

#### TAREFA 4

A Tarefa 4 envolve dados das experiências CA-1 e CA-2. A proposta da tarefa está na seção final do presente texto. Antes dela, apresentamos duas seções de contextualização. Para os fundamentos de cada experiência, por favor consultem as apostilas, roteiros e aulas online gravadas.

### 1. CONTEXTUALIZAÇÃO DA EXPERIÊNCIA CA-1 – CORROSÃO DE ARMADURA DE CONCRETO

A armadura de concreto é feita com barras de um aço-carbono comum, que sofre corrosão quando exposto ao ar. Quando dentro do concreto, porém, ele fica passivado, devido ao pH elevado do concreto. Entretanto, se o pH diminuir ou houver a presença de íons (em especial o íon  $\text{Cl}^-$ ) que rompem a camada passivadora, o aço poderá sofrer corrosão, o que poderá ser identificado pelo potencial de corrosão medido. Como exposto na apostila e no roteiro de laboratório, o estado de corrosão para este material neste tipo de meio corresponde a um potencial de corrosão menor do que aquele observado quando o aço está passivado.

A primeira parte da experiência simula estas duas condições que podem provocar a despassivação do aço: a diminuição do pH e a presença de íons cloro. Pregos de aço-carbono comum são colocados em quatro soluções, e mede-se o potencial de corrosão. As soluções são mostradas no Quadro 1. O eletrodo de referência utilizado é de Ag/AgCl saturado. A Figura 1 apresenta o arranjo experimental.

Quadro 1 – Soluções utilizadas nas experiências dos pregos

solução	pH aproximado	NaCl (mol/litro)
A	8	0
B	8	3
C	12	0
D	12	3

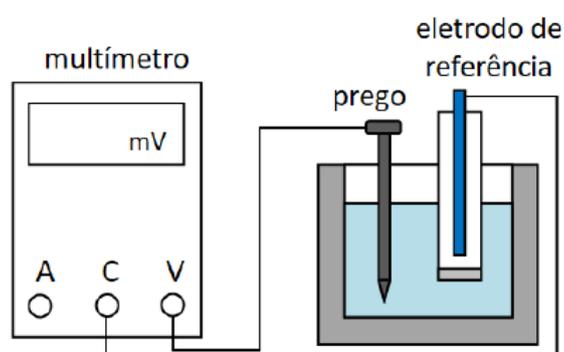


Figura 1 – Arranjo experimental para a medição do potencial de corrosão de aço em soluções aquosas

A Figura 2 apresenta um conjunto de resultados de inúmeros grupos de alunos de 2019 para as soluções B e D. Ambas contêm NaCl. Observa-se que a diminuição do pH de 12 para 8 parece diminuir o potencial, como previsto, mas o efeito é pequeno em comparação à dispersão dos resultados. Na Figura 3 incluímos as médias e os desvios-padrão dos dois conjuntos de

resultados. Realmente, o valor médio do potencial decresce com a diminuição do pH, mas a queda é da mesma ordem de grandeza dos desvios-padrão. Precisaríamos de ferramentas estatísticas para afirmar algo mais sobre a probabilidade de este efeito estar realmente sendo observado.

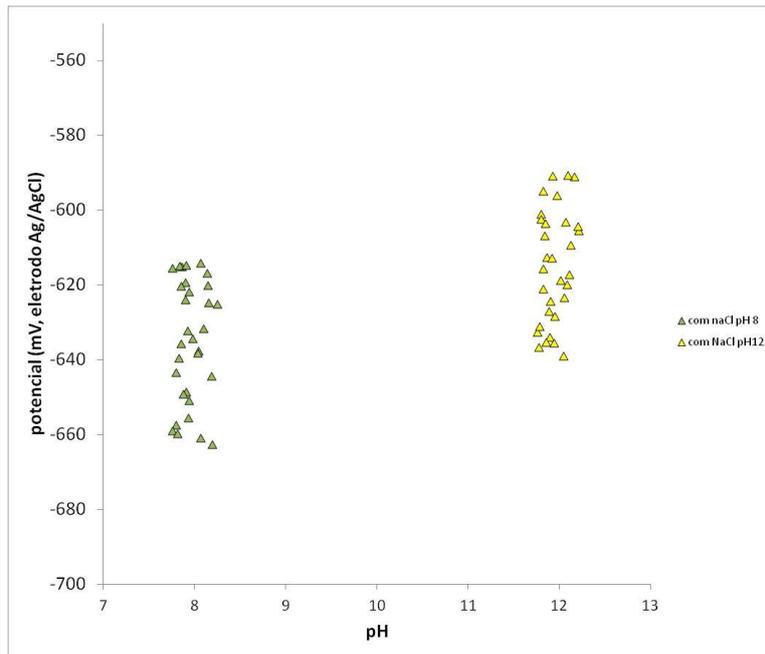


Figura 2 – Efeito do pH para duas soluções contendo NaCl (soluções B e D)

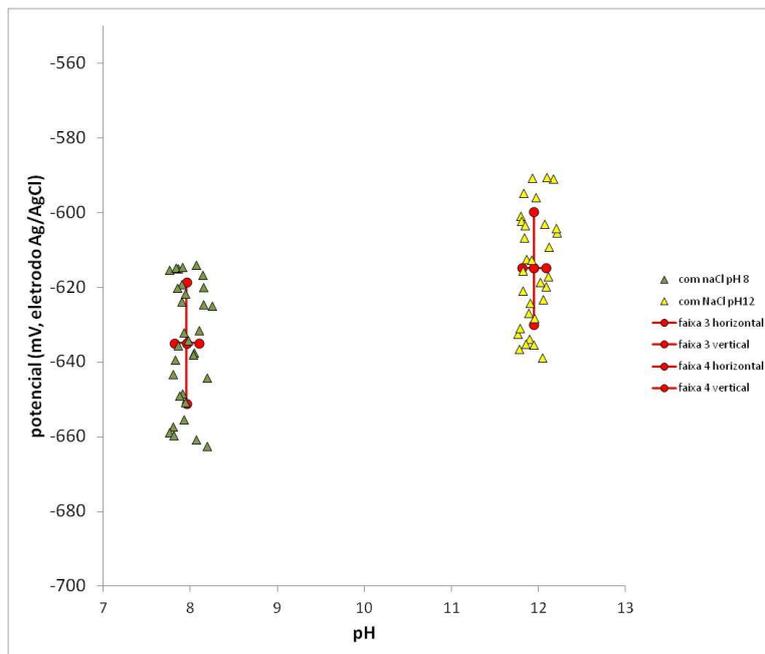


Figura 3 – Efeito do pH para duas soluções contendo NaCl (soluções B e D). Acrescentaram-se as médias e os desvios-padrão.

Na Figura 4 apresentamos os resultados para as quatro soluções. Na Figura 5, acrescentamos novamente os desvios-padrão e também duas retas auxiliares que nos ajudam a comparar os

efeitos. Percebem-se agora dois efeitos muito fortes: a) diminuição do potencial com a presença de NaCl, e b) diminuição do potencial com a diminuição do pH quando não há NaCl.

As flechas azuis da Figura 5 assinalam as grandes modificações do potencial em relação ao estado passivado. Fazendo um paralelo, uma delas mostraria o efeito da decarbonatação em uma estrutura de concreto (por exemplo, devido à exposição ao CO<sub>2</sub> da atmosfera por um longo tempo, em um prédio antigo). Outra mostraria o efeito da penetração de NaCl no concreto. E a terceira flecha mostraria o efeito combinado destas duas condições.

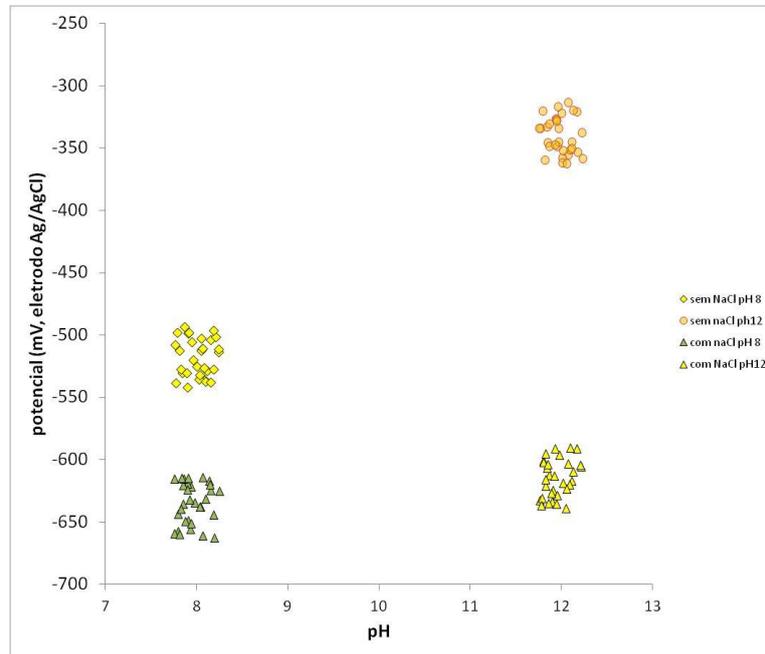


Figura 4 – Efeito do pH para as quatro soluções.

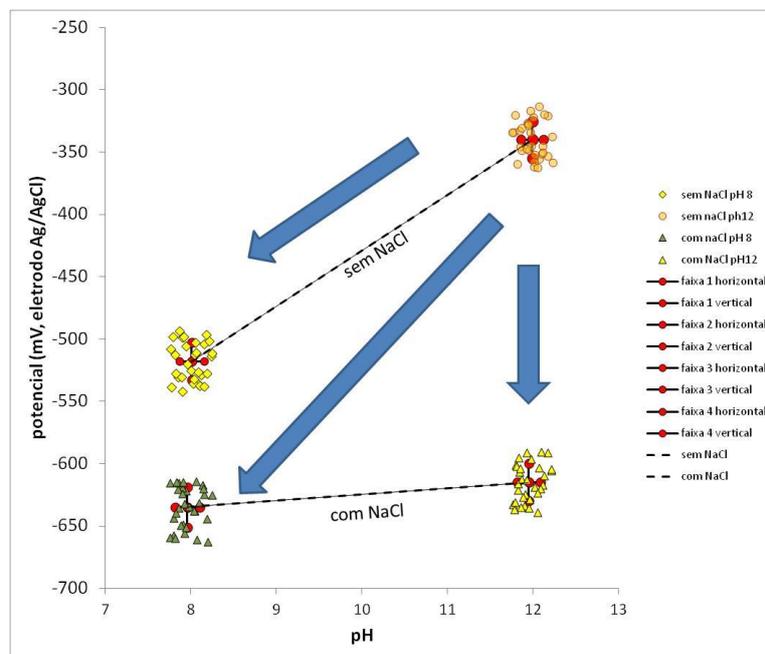


Figura 5 - Efeito do pH para as quatro soluções. Acrescentaram-se as médias e os desvios-padrão.

Evidentemente, os mesmos efeitos poderiam ser visualizados se tivéssemos escolhido a presença de NaCl como variável no eixo x, em vez do pH. Um exemplo simplificado, apenas com os valores médios dos potenciais, é mostrado na Figura 6.

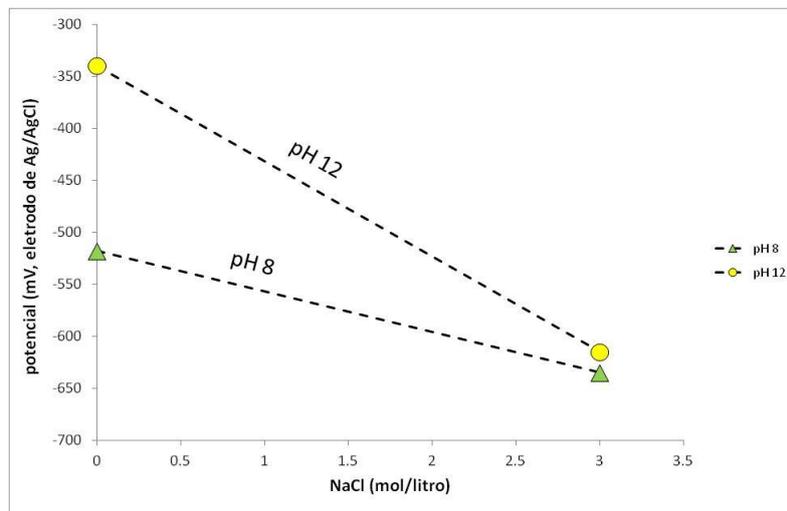


Figura 6 – Efeito da presença de NaCl para as quatro soluções (valores médios dos potenciais)

A segunda parte da experiência consiste na medida do potencial de corrosão de aço realmente inserido em concreto. Como os concretos são porosos, eles absorvem umidade da atmosfera e a situação se assemelha à dos experimentos da primeira parte, com água em um béquer.

A Figura 7 mostra o arranjo experimental. O eletrodo de referência, desta vez, é de cobre/sulfato de cobre. Os blocos de concreto, antes da medida, eram mantidos parcialmente imersos em água com ou sem NaCl, como ilustrado na Figura 8.

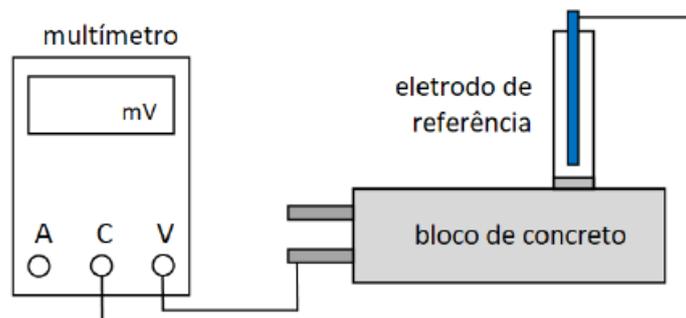


Figura 7 – Arranjo experimental da medida do potencial de corrosão da armadura de concreto

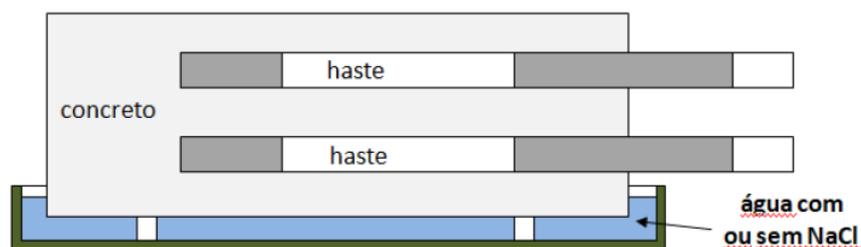


Figura 8 – Imersão parcial dos blocos de concreto

Para ensaios feitos nestas condições, a American Society for Testing Materials apresenta uma norma que indica as probabilidades de a armadura estar ou não em estado despassivado, com base nos valores de potencial obtidos. O Quadro 2 apresenta estas faixas.

Quadro 2 – Faixas de probabilidades de corrosão segundo a norma ASTM C876-2009

<b>ASTM C876-2009:</b>	
potencial	probabilidade
$\geq -0,20V_{CSC}$	probabilidade > 90% de não estar ocorrendo corrosão
entre $-0,20$ e $-0,35 V_{CSC}$	nada se pode afirmar
$\leq -0,35 V_{CSC}$	probabilidade > 90% de estar ocorrendo corrosão

CSC: eletrodo cobre/sulfato de cobre

A Figura 9 apresenta um conjunto de resultados obtidos por equipes de alunos em 2018, para blocos imersos em água com ou sem NaCl. Os dados incluem medidas com diferentes hastes (as mais próximas e as mais distantes do eletrodo de referência), em diferentes posições da superfície, e com dois diferentes tipos de concreto (nesta Tarefa, não iremos avaliar o efeito destas variáveis). A figura indica ainda, para comparação, os dois valores-limite da norma ASTM:  $-0,20V$  e  $-0,35V$ . Observa-se que, para o estado dos blocos de concreto em 2018, as peças imersas em água ficaram na faixa superior da norma, ou seja, probabilidade superior a 90% de as armaduras não estarem sofrendo corrosão. As peças imersas em água com NaCl, por sua vez, estão em potenciais substancialmente mais baixos, mas nem todos os resultados ficaram abaixo do limite inferior.

Em 2019, utilizamos os mesmos blocos. Entretanto, os potenciais medidos foram sensivelmente mais baixos do que em 2018, principalmente para os blocos imersos em água sem NaCl. A diferenciação entre os dois conjuntos ficou muito menos clara. Claramente, os blocos sofreram carbonatação ao longo do ano. Para 2020, preparamos novos blocos, mas fizemos poucas medições, devido à paralisação das atividades presenciais.

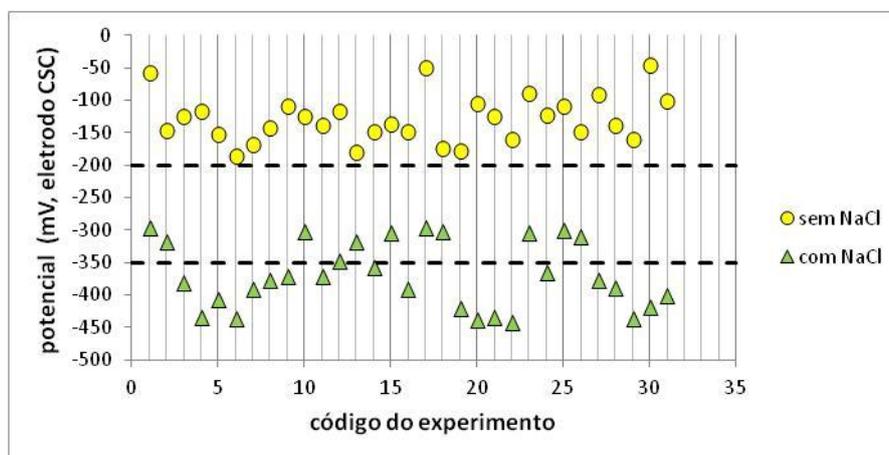


Figura 9 – Resultados de ensaios de corrosão em armaduras realizados em 2018

## 2. CONTEXTUALIZAÇÃO DA EXPERIÊNCIA CA-2 – POTENCIAL REDOX DE SOLOS ÚMIDOS

A experiência CA-2 tem duas partes: a) medidas de potencial redox e pH de dois diferentes solos úmidos, e b) medida do potencial redox de diferentes soluções contendo ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio. Nesta tarefa, abordaremos apenas o potencial redox e o pH das amostras de solo.

O arranjo experimental utilizado é mostrado na Figura 10. A amostra de solo úmido é colocada em um recipiente cilíndrico que conta com um tubo central perfurado, revestido com uma tela, apoiado em uma base no fundo do recipiente. O solo é contido pela tela, de forma que a região interna do tubo fica apenas com a água que está em contacto com o solo, e que tem o mesmo pH e potencial redox da água em contacto direto com o solo. Assim, é possível medir estes valores sem a necessidade de introduzir mecanicamente os eletrodos no solo.

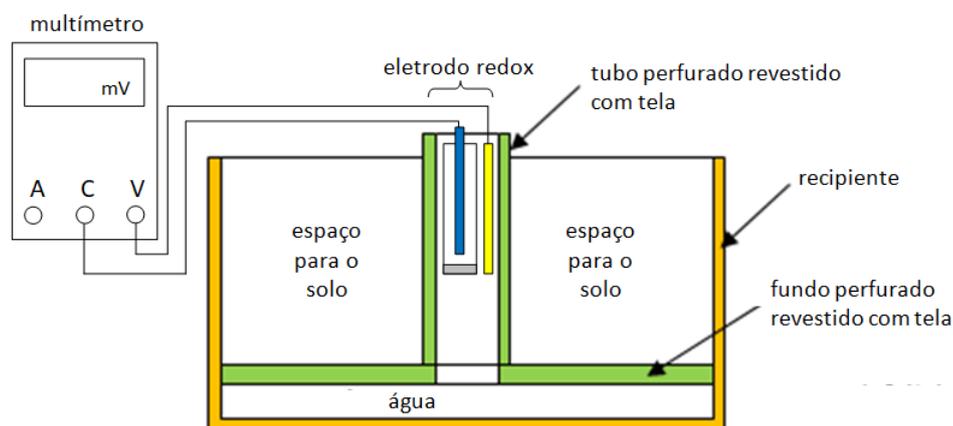


Figura 10 – Arranjo experimental para medição do potencial redox de solos

O experimento consiste simplesmente na obtenção destes valores. Os resultados obtidos são então utilizados para se discutir o que aconteceria se algum contaminante fosse despejado neste solo. Para a discussão, iremos considerar que a quantidade deste contaminante é insuficiente para modificar o potencial redox e o pH do solo. A questão que se coloca é: qual a forma predominante que será assumida pelo contaminante neste solo, caso seja atingido o equilíbrio termodinâmico: a) forma metálica?, b) um íon dissolvido na água?, c) um óxido?, d) um hidróxido? Para responder, é consultado o diagrama de Pourbaix da contaminação hipotética.

Se a contaminação for, por exemplo, de cobre, utilizaríamos o diagrama de Pourbaix mostrado na Figura 11. A figura apresenta também um conjunto de resultados de pH e potencial redox para um dado solo, obtido por diferentes grupos de alunos.

Neste solo, o que aconteceria com uma contaminação de cobre que tivesse sido despejada com cobre na forma de  $\text{Cu}^{2+}$ ? O cobre permaneceria integralmente nesta forma? Os íons desapareceriam completamente? Se sobrassem alguns, qual seria, aproximadamente, sua concentração máxima?

A mesma pergunta poderia ser feita para outras contaminações.

Esta informação é importante, pois direciona o tipo de atitude a ser tomada. Se a contaminação permanecer essencialmente em forma iônica, esta estará solubilizada na água e será espalhada pelo solo, podendo, por exemplo, atingir leitos de água subterrânea, rios ou lagos. Se estiver em forma sólida, terá menor mobilidade e poderá ser removida com maior facilidade.

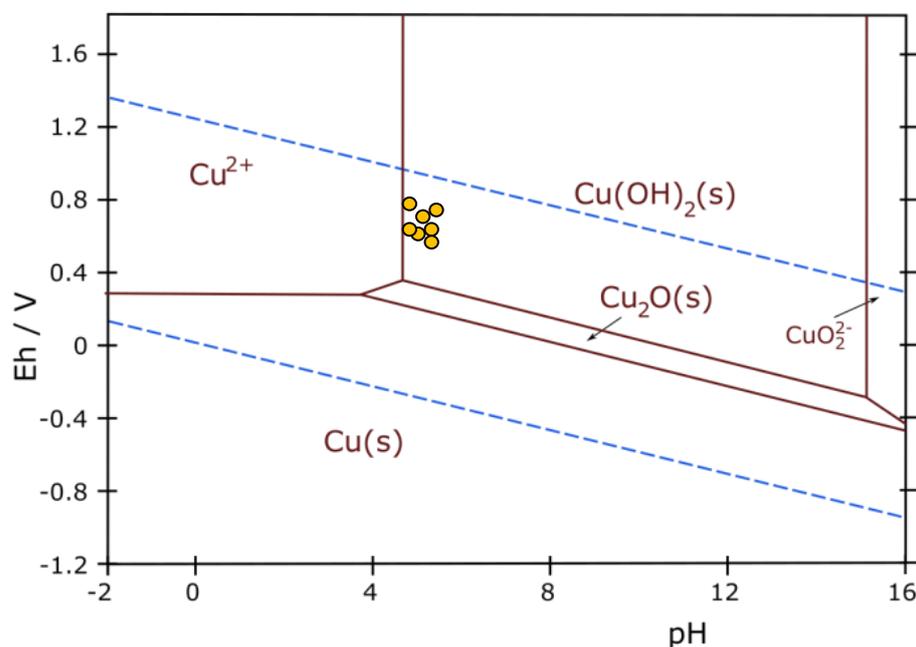


Figura 11 – Diagrama de Pourbaix para o cobre. Não são mencionadas as atividades assumidas para os dois íons. Para termos números, vamos supor que ambas sejam  $10^{-6}$ .

### 3. A TAREFA

Cada grupo receberá os seguintes conjuntos de dados experimentais:

- a) Potenciais de corrosão e pH para pregos nas quatro soluções descritas no Quadro 1.
- b) Potenciais de corrosão para blocos de concreto em contacto com água contendo ou não NaCl (dados de 2018 e de 2019)
- c) Potenciais redox e pH de solos

Serão disponibilizados também diagramas de Pourbaix para cobre, chumbo, urânio, cádmio e mercúrio.

Os alunos deverão analisar os resultados seguindo, por exemplo, os caminhos representados pelas Figuras 5, 6, 9 e 11, eventualmente calculando médias e desvios-padrão, etc. O texto pode ser bem curto e conciso.

Os grupos e dados estarão disponíveis no Moodle.