na amostra 2 realizou-se o processo de limpeza do aço com álcool isopropílico fazendo com que se obtivesse uma resposta bem distante da amostra 3, a qual não realizou-se a limpeza, confirmando assim a ideia de que a corrosão é sempre mais elevada nas amostras de extrato aquoso.

Ao se realizar a limpeza do aço há a retirada da camada protetora do material fazendo com que a reação de oxidação ocorra somente na superfície metálica sem que haja o aprofundamento do ataque, onde durante todo o dia a reação ocorre somente com cromo, formando uma nova camada, sem que a mesma passe a ser destruída com pequeno intervalo de tempo. O mesmo não aconteceu com a amostra 3 (sem a limpeza da amostra), que apresentou maior taxa de corrosividade porquê a solução saturada de ferro é mais corrosiva, tendo mais facilidade de quebrar a camada protetora e continuar o ataque no material metálico.

Para as análises com o solo esterilizado no autoclave observou-se que a

amostra 1 apresentou-se como alta em sua taxa de corrosão de acordo com a norma de classificação NACE-RP-07-75 e a amostra 2 apresentou-se como severa. Pode-se inferir que utilizando o processo de esterilização do solo

houve uma colaboração extremista em termos de significatividade para a minimização do ataque de corrosão. Não havendo uma diferença larga em termos de escala de perda de massa entre ambas as amostras.

Por meio desses resultados pode-se confirmar que as taxas de corrosão expressam a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica, onde a avaliação correta das taxas de corrosão é, de modo geral, de grande importância para a determinação da vida útil provável de equipamentos e instalações industriais.

De acordo com os dados da literatura, os aços de baixo carbono como o aço AISI 1020, devido a sua composição, se oxidam com extrema facilidade, apresentando baixa resistência à corrosão (PANOSSIAN, 1993; CARDOSO, 2005; COSTA, 2006). Mas, apesar disso, esta liga metálica é ainda hoje o material mais comumente utilizado na construção de adutoras, oleodutos, gasodutos e minerodutos. A corrosão é ainda mais intensa quando o material é exposto a extratos aquosos, uma vez que a presença de íons como o cloreto potencializa o efeito corrosivo.

Considerando que os tubos de aço carbono correspondem hoje a cerca de 90% das tubulações industriais, é primordial investir em métodos de controle ou prevenção da corrosão, em particular quando há presença de microorganismos em número expressivo ($> 10^4$ células/mL), cujo metabolismo possa concorrer para intensificar o processo corrosivo.

De acordo com VIDELA (2002), a concentração e a atividade dos micro-

organismos presentes podem interferir intensamente na forma de prevenção da corrosão, inviabilizando economicamente a sua aplicação ou tornando-a ineficiente.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA

O preparo da solução concentrada de micro-organismos é observado na figura 10. Conforme descrito no procedimento experimental: duas alíquotas de 1 mL do concentrado da figura 11, foram retiradas e colocadas em dois outros tubos para análise e inoculação de *Acidithiobacillus Thiooxidans* (TUBO 1) ou *ferrooxidans* (TUBO 2).

Após o período de inoculação de 48 horas o resultado foi positivo para a bactéria *Acidithiobacillus Thiooxidans*, através da degradação do enxofre e a turvação do meio de cultura, vide figura 11.



Figura 10. Tubo de concentrado de microorganismos

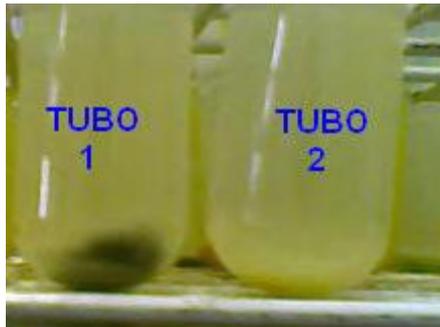
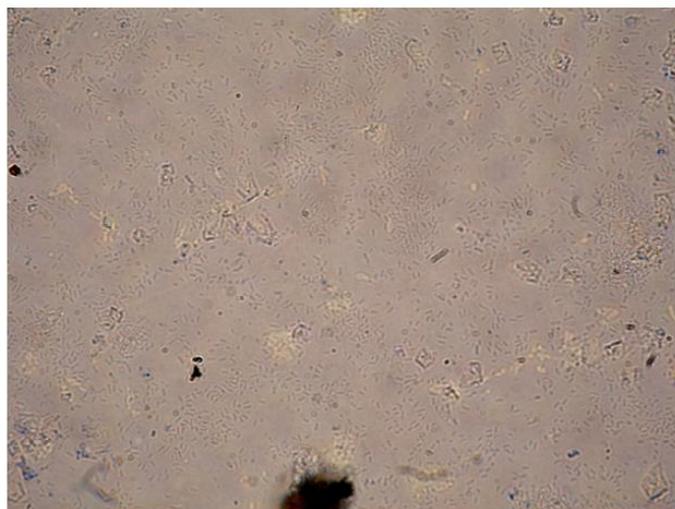


Figura 11. Inoculação do micro-organismos para: TUBO 1 - *Acidithiobacillus thiooxidans* e TUBO 2 - *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Para uma identificação mais precisa, foram preparadas quatro lâminas para microscopia, sendo todas coradas com a utilização de azul de metileno a 1%, e visualizado em microscópio óptico trinocular com captura de imagens em tempo real, através de câmara digital em um aumento de 1000x, denotando que as bactérias da espécie *Acidithiobacillus Thiooxidans* são organismos unicelulares e com formatos de bastão, com valor estimado de 1,0 a 1,5 μm de comprimento (BERGEY, 1994)(vide figuras 12 e 13).



Figuras 12. Bactéria *Acidithiobacillus Thiooxidans* em aumento de 1000x com óleo de imersão.



Figura 13. Meios de cultura NB confirmando a presença de Thiobacillus Thiooxidans

Por meio desse resultado positivo com relação a identificação da bactéria do gênero Thiobacillus confirma-se a importância do estudo microbiológico do extrato aquoso do solo fundamentado especificamente como agente de corrosividade do meio.

Como o solo caracterizado é argiloso, o mesmo apresenta uma maior capacidade de retenção de água, sendo assim, mais úmido. A umidade é um importante fator para o crescimento microbiano.

De acordo com diversas literaturas esses microorganismos induzem, aceleram ou mantêm a reação de corrosão, em uma interface metal/solução, biologicamente condicionada pelos biofilmes (JONES, 1996; GENTIL, 1987; DAGBERT *et al.*, 2008).

Os mecanismos associados à corrosão microbiologicamente induzida se devem à presença física das células microbianas na superfície do metal ou pela sua própria atividade metabólica.

A corrosão microbiológica pode ocasionar uma passivação do metal base, causando uma minimização da velocidade de corrosão (*corrosão*

uniforme) ou mesmo ocasionar uma espécie de *corrosão localizada* (*alveolar* ou *pite*). Esta corrosão localizada pode ocorrer pela ruptura do biofilme ou pela “alimentação” dos microorganismos existentes nos mesmos, podendo levar a uma oxidação mais intensa do metal, devido à geração de meios ácidos ou mesmo por aeração diferencial (ERIC, 1998; LIPP & PLETCHER, 1997). vide figura 14 (GENTIL, 1987).

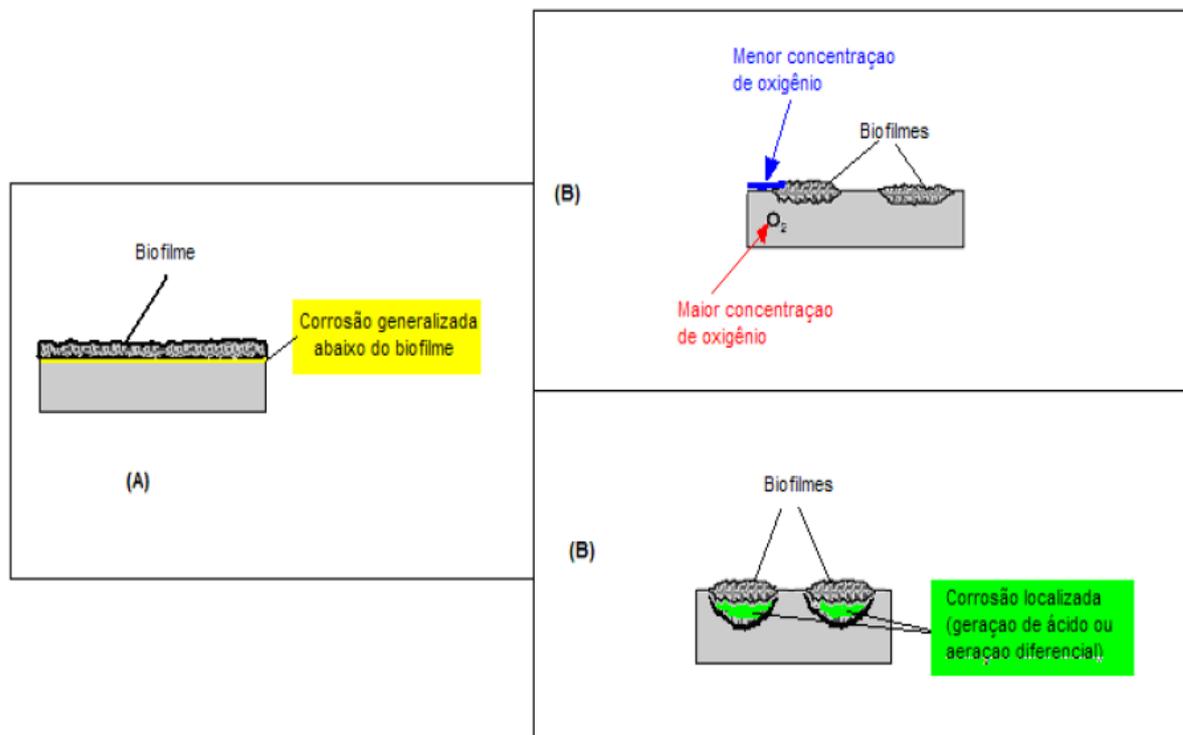


Figura 14. – Esquematização da corrosão microbiana em um material metálico exposto a meio oxidativo, onde ocorre uma corrosão generalizada (A) ou localizada (B).

A maioria das bactérias envolvidas na biocorrosão ou corrosão microbiana induzida fazem parte do ciclo do enxofre na natureza, como é o caso das bactérias oxidantes do enxofre. Dentre as bactérias oxidantes de enxofre, destaca-se esse gênero *Acidithiobacillus*, antigamente denominado de *Thiobacillus*, que são microrganismos quimioautotróficos aeróbicos que utilizam

o dióxido de carbono como única fonte de carbono. Por exemplo, a espécie *A. thiooxidans* é capaz de oxidar 31 g de enxofre por grama de carbono, causando uma elevada acidez no meio, devido à produção metabólica de ácido sulfúrico, podendo reduzir o pH a valores inferiores a 0,5 (SAND e GEHRKE, 2003). Essa elevada acidez confere grande agressividade ao ambiente, não apenas para superfícies metálicas, mas também para estruturas de pedra e concreto (WARSCHEID e BRAAMS, 2000).

De acordo com as características do crescimento e do metabolismo dos microorganismos, podemos citar os seguintes tipos de biocorrosão:

- Pilhas de aeração diferencial

Neste caso vários microorganismos como algas, bactérias e fungos formam depósitos insolúveis que ficam aderidos na superfície metálica sob a forma de biofilmes ou tubérculos. Abaixo desse depósito, pode ocorrer a corrosão por aeração diferencial ou o desenvolvimento de bactérias anaeróbias, que também causarão corrosão no metal.

A área coberta pelo biofilme, ou seja, a área menos aerada funcionará como anodo, provocando a oxidação do metal. Enquanto isso, a área limpa em contato com a água, será o catodo.

A área abaixo do biofilme, deficiente de oxigênio, favorece a proliferação de seres anaeróbios. Estabelece-se assim uma relação de simbiose entre bactérias aeróbias e anaeróbias sobre a superfície do metal.

- Corrosão por bactérias oxidantes de ferro

Essas bactérias, de grande diversidade estrutural, apresentam em comum a capacidade de oxidar o ferro ferroso a férrico, produzindo depósitos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, insolúveis. Entre as bactérias oxidantes de ferro normalmente associadas ao processo de corrosão, podemos citar os gêneros *Gallionella* e *Siderocaspera*. Essas bactérias desenvolvem-se em uma faixa de temperatura de 0 a 40°C e em valores de pH em torno de 5,5 e 8,2 (GENTIL, 1987).

- Corrosão por bactérias redutoras de sulfatos (BRS)

As BRS constituem um grupo taxonomicamente variado de bactérias, relacionadas por aspectos fisiológicos e ecológicos. Originalmente foram classificadas em dois gêneros: o *Desulfovibrio* (cinco espécies) e o *Desulfotomaculum* (sete espécies), segundo a capacidade de formar esporos, respectivamente (SHARMA et al., 1986).

O gênero *Desulfovibrio* consiste em um pequeno grupo de bactérias estritamente anaeróbias, que são caracterizadas pela sua capacidade de reduzir sulfato a sulfeto. O crescimento dessas bactérias depende de um pH normalmente entre 5,5 e 8,5, presença de sulfato e nutrientes, incluindo matéria orgânica e temperatura entre 25 a 44°C (LOVLEY & PHILLIPS, 1988).

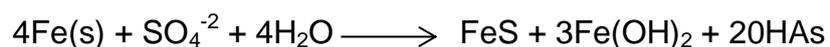
- Corrosão por bactérias oxidantes de enxofre

Trata-se de um grupo de bactérias do gênero *Thiobacillus*, a que foi identificada na análise microbiológica do extrato aquoso, que oxidam enxofre ou compostos de enxofre a sulfato, com simultânea produção de ácido sulfúrico, que funciona como agente corrosivo. Os compostos de enxofre

envolvidos são geralmente: sulfito (SO_3^{2-}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e diversos politionatos como o tetracionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).

As três espécies mais envolvidas nos processos de corrosão são: *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus concretivorus* e *Thiobacillus ferrooxidans*. Essas bactérias são químiolitotróficas, acidófilas, mesofílicas, aeróbias e autotróficas, sintetizando seu material celular de compostos inorgânicos e nitrogênio. A energia para essa síntese é proveniente da oxidação do enxofre, ou seus compostos. A temperatura ótima para crescimento dessas bactérias está na faixa de 25°C a 30°C. Seus processos metabólicos ocasionam diminuição do pH, que às vezes chega próximo do pH = 2 (DAVID et al., 1990).

As bactérias do gênero *Acidithiobacillus ferrooxidans* têm sido ativas na dissolução de sulfetos de cobre na extração comercial desse elemento desde 1670. Tal espécie pode utilizar como fonte de energia, além do íon ferroso, enxofre e seus derivados, a reação de oxidação de ligas ferrosas é muito controversa (vide equação 5) (RAINHA & FONSECA, 1997)



Equação 5. Reação de oxidação de ligas ferrosas.

As bactérias da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* são organismos unicelulares, quimiossintetizantes, autotróficos, Gram-negativos e com formato em bastão. Algumas têm flagelos, e possuem tamanho de célula de 0,3 a 0,5 µm de diâmetro e 1,0 a 1,7 µm de comprimento (BREWIS, 1996).

A espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* crescem no intervalo de pH 1,0 a 6,0, sendo o pH ótimo para alcançar a máxima velocidade de crescimento de 2,0 a 2,5. De modo análogo, sobrevive em um intervalo de temperatura de 2 a 40°C, mas o intervalo de 28 a 35°C é o mais favorável. Entretanto, o *Acidithiobacillus ferrooxidans* cresce em pH baixo, sendo seu pH citoplasmático interno próximo da neutralidade, e o gradiente de pH através da sua membrana citoplasmática é um dos maiores de todos os organismos (BREWIS, 1996).

As bactérias do gênero *Acidithiobacillus* são encontradas em diversos ambientes, como locais de mineração, rio com elevada carga de dejetos orgânicos, áreas de tratamento de esgoto e estuários, além de estruturas da construção civil, provocando danos à mesma. A biodeteriorização da qualidade de água, geração de ácido sulfúrico e a precipitação de óxidos de ferro são problemas sérios associados a estes microrganismos.

A corrosão microbiológica é um processo que afeta principalmente a indústria do petróleo, particularmente a de extração de hidrocarbonetos, transporte e armazenagem.

Este tipo de corrosão tem sido avaliado normalmente por testes microbiológicos, e apenas algumas referências mencionam outros métodos, como as técnicas bioeletroquímicas, resistência de polarização e ruído eletroquímico para estudar a corrosão de um consórcio de microrganismos de um gasoduto que transportava gás no sudeste do México.

Apesar da participação dos microrganismos no processo corrosivo ter sido comprovada no início do século passado, apenas nas últimas duas décadas foi dada a devida importância aos problemas causados pela biocorrosão, o que

tem propiciado a interação entre áreas tão díspares como a microbiologia, a eletroquímica e a ciência dos materiais. Além disso, estudos utilizando técnicas mais avançadas como microscopia eletrônica, microelétrodos específicos, capazes de explorar a interface metal/solução, análises microbiológicas e metodologias específicas para detecção de corrosão localizada vêm permitindo o melhor entendimento da participação dos microrganismos na deterioração de materiais, o que por sua vez contribuirá para o controle da corrosão (VIDELA, 2003).

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e nas condições em que foi realizado o experimento pode-se concluir que:

1. O **solo** estudado foi classificado como **argiloso**, de acordo com a caracterização geotécnica.
2. O pH do solo foi de 3.5, sendo indicado como excessivamente ácido de acordo com o manual da EMBRAPA (1999).
3. A análise de micro e macronutrientes apresentou valores de CTC médios, que sob condições ácidas apresentam baixa capacidade de reter cátions formando partículas coloidais que comprovam a agressividade dos solos argilosos da região.
4. A técnica de fluorescência de Raios X por reflexão total apresentou elevadas concentrações para os elementos S (enxofre) e Cl (cloro) na solução de extrato aquoso do solo, o que confere alto poder de corrosividade ao mesmo.

5. As taxas de corrosão para as amostras sem esterilização apresentaram-se como severas e as com esterilização como alta e severa ao mesmo tempo, contudo não apresentando uma corrosividade significativa com relação às outras.
6. A análise microbiológica identificou o gênero de bactérias *Thiobacillus Thiooxidans*, capazes de oxidar S (enxofre) ou compostos de S a sulfato, com simultânea produção de ácido sulfúrico, que funciona como agente corrosivo

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- a) Aplicar a técnica de Espectroscopia de Impedância eletroquímica para a solução do extrato aquoso do solo de forma a permitir a avaliação do efeito dos processos localizados de corrosão na curva de taxa de corrosão;
- b) Estudar a biodeterioração do aço AISI 1020 por *Thiobacillus Thiooxidans*;
- c) Estudar a aplicação de biocidas e a eficiência da bioeletroquímica aplicada a inibição de biofilmes em superfícies de metais;
- d) Estudo aprofundado dos mecanismos e reações envolvidas na corrosão do aço AISI 1020, assim como a utilização a Técnica NMP – número mais provável de bactérias e microorganismos presentes na solução do extrato aquoso do solo que podem agir como cofatores de corrosividade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **1997 Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia, 1997.

ANTT. **Transporte Dutoviário**. Disponível em www.antt.gov.br. Acesso em: 02 set.2013.

ASTM G1 - 90/ 2003 - "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens"l.

ASTM. G-4: Conducting Corrosion Coupon Tests in Field Applications, 1995: v. 03.02: 1998.

ASTM. G-5: Reference Test Method for Making potentiostatic and Potencyodynamic Anodic Polarisation Measurements, 1997. v. 03.02: 1998.

Bergey, D. H. and Holt, J. G. - **Bergey's Manual of Determinative Bacteriology**, Ed. Lippincott Williams & Wilkins, p. 787, 1994.

BOOTH, G. H. Criteria of Soil Agressiveness toward Buried Metals. **British Corrosion Journal**, may 1967.

BOTELER, D. H. Geomagnetic Effects on the Pipe-to-Soil Potentials of a Continental Pipeline. **Advances in Space Research**, v. 26, n. 1, p. 15-20, 2000.

BOUMANS, P., e R. KLOCKENKÄMPER, eds. - Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Proc. of the Second Workshop on TXRF, Dortmund, 26-27 May, 1988. **Spectrochim. Acta**, **44B**: 433, 1989.

BRADFORD, S. **Practical Handbook of Corrosion Control in Soils**. Alberta: CASTI Publications, 2002.

BREWIS, T. **Extracción de metales por oxidación bacteriana**. MINING, Abril 1996;

BUENO, A. H. S. **Avaliação da Suscetibilidade à Corrosão sob Tensão em Contato com o Solo dos Aços da Classe API X46, X60 e X80**. Rio de Janeiro, 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 3ª Ed., Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1974.

DAGBERT, C.; MEYLLHEUCB, J.; BELLON, M. E; FONTAINED, **Electrochimica Acta**, 54, p. 35–40,2008.

DA SILVA, Sabrina Neves. ESTUDO DA CORROSÃO NO SOLO DE AÇOS PARA DUTOS PROTEGIDOS CATODICAMENTE. 2007. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - – Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre.

DAVIS, P.W.; SOLOMON, E.P.; BERG, L.R. **The World of Biology**. Saunders College Publishing, p. 928, 1990.

D.D. Macdonald, E. Sikora, G. Engelhardt, Characterizing electrochemical systems in the frequency domain, *Electrochimica Acta*. 43 (1998) 87–107.

DE JESUS, Sérgio Luís. ESTUDO DOS PROCESSOS DE CORROSÃO DE AÇOS API 5L X70 EM CONTATO COM ALGUNS DOS SOLOS DO BRASIL. 2007. 142f. Tese (Doutorado em Ciências na área de tecnologia nuclear). Universidade de São Paulo, São Paulo.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solos. 2nd ed. Claessen, M. E. C.; Barreto, W. O.; Paula, J. L. de, and Duarte, M. N. Rio de Janeiro, RJ, Brazil: EMBRAPA; 1997. 212pp .

Eric, J.R.; **Eletech Research.**, p. 625, 1998;

E. LOPEZ, A. OSELHA and L. MARTINO, *Corros. Sci.*, 48, 2, 389 (2006).

ESPÍNOLA, F.C.S. (1977). Comparação de métodos da infiltração da água no solo. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria – RS. 77 p. (Tese de mestrado).

FOFANO, S. **Avaliação de Técnicas Eletroquímicas na Monitoração de Corrosão por Sulfetos em Sistema de Água de Resfriamento Industrial.** Curitiba, 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, 1999.

FERREIRA, Alberto Martins. ESTUDO DA CORROSÃO PELO SOLO – AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DE AMOSTRAS DE SOLO DO CONTINENTE ANTÁRTICO E DA REGIÃO SUDESTE DO BRASIL. 2005. 131f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia metalúrgica e de materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ de Janeiro.

FETUSGATO, L. O uso da relação porosidade/teor de cimento na estimativa a resistência à compressão de um solo artificialmente cimentado In: Salão de Iniciação Científica (17, : 2005 : Porto Alegre, RS) Livros de resumos, Porto Alegre: UFRGS, 2005, p.2006, resumo 100.

GENTIL, V., Corrosão, 3 ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científico

Editora, 1996.

GENTIL, V. Corrosão 2ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983.

GIRARD, R. La Prevision de la Corrosivete de Soils. **Corrosion Traitments Protection Finition**, v. 18, n. 2, p. 75-81, 1970.

GOMES, L. P. Diagnóstico de Corrosão e Proteção Catódica em Tubulações Enterradas de Plantas Industriais, Boletim Técnico da IEC – Instalações e Engenharia de Corrosão Ltda, nº, IEC-SPD001-IT-001, 30p. 2001.

GONZALÉZ, J.; BENTOLILA, A. PDVSA Study Suggests Neutral pH Soils not na SCC Contributor. **Corrosion Technology**, v. 83, n. 5, 2000.

GOTLIEB, M.; VIEIRA, R. R. **Corrosividade dos Solos**. São Paulo: Metalurgia (ABM), v. 25, n. 152, jul. 1970.

G. TRABANELLI, F. ZUCCHI and M. ARPAIA, *Chimica Pura Ed. Applicata*, 3, 4, 43 (1972).

HU, R. P.; MANOLATOS, P.; JEROME, M.; MEYER, M.; GALLAND, J. Hydrogen Absorption by Cathodically Protected Underground Steel Piping in Thiosulfate Containing Media. **Corrosion Science**, v. 40, n. 4/5, p. 619-629, 1998.

HUDAK, P. F.; WACHAL, D. J.; HUNTER, B. A. Managing Subsurface Property Hazards: reactive soils and underground storage tanks. **Urban Water**, v. 1. p. 237-241, 1999.

JONES, Denny A. **Principles and prevention of corrosion**. 2a. Ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996;

JUCÁ, J. F. T. Unsaturated Soils, Volume 3, Recife: Balkema, 2004.

KELLY, D.P. and WOOD, A.P. Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 50, p. 511-516, 2000.

KOOPMANN, C., e A. PRANGE - Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea investigations on sample preparation techniques. **Spectrochim. Acta**, **46B**: 1395, 1991.

KOULOMBI, N. *et al.* Study of the effect of AC-interference on the cathodic protection of a gas pipeline, *Anticorrosion Methods and Materials*, 49, nº5 (2002) 335-345.

LEPSCH, I. F. **Formação e Conservação dos Solos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2002.

LEVLIN, E. - Water and waste pipes _ 2001-12-17.

LOVLEY, D. R., and E. J. P. Phillips. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. **Appl. Environ. Microbiol.**, 54, p. 1472–1480, 1988;

L. YANG, *Techniques for corrosion monitoring*, CRC Press, Cambridge - England, 2008.

LIPP, L.; PLETCHERI, D.; **Electrochim. Acta**, 42, p.1091, 1997.

LUI, X.; MAO, X. Electrochemical Polarization and Stress Corrosion Cracking Behaviours of a Pipeline Steel in Dilute Bicarbonate Solution with Chloride Ion. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 33, n. 1, p. 145-150, 1995.

LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002.

MCDONALD, J. A., HOLBROOK, S., ISSIKI, T., WEISS, J., DOE, C. Q. and Mellerick D. M. (1998). Dorsoventral patterning in the drosophila central nervous system: the *vnd* homeobox gene specifies ventral column identity. *Genes Dev.* 12, 3603-3612.

MAGALHÃES, F.C.; BAPTISTA, W.; PENNA, M.O., Critérios de avaliação da corrosividade de solos por bactérias redutoras de sulfato, In: 6^o Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Salvador-Brasil, 2002.

MEURERE E. J. Fundamentos de Química do Solo, UFRGS, Porto Alegre, 2000. 174p.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J.O. Xenobióticos do solo. Microbiologia e Bioquímica do Solo. Cap. 6. p.263-311, 2006.

NACE. **Nace Basic Corrosion Course**. 5th printing. Houston, 1974.

NACE Standard RP0169 - 2002, Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems, (Houston, TX: NACE, 2002).

Nascimento Filho, V. F.; Pobleto, V. H.; Parreira, P. S.; Matsumoto, E.; Simabuco, S. M.; Espinoza, E. P.; Navarro, A. A. Limits of detection of a total reflection X-ray fluorescence system with double reflection module. *Biological Trace Element Research*, Totowa, New Jersey/USA, 71-2, 1999, p. 423–430

NOBREGA, C.A.; CHANG, H. K. Avaliação Preliminar da Corrosividade de Solo com o Emprego de Resistividade Elétrica em uma Planta Industrial Utilizada para Armazenamento de Derivados de Petróleo, São Paulo, UNESP, *Geociências*, v, 22, N, Especial, 2003, p, 83-93.

N. De Belie, J. Monteny, A. Beeldens, E. Vincke, D. Van Gemert, W. Vestraete,

Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulphuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes, **Cement and Concrete Research**, 34, 2223–2236, 2004;

NOGUEIRA, P. M. Estudo da viabilidade da utilização de filmes de carbono tipo diamante como camada de revestimento interno. Boletim técnico da Petrobrás, v. 2, n. 45, 2002.

OGUZIE, E. E.; AGOCHUKWU, I. B.; ONUCHUKWU, A. I. Monitoring the Corrosion Susceptibility of Mild Steel in Varied Soil Textures by Corrosion Product Count Technique, *Materials Chemistry and Physics* 84 (2004) 1-6.

OSELLA, A.; FAVETTO, A. Effects of Soil Resistivity on Currents Induced on Pipelines, *Journal of Applied Geophysics* 44 (2000) 303-312.

OTENIO, M. H.; SILVA, M. T. L.; MARQUES, M. L. O.; ROSEIRO, J. C.; BIDOIA, E. D. Benzene, Toluene and Xylene biodegradation by *Pseudomonas putida* CCM1 852. *Brazilian Journal of Microbiology*. n. 36, p. 258-261, 2005.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra a Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas, 1 ed, São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993, v. 2, 356p.

PARKINS, R. N.; BLANCHARD JR, W. K.; DELANTY, B. S. Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact with Solutions of Near Neutral pH. **Corrosion**, v. 50, n. 5, p. 394-408, may 1994.

PONCIANO, J. A. C., “Adequação de espessura de parede projetada em função de processos de corrosão externa e interna em gasodutos”, In: Rio Oil Gas Expo and Conference 2004, Rio de Janeiro.

PIRJOLA, R.; VILJANEM, A.; PULKKINEN, A; AMM, O. Space Weather Risk in Power Systems and Pipelines. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 25, n. 4, p. 333-337, 2000.

Prange, A. Total reflection X-ray spectrometry: method and applications. *Spectrochem. Acta*, 44B, 1989, p. 437-452.

RAMASWAMY, S. D.: ROY, S. K. The importance of evaluating subsoil corrosion and its effects on buried structures. Symposium on Recent Development in the Analysis of Soil Behaviour and their Application to Geotechnical Structures, Australia. P. 325-334, 1975.

RAINHA, V. L. e FONSECA, I. T. E.; **Corrosion Science**, Vol. 39, Nº. 4, pp. 807-813, 1997;

ROBERGE, P. R. Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1999.

RODRIGUES, Luciana Machado. ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO PARA DUTOS API 5L X56 EM SOLOS DO RS. 2006. 97f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre.

SAND, W.; GEHRKE, T. Microbially influenced corrosion of steel in Aqueous Environments. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v.2, n.2-4, 2003.

SEDRIKS, A. J. Advanced materials in marine environments. *Materials Performance*, v. 3, n. 2, p. 56-63. 2004.

SILVA, R. P. C. Ação do Biocida THPS sobre micro-organismos associados à corrosão de aço carbono em água de produção. 2009. 104p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SOUZA, S.A. de, Composição química dos aços. 1 Ed. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2001.

STARKEY, R. L; WIGHT, K. M. Anaerobic Corrosion of Iron in Soil. In: INVERSION, W. P. Tests in Soils, cap. 21. **Handbook of Corrosion Testing and Evaluation**. New York: ed. W. H. Ailor, John Wiley and Sons, 1971

TABBAGH, A.; DABAS, M.; HESSE, A.; PANISSOD, C. Soil Resistivity: a non-invasive tool to map soil structure horizonation. **Geoderma**, v. 97, p. 393-404, 2000.

TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., ARPAIA, M., 1972, "Methods of Determination of Soil Corrosiveness With Respect to Metallic Structures", *Chinica Pura ed Applicata*, v. III, n. 4, pp. 43-59.

UHLIG, H. H. **The Corrosion Handbook**. Editora John Wiley & Sons. New York, 1948.

VIDELA, H.A. Biocorrosão, Biofouling e Bioteroração de materiais. 1ª ed., Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2003.148 p.

WARSCHEID, T.H.; BRAAMS, J. Biodeterioration of stone: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.46, p.343-368, 2000.

W. P. Iverson, **Adv. App. Microbial**. 32, 1,1987;

