

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
HELLEN CRISTIANE NUNES DOMINGUES

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO CARBONO, EM
MEIO DE BICARBONATO DE SÓDIO E GÁS CARBÔNICO, UTILIZANDO A
TÉCNICA DO RUÍDO ELETROQUÍMICO**

CURITIBA

2010

HELLEN CRISTIANE NUNES DOMINGUES

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO CARBONO, EM
MEIO DE BICARBONATO DE SÓDIO E GÁS CARBÔNICO, UTILIZANDO A
TÉCNICA DO RUÍDO ELETROQUÍMICO**

Dissertação apresentada como requisito para obter o título de mestre em Engenharia Mecânica do curso de mestrado em Engenharia Mecânica da UFPR, na área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2010

TERMO DE APROVAÇÃO

HELLEN CRISTIANE NUNES DOMINGUES

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO
CARBONO, EM MEIO DE BICARBONATO DE SÓDIO E GÁS CARBÔNICO,
UTILIZANDO A TÉCNICA DO RUÍDO ELETROQUÍMICO

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:

Prof. Ph. D. César Vitório Franco
UFSC

Prof. Dr. Alysson Nunes Diógenes
UFPR

Prof. Dr. Cláudia Eliana Marino Zarbin
UFPR

Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
UFPR/PG-MEC
Presidente

Curitiba, 28 de Agosto de 2010.

RESUMO

Atualmente, os novos campos de produção de petróleo descobertos encontram-se na chamada camada do pré-sal e possuem uma concentração de CO_2 de 3-4 vezes maior que os campos maduros e fora do pré-sal. O CO_2 , em contato com a água produzida, forma o ácido carboxílico, composto extremamente corrosivo. A corrosão por CO_2 é um dos tipos de ataques mais encontrados na produção de óleo e gás e a maior parte das falhas em campos petrolíferos resulta da corrosão por CO_2 do aço carbono e de aços de baixa liga devida a baixa capacidade de resistência desses aços a esse tipo de ataque. Em virtude desse cenário, faz-se necessário o entendimento, predição e controle da corrosão por CO_2 para o projeto, operação e segurança dos campos petrolíferos.

O mecanismo da corrosão por CO_2 é uma função de diversos fatores como a química da água, a velocidade do fluido, o conteúdo de CO_2 e a temperatura. Embora tenha se passado muitos anos de pesquisa, o entendimento da corrosão por CO_2 continua incompleto, principalmente no que se refere a técnicas de monitoramento de corrosão em sistemas submetidos a fluxo.

Mediante os desafios apresentados referentes ao estudo da corrosão por CO_2 , este trabalho visou o estudo de uma técnica de monitoramento de corrosão ocasionada pela presença de CO_2 em sistemas submetidos a fluxos. O comportamento eletroquímico do sistema aço carbono/ CO_2 foi avaliado através das técnicas eletroquímicas convencionais de resistência a polarização linear e extrapolação da reta de Tafel, e pela técnica do ruído eletroquímico em uma célula de fluxo. Para tanto, utilizou-se solução de bicarbonato de sódio 0,5 M e eletrodos de aço carbono AISI 1020, em 5 cenários diferentes: sistema estático, sistema com vazão de 3,3 mL/s, vazão de 4,8 mL/s, 6,2 mL/s e 7,8 mL/s.

Os resultados obtidos utilizando as técnicas de RPL, extrapolação de Tafel e Ruído Eletroquímico mostraram que a variação da taxa de corrosão com a vazão do eletrólito segue uma mesma tendência independentemente do método utilizado. Entretanto, os valores obtidos para a taxa de corrosão pela técnica de ruído eletroquímico se mostram mais elevados. Isto pode ser explicado pelo fato das medições nesse último sistema terem sido feitas fora do seu equilíbrio.

Palavras-Chave: *Corrosão por CO_2 . Célula de fluxo. Ruído Eletroquímico.*

ABSTRACT

New fields of oil production are currently found at the so-called pre-salt layer and have a CO₂ concentration of 3-4 times larger than the mature fields out of the pre-salt. The CO₂ in contact with the water produced, form the carboxylic acid, a compound extremely corrosive. The corrosion by CO₂ is one of the types of attacks most commonly found in the production of oil and gas. Most of the failures in the oil fields results from the CO₂ corrosion of carbon steel and low alloy steels due to low resistance of these steels in this type of attack. Considering this scenario, it is necessary to understand, predict and control the corrosion by CO₂ to the design, operation and security of oil fields.

The mechanism of CO₂ corrosion is a function of several factors like water chemistry, fluid velocity, content of CO₂ and temperature. Although it has been many years of research, the understanding of CO₂ corrosion continues incomplete especially the techniques for monitoring corrosion in flow systems.

Through the challenges presented above, the purpose of this work was the study and development of a technique for corrosion monitoring caused by the presence of CO₂ in flow systems. The electrochemical behavior of steel carbon/CO₂ system was evaluated by conventional electrochemical techniques like linear polarization resistance, Tafel extrapolation, and the electrochemical noise technique in a flow cell. So, a solution of 0.5 M sodium bicarbonate was used together with carbon steel electrodes in five different scenarios: static system, and four flow systems (flow rates: 3.3 mL/s, 4.8 mL/s, 6,2 mL/s and 7.8 mL/s).

The results obtained using the techniques of LPR, Tafel extrapolation and Electrochemical Noise showed that the variation of corrosion rate with the flow follows the same trend regardless of the method used. However, the values obtained for the corrosion rate by electrochemical noise technique are more elevated. This can be explained by the fact that the electrochemical noise measurements were made outside the system balance.

Keywords: *CO₂ corrosion. Flux Cell. Electrochemical Noise*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Desenho 1- <i>Ilustração do ataque tipo mesa. A) taxa de escoamento alta. B) O ferro dissolve-se como produto de corrosão. C) Ocorre à quebra do filme de corrosão e mais ferro dissocia-se continuamente. (FOSBOL, 2007).</i>	32
Desenho 2- <i>Célula de fluxo em corte.</i>	120
Esquema 1- <i>Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetivas e não protetivas</i>	42
Fotografia 1- <i>pHmetro e oxímetro utilizados no experimento.</i>	119
Fotografia 2- <i>Célula de Fluxo de três eletrodos utilizada nos experimentos.</i>	120
Fotografia 3- <i>Bomba peristáltica utilizada nos testes.</i>	121
Fotografia 4- <i>VoltaLab PGZ100 utilizado nos testes.</i>	122
Fotografia 5- <i>Aparato Experimental montado para a realização das medidas eletroquímicas.</i>	123
Fotografia 6- <i>Configuração da Célula de Fluxo para as medidas de Ruído Eletroquímico.</i>	124
Fotografia 7- <i>Potenciostato da Gamry Instruments utilizado na realização dos testes de ruído eletroquímico.</i>	125
Fotografia 8- <i>Aparato experimental montado para a aquisição dos dados de ruído eletroquímico.</i>	126
Fotografia 9- <i>Esquema do recipiente utilizado para as medidas efetuadas nos sistemas com fluxo.</i>	184
Gráfico 1- <i>Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5%HNO_3. Curva 1: corpo de prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5h; Curva 2: idem, por 170h; Curva 3: corpo de prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas (WOLYNEC, 2003).</i>	50
Gráfico 2- <i>Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio (WOLYNEC, 2003).</i>	50

Gráfico 3- Curva de Polarização (b) obtida num potenciostato para um caso de corrosão simples (a) (WOLYNEC, 2003).	52
Gráfico 4- Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_e =potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).	55
Gráfico 5- Ilustração esquemática da corrosão de um metal (Me) cujas reações são controladas pela polarização de ativação na região de Tafel. E_{corr} = potencial de corrosão; i_{corr} = densidade de corrente de corrosão; E_{Me} = potencial de equilíbrio do eletrodo Me/Me ²⁺ ; E_H = potencial de equilíbrio do eletrodo H ⁺ /H ₂ . (WOLYNEC, 2003).	57
Gráfico 6- Representação da Equação de Wagner-Traud num gráfico de E vs. log/ Δi /.....	59
Gráfico 7- Corrosão generalizada (BULLARD et al, 2002).	96
Gráfico 8- Iniciação e propagação dos pites (BULLARD et al, 2002).	97
Gráfico 9- Acompanhamento da variação da [O ₂] da solução de 0,5 M de NaHCO ₃ para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.	128
Gráfico 10- Acompanhamento da variação de pH da solução de 0,5 M de NaHCO ₃ para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.	128
Gráfico 11- Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO ₃ utilizando-se o aparelho VoltaLab.	130
Gráfico 12- Curvas de Cronoamperometria obtidas antes da polarização para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO ₃	131
Gráfico 13- Curvas de Polarização obtidas com velocidade de varredura de 0,1 mV/s para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO ₃	131
Gráfico 14- Curvas de Polarização Anódicas obtidas com velocidade de varredura de 1 mV/s para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO ₃	132
Gráfico 15- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab para o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO ₃ . Dados da medida 1.	133
Gráfico 16- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab para o sistema estático com 0,5 M de NaHCO ₃ . Dados da medida 2.	133

Gráfico 17- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab para o sistema estático com 0,5 M de NaHCO ₃ . Dados da medida 3.	134
Gráfico 18- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab para o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO ₃ . Medida 1.....	135
Gráfico 19- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab para o sistema estático com 0,5 M de NaHCO ₃ . Medida 2.	136
Gráfico 20- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do Software VoltaLab para o sistema estático com 0,5 M de NaHCO ₃ . Medida 3.	136
Gráfico 21- Curva de Calibração da Bomba Peristáltica utilizada para as medidas com o sistema em fluxo.....	138
Gráfico 22- Acompanhamento da variação da [O ₂] da solução de 0,5 M de NaHCO ₃ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 3,3 mL/s	140
Gráfico 23- Acompanhamento da variação de pH da solução de 0,5 M de NaHCO ₃ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 3,3mL/s.	140
Gráfico 24- Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 3,3mL/s.....	141
Gráfico 25- Curvas de Cronoamperometria obtida antes da polarização para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 3,3 mL/s.	142
Gráfico 26- Curvas de Polarização obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 3,3 mL/s e velocidade de varredura de 0,1 mV/s.....	142
Gráfico 27- Curvas de Polarização Anódicas obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 3,3 mL/s com velocidade de varredura de 1 mV/s.	143
Gráfico 28- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 3,3 mL/s. Medida 1.	144

Gráfico 29- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 3,3 mL/s. Medida 2.	144
Gráfico 30- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 3,3 mL/s. Medida 3.	145
Gráfico 31- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 3,3mL/s. Medida 1.	146
Gráfico 32- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 3,3mL/s. Medida 2.	147
Gráfico 33- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 3,3mL/s. Medida 3.	147
Gráfico 34- Acompanhamento da desaeração da solução de 0,5 M de NaHCO ₃ com CO ₂ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 4,8 mL/s.....	149
Gráfico 35- Acompanhamento da variação de pH da solução de 0,5 M de NaHCO ₃ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 4,8 mL/s.	150
Gráfico 36- Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 4,8 mL/s.....	151
Gráfico 37- Curvas de Cronoamperometria obtidas antes da polarização para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com fluxo de 4,8mL/s.	151
Gráfico 38- Curvas de Polarização obtidas para as 3 medidas efetuada para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 4,8 mL/s e velocidade de varredura de 0,1 mV/s.	152
Gráfico 39- Curvas de Polarização Anódicas obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 4,8mL/s e velocidade de varredura de 1 mV/s..	153
Gráfico 40- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 4,8 mL/s. Medida 1.	154

Gráfico 41- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 4,8 mL/s. Medida 2.	154
Gráfico 42- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software Voltalab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 4,8 mL/s. Medida 3.	155
Gráfico 43- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 4,8 mL/s. Medida 1.	156
Gráfico 44- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 4,8 mL/s. Medida 2.	157
Gráfico 45- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 4,8 mL/s. Medida 3.	157
Gráfico 46- Acompanhamento da desaeração da solução 0,5 M de NaHCO ₃ com CO ₂ para as 3 medidas efetuadas com vazão de 6,2 mL/s.	159
Gráfico 47- Acompanhamento da variação de pH da solução 0,5 M de NaHCO ₃ para as 3 medidas efetuadas com vazão de 6,2 mL/s.	160
Gráfico 48- Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 6,2 mL/s.	161
Gráfico 49- Curvas de Cronoamperometria obtidas antes da polarização para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 6,2 mL/s.	162
Gráfico 50- Curvas de Polarização obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 6,2 mL/s e velocidade de varredura de 0,1 mV/s.	162
Gráfico 51- Curvas de Polarização Anódicas obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com fluxo de 6,2 mL/s e velocidade de varredura de 1 mV/s. ...	163
Gráfico 52- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 6,2 mL/s. Medida 1.	164

Gráfico 53- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 6,2 mL/s. Medida 2.	164
Gráfico 54- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 6,2 mL/s. Medida 3.	165
Gráfico 55- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 6,2 mL/s. Medida 1.	166
Gráfico 56- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 6,2 mL/s. Medida 2.	167
Gráfico 57- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 6,2 mL/s. Medida 3.	167
Gráfico 58- Acompanhamento da desaeração da solução de 0,5 M de NaHCO ₃ com CO ₂ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 7,8 mL/s.....	169
Gráfico 59- Acompanhamento da variação de pH da solução de 0,5 M de NaHCO ₃ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 7,8 mL/s.	170
Gráfico 60- Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 7,8 mL/s.....	171
Gráfico 61- Curvas de Cronoamperometria obtidas antes da polarização para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 7,8 mL/s.....	171
Gráfico 62- Curvas de Polarização obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 7,8 mL/s e velocidade de varredura de 0,1 mV/s.....	172
Gráfico 63- Curvas de Polarização Anódicas obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com fluxo de 7,8 mL/s e velocidade de varredura de 1 mV/s...	173
Gráfico 64- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 7,8 mL/s. Medida 1.	174

Gráfico 65- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 7,8 mL/s. Medida 2.	174
Gráfico 66- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 7,8 mL/s. Medida 3.	175
Gráfico 67- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 7,8 mL/s. Medida 1.	176
Gráfico 68- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 7,8 mL/s. Medida 2.	177
Gráfico 69- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO ₃ com vazão de 7,8 mL/s. Medida 3.	177
Gráfico 70- Taxas de corrosão obtidas pelos método da Extrapolação da reta de Tafel e por RPL para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃	180
Gráfico 71- Correntes de corrosão obtidas pelo método da Extrapolação da reta de Tafel e por RPL para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃	181
Gráfico 72- Resistências a polarização linear obtidas pelo método da Extrapolação da reta de Tafel e por RPL para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃	182
Gráfico 73- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ estático (sem fluxo).....	183
Gráfico 74- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ na vazão de 3,3 mL/s para o primeiro experimento.....	185
Gráfico 75- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ na vazão de 3,3 mL/s para o experimento realizado após a seqüência de 8 horas de experimentos.....	185
Gráfico 76- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ na vazão de 3,3 mL/s para o experimento em “duplicata”.....	186
Gráfico 77- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO ₃ na vazão de 4,8 mL/s para o primeiro experimento.....	187

Gráfico 78- <i>Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 4,8 mL/s para o experimento em “duplicata”</i>	187
Gráfico 79- <i>Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 6,2 mL/s.</i>	188
Gráfico 80- <i>Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 7,8 mL/s.</i>	189
Gráfico 81- <i>Comparação entre as medidas com fluxo e sem fluxo</i>	190
Gráfico 82- <i>Comparação entre as medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ para a vazão de 3,3 mL/s</i>	191
Gráfico 83- <i>Comparação entre os dois experimentos realizados para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 4,8 mL/s</i>	192
Gráfico 84- <i>Resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ estático (sem fluxo)</i>	193
Gráfico 85- <i>Resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 3,3 mL/s para os 3 experimentos realizados.</i>	194
Gráfico 86- <i>Resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 4,8 mL/s para os 2 experimentos realizados.</i>	194
Gráfico 87- <i>Resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 6,2 mL/s</i>	195
Gráfico 88- <i>Resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 7,8 mL/s</i>	195
Gráfico 89- <i>Freqüência de eventos x resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ para todos os experimentos efetuados.</i>	197
Gráfico 90- <i>Gráfico da freqüência de eventos x resistência ao ruído para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 3,3 mL/s</i>	198
Gráfico 91- <i>Comparação das resistências obtidas pelos métodos da Extrapolação da reta de Tafel, RPL e por Ruído Eletroquímico para o sistema 0,5 M de NaHCO₃.</i>	199
Gráfico 92- <i>Comparação das densidades de corrente de corrosão obtidas pelos métodos da Extrapolação da reta de Tafel, RPL e por Ruído Eletroquímico para o sistema 0,5 M de NaHCO₃.</i>	200

Gráfico 93- *Comparação das taxas de corrosão obtidas pelos métodos da Extrapolação da reta de Tafel, RPL e por Ruído Eletroquímico para o sistema 0,5 M de NaHCO₃. 201*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- <i>Valores de pH, Concentrações e potenciais de passividade para as soluções (VIDEM; KOREN, 1993).</i>	65
Tabela 2- <i>Acompanhamento do Borbulhamento de CO₂ na solução de 0,5 M de NaHCO₃ para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.</i>	128
Tabela 3- <i>Resultados do programa VoltaMaster4 do software VoltaLab para o Método de Tafel para as 3 medidas efetuadas com sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO₃.</i>	134
Tabela 4- <i>Resumo dos Resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da Resistência a Polarização Linear para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.</i>	137
Tabela 5- <i>Relação rpm e vazão em mL/s da bomba peristáltica utilizada para as medidas com o sistema em fluxo.</i>	138
Tabela 6- <i>Acompanhamento da desaeração da solução de 0,5 M de NaHCO₃ com CO₂ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 3,3 mL/s.</i>	139
Tabela 7- <i>Resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da extrapolação de Tafel para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 3,3mL/s.</i>	145
Tabela 8- <i>Resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da resistência a Polarização Linear para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 3,3mL/s.</i>	148
Tabela 9- <i>Acompanhamento da desaeração da solução de 0,5 M de NaHCO₃ com CO₂ para as 3 medidas efetuadas com vazão de 4,8 mL/s</i>	149
Tabela 10- <i>Resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da extrapolação da Reta de Tafel para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com fluxo de 4,8 mL/s.</i>	155
Tabela 11- <i>Resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da Resistência a Polarização Linear para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 4,8 mL/s.</i>	158
Tabela 12- <i>Acompanhamento da desaeração da solução 0,5 M de NaHCO₃ com CO₂ para as 3 medidas efetuadas com vazão de 6,2 mL/s</i>	159

Tabela 13- <i>Resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da extrapolação da Reta de Tafel para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 6,2 mL/s.</i>	165
Tabela 14- <i>Resumo dos Resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da Resistência a Polarização Linear para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 6,2 mL/s.</i>	168
Tabela 15- <i>Acompanhamento da desaeração da solução de 0,5 M de NaHCO₃ com CO₂ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 7,8 mL/s.</i>	169
Tabela 16- <i>Resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da extrapolação da Reta de Tafel para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 7,8 mL/s.</i>	175
Tabela 17- <i>Resumo dos Resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da Resistência a Polarização Linear para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 7,8 mL/s.</i>	178
Tabela 18- <i>Resumo dos resultados obtidos para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com e sem fluxo, avaliados pelo Método da Extrapolação da Reta de Tafel.</i>	179
Tabela 19- <i>Resumo dos resultados obtidos para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com e sem fluxo, avaliados pelo Método da Resistência a Polarização Linear.</i>	179
Tabela 20- <i>Comparação entre os resultados obtidos pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear para o sistema 0,5 M de NaHCO₃.</i>	179
Tabela 21- <i>Comparação dos resultados obtidos para os sistemas 0,5 M de NaHCO₃ com e sem fluxo.</i>	180
Tabela 22- <i>Resistências ao Ruído obtidas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ para todos os experimentos efetuados.</i>	196
Tabela 23- <i>Comparação entre os resultados obtidos pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel, Método da Resistência a Polarização Linear e pela Técnica do Ruído Eletroquímico para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ para todas as medidas efetuadas.</i>	199

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 MOTIVAÇÃO	18
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO	23
1.2.1 Objetivo Geral	23
1.2.2 Objetivos Específicos.....	23
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	23
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 CORROSÃO POR CO ₂	25
2.1.1 Eletroquímica da Corrosão por CO ₂	26
2.2 TIPOS DE CORROSÃO OCACIONADA PELO CO ₂	30
2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A CORROSÃO POR CO ₂	32
2.3.1 Parâmetros Ambientais.....	32
2.3.2 Parâmetros Físicos	35
2.3.3 Parâmetros Metalúrgicos (KERMANI; MOSHED, 2003)	37
2.4 FILMES DE SUPERFÍCIE E PRODUTOS DE CORROSÃO (KERMANI; MOSHED, 2003)	38
2.4.1 Filmes Transparentes	39
2.4.2 Filmes de Carbetto de Ferro - Filmes de Cementita (Fe ₃ C)	39
2.4.3 Filmes de Carbonato – Filmes de Siderita (FeCO ₃).....	41
2.4.4 Filmes mistos de Carbonato de ferro (FeCO ₃) + Carbetto de Ferro (Fe ₃ C).....	42
2.5 MÉTODOS DE MONITORAMENTO DA CORROSÃO	43
2.5.1 Métodos Analíticos.....	43
2.5.2 Métodos de Ensaio não Destrutivos	44
2.5.3 Métodos Corrosionais	44
2.6 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA O MONITORAMENTO DA CORROSÃO POR CO ₂	47
2.7 TÉCNICAS DE MONITORAÇÃO	49
2.7.1 Potencial de Corrosão	49
2.7.2 Curvas de Polarização Experimentais.....	51
2.7.3 Método da Extrapolação de Tafel	57
2.7.4 Método da Polarização Linear.....	60
2.8 TRABALHOS RELACIONADOS COM A PESQUISA	64
2.8.1 Trabalho de Videm e Koren.....	64

2.8.2 Trabalho de Wu <i>et al.</i>	67
2.8.3 trabalho de Lopez <i>et al.</i>	70
2.8.4 Trabalho de Crolet <i>et al.</i>	72
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO	76
3.1 A TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO	76
3.2 PRINCÍPIO DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS CC (CORRENTE CONTÍNUA)	78
3.3 O RUÍDO ELETROQUÍMICO	79
3.4 FORMAS DE MEDIÇÃO DO RUÍDO ELETROQUÍMICO	81
3.4.1 Medição do Ruído do Potencial	81
3.4.2 Medição do Ruído da Corrente	81
3.5 RUÍDO DO POTENCIAL E DA CORRENTE	82
3.6 AMPLITUDE MÉDIA DOS SINAIS DE RUÍDO	83
3.7 RESISTÊNCIA AO RUÍDO	83
3.8 ERROS NA MEDIÇÃO DO RUÍDO ELETROQUÍMICO	84
3.8.1 Interferência	84
3.8.2 <i>Aliasing</i>	85
3.9 ANÁLISE DO RUÍDO ELETROQUÍMICO	85
3.9.1 Análise no Domínio do Tempo	87
3.9.2 Análise Estatística	88
3.10 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO NA ANÁLISE DA CORROSÃO UNIFORME E NA ANÁLISE DA CORROSÃO LOCALIZADA (PITES)	95
3.11 APLICAÇÃO NA CORROSÃO GENERALIZADA	97
3.12 PROCESSO DO <i>SHOT-NOISE</i>	100
3.12.1 Análise <i>Shot-Noise</i> do Ruído Eletroquímico	102
3.13 COMPARAÇÃO DO RUÍDO ELETROQUÍMICO COM OUTROS MÉTODOS	105
3.14 RUÍDO ELETROQUÍMICO E O TRANSPORTE TURBULENTO DE MASSA	106
3.15 PESQUISAS RELACIONADAS AO TRABALHO	106
3.15.1 Trabalho de Haruna <i>et al.</i>	106
3.15.2 Trabalho de Mahjani <i>et al.</i>	107
3.15.3 Trabalho de Kinsella e Bailey	108
3.15.4 Trabalho de Legat <i>et al.</i>	110
3.15.5 Trabalho de Wang <i>et al.</i>	113
3.15.6 Trabalho de Bullard <i>et al.</i>	116
4 MATERIAIS E MÉTODOS	118

4.1 ELETRODO	118
4.2 ELETRÓLITO	118
4.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA	119
4.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	121
4.4.1 Primeira parte dos experimentos: Aplicação das técnicas eletroquímicas tradicionais....	121
4.4.2 Segunda Parte dos Experimentos: Aplicação da técnica de Ruído Eletroquímico.....	124
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
5.1 PRIMEIRA PARTE DOS EXPERIMENTOS: APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS TRADICIONAIS	127
5.1.1 Sistema Estático	127
5.1.2 Sistema com Fluxo.....	138
5.1.3 Comparação entre os Resultados para o Sistema Estático e Com Fluxos.....	178
5.2 SEGUNDA PARTE DOS EXPERIMENTOS: APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO	182
5.2.1 Sistema Estático	182
5.2.2 Sistema Com Fluxo	184
5.2.3 Comparação entre os Resultados para o Sistema Estático e para o Sistema Com Fluxo ..	189
5.2.4 Resistência ao Ruído	193
5.2.5 Freqüência de Eventos e Resistência ao Ruído	196
5.2.6 Comparação entre os Resultados para o Sistema Estático e Com Fluxos obtidos pelas Técnicas Tradicionais e pela Técnica do Ruído Eletroquímico	198
6 CONCLUSÃO	203
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	204
8. REFERÊNCIAS	205

1 INTRODUÇÃO

Este tópico apresenta o assunto que será discutido na dissertação, definindo os objetivos do trabalho e sua relevância. Ao final, expõe-se a estrutura da dissertação.

1.1 MOTIVAÇÃO

A busca por novas fontes de óleo e gás para a geração de energia trouxe a um novo cenário onde as condições operacionais necessárias para tal feito passaram a envolver a perfuração de poços em águas cada vez mais profundas e sujeitas às condições de alta pressão e temperatura.

Atualmente, 45% das reservas brasileiras estão em água profundas (entre 400 e mil metros). Hoje, na faixa de lâmina d'água entre mil e dois mil metros, estão 30% das reservas brasileiras, e a previsão é de que 50% delas a serem descobertas se situarão em águas ultraprofundas (acima de mil metros). No caso do pré-sal, as suas rochas se estendem por 800 quilômetros ao longo da costa brasileira, do Espírito Santo a Santa Catarina, numa área com 200 quilômetros de largura, em lâmina d'água de 1500 a 3000 metros, localizado abaixo de uma camada de sal com espessura média de 2000 metros. A Petrobras é a maior produtora mundial em águas profundas e recebeu, por duas vezes (1992 e 2001), o prêmio da *Offshore Technology Conference* (OTC) por sua contribuição tecnológica no desenvolvimento da produção *offshore*, especialmente em águas profundas. A tecnologia *offshore* vem sendo desenvolvida desde 1977, com envolvimento de operadoras petrolíferas, indústrias e universidades nos projetos dos Programas de Capacitação Tecnológica (Procaps), com extensão para lâminas d'água cada vez mais profundas (Biblioteca Sebrae, 2008).

Este novo cenário vem criando muitos desafios operacionais e a predição acurada da performance dos materiais utilizados na prospecção em águas cada vez mais profundas tem se tornado primordial. Portanto, a corrosão permanece como o

maior obstáculo operacional para o sucesso da produção de hidrocarbonetos e o seu controle e gerenciamento são necessários para definir o custo efetivo dos projetos bem como as condições operacionais mais seguras (KERMANI *et al*, 2003).

Uma das principais causas dos gastos de recursos das indústrias são os problemas causados pela corrosão. Isto ocorre não somente pela necessidade de substituir peças danificadas, mas também por danos advindos de contaminações, paradas desnecessárias e perda de rendimento. Além disso, existem os fatores psicológicos decorrentes da suspeita de insegurança em equipamentos, que minam a produtividade do pessoal (REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, 1966).

As falhas por corrosão, em sua maioria relacionadas à corrosão por dióxido de carbono (CO₂), têm sido reportadas como a causa de cerca de 25% dos incidentes de segurança, 2,8% da rotatividade dos funcionários, 2,2% dos recursos reais, 8,5% aumento nos gastos de capital, 5% perda de produção e 11,5% do aumento dos custos da produção de óleo (KERMANI *et al*, 2003). Uma análise de 5872 incidentes em tubulações nos EUA entre os anos de 1970 até 1984 mostrou que 54% das falhas de serviço das tubulações de gás eram atribuídas a forças externas, tais como o movimento da terra, tempo e pela operação de equipamentos por partes externas, 17% era devido à corrosão e 17% a falhas no material. Uma análise posterior de 12137 falhas no Canadá entre 1980 até 1997 concluiu que 63% das falhas da tubulação foram causadas pela corrosão, sendo 50% delas devido à corrosão interna e 13% devido à corrosão externa. Assim, as falhas por corrosão representam uma porção significativa do número total de falhas. Logo, sensores que possam detectar a corrosão interna e externa em tempo real antes que falhas ocorram permitirão maior confiabilidade e segurança nas tubulações de gás e óleo.

A indústria continua a usar extensivamente o aço carbono e aços de baixa liga, os quais estão disponíveis em grandes volumes e satisfazem os requerimentos mecânicos, estruturais, de fabricação e de custos. Do ponto de vista do custo dos materiais, o uso de aço carbono e aços de baixa liga em tubulações é a opção mais conveniente e, por isso, muitos esforços têm sido feitos para aumentar a sua resistência a corrosão. A tecnologia dos aços carbonos está bem desenvolvida e eles representam uma escolha econômica para muitas aplicações. Entretanto, um fator chave para o seu uso efetivo é sua baixa performance com relação à corrosão generalizada e a corrosão por CO₂. Dadas as condições associadas à produção e ao

transporte de óleo e gás, a corrosão deve sempre ser vista como um risco em potencial. Este risco torna-se mais real quando se está presente uma fase aquosa em contato com o aço, proporcionando um eletrólito para que a corrosão possa ocorrer (KERMANI *et al*, 2003 e LÓPEZ *et al*, 2003).

A corrosão em campos de produção de petróleo manifesta-se de diversas formas, dentre as quais a corrosão por CO₂ (corrosão doce) e a corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S - corrosão ácida) nos fluidos produzidos e a corrosão por oxigênio na água de injeção dos sistemas são as formas mais prevalentes de ataques encontrados na produção de óleo e gás. A maior parte das falhas em campos petrolíferos resulta da corrosão por CO₂ do aço carbono e de aços de baixa liga devida a baixa capacidade de resistência desses aços a esse tipo de ataque. Portanto, o entendimento, predição e controle da corrosão por CO₂ são necessários ao projeto, operação e segurança dos campos petrolíferos (KERMANI *et al*, 2003)

A forma mais predominante de corrosão encontrada na produção de óleo e gás é a causada pelo CO₂, pois o dióxido de carbono dissolvido em água do mar (salmouras) é corrosivo para as tubulações de aço carbono e aços de baixa liga bem como para todos os equipamentos utilizados no processo. O custo do controle da corrosão é algo significativo e está relacionado, em sua maioria, a reposição de materiais e aos programas de controle de corrosão. Aproximadamente 60% das falhas em campos petrolíferos estão relacionados à corrosão por CO₂ devido principalmente a predição inadequada e a baixa resistência do aço carbono e aços de baixa liga a esse tipo de ataque corrosivo. O CO₂ induz não apenas a corrosão generalizada, mas também a corrosão localizada, que é um problema mais sério (LÓPEZ *et al.*, 2003).

A alta presença de gás carbônico é um fator crítico nos reservatórios do pré-sal. Até agora, os poços testados na região indicam a presença de teores de CO₂ acima de 8% a 12%. Em alguns casos, ultrapassam 30%. Os demais campos, fora do pré-sal, têm em média 3%. A quantidade de gás carbônico num campo de pré-sal é muito superior à de um campo comum (o petróleo do pré-sal detém uma concentração de três a quatro vezes maior de gás carbônico). O gás carbônico, em contato com a água produzida, forma o ácido carboxílico, um composto corrosivo. Para mitigar o problema e garantir a integridade do equipamento, será preciso empregar equipamentos especiais e incomuns, como ligas especiais mais

resistentes à corrosão. No caso do poço de Tupi, a maior acumulação encontrada na Bacia de Santos, ocorreu uma dificuldade na fase final de preparação do poço (complementação). A fim de evitar processos corrosivos pela ação do dióxido de carbono, foram vitais estudos para especificação do aço usado em equipamentos como o conjunto de válvulas que regula o fluxo do poço (árvore de natal molhada) e na planta industrial da plataforma. O dimensionamento e a instalação das linhas flexíveis foram mais um desafio, pois, além do contato com o CO₂, elas têm que suportar a pressão interna e a tração do movimento do mar (REVISTA PETROBRAS, 2009 e ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO CARVÃO MINERAL, 2006).

A formação do pré-sal pode explicar a grande quantidade de gás carbônico presente em seus reservatórios. A história da formação do pré-sal está relacionada à separação dos continentes sul-americano e africano, ocorrida a mais de 100 milhões de anos. Quando os continentes começaram a se separar, formou-se uma grande rachadura, chamada de *rift*, cuja direção era praticamente paralela ao litoral brasileiro atual. O *rift* na área do pré-sal foi inicialmente preenchido por rochas sedimentares arenosas, argilosas e rochas ígneas vulcânicas. Com o passar do tempo, essa rachadura aumentou em largura e, com isso, formaram-se imensos lagos, nos quais as rochas arenosas e argilosas foram sendo substituídas por rochas carbonáticas. O fim da deposição das rochas carbonáticas está associado ao início da deposição do sal, proveniente da água que preenchia o espaço formado com a separação. Os carbonatos do pré-sal brasileiro têm origem no carbonato de cálcio (CaCO₃) produzido por cianobactérias – ou algas azuis – e outros organismos há nada menos que 120 milhões de anos (REVISTA PETROBRAS, 2009).

Há muito interesse na compreensão do efeito de diferentes fatores no mecanismo da corrosão por CO₂, pois eles determinam a taxa de corrosão resultante. Entretanto, há um grande número de variáveis envolvidas. A corrosividade é uma função de diversos fatores como a química da água, a velocidade do fluido, o conteúdo de CO₂, a temperatura dentre outros (LÓPEZ *et al*, 2003).

Estudos recentes mostraram claramente que, embora tenha se passado mais de quatro décadas de pesquisa, o entendimento da corrosão por CO₂ continua incompleto. Os modelos quantitativos existentes predizem de maneira irreal a taxa de corrosão do aço carbono e aços de baixa liga frente à corrosão por CO₂, o que

resulta em uma super especificação de materiais e de impactos no custo da produção de óleo e gás (KERMANI et al, 2003).

Para prevenir os danos no sistema ocasionados pela degradação de materiais devido à corrosão, necessita-se de inspeção contínua nos mesmos. Algumas técnicas associadas à medição de espessura tais como as ultrassônicas e por laser, têm sido empregadas como ferramentas no diagnóstico dos danos de corrosão. Por outro lado, os sistemas de operação contínua demandam inspeções contínuas e métodos de diagnóstico para os danos de corrosão (REVISTA PETROBRAS, 2009).

A detecção da degradação dos materiais devido à corrosão pelas técnicas de inspeção contínua necessita do monitoramento em tempo real dos sistemas. Alguns métodos eletroquímicos tais como o monitoramento do potencial de corrosão do circuito aberto e a medição da resistência a polarização linear são amplamente utilizados no monitoramento em tempo real dos sistemas, pois essas técnicas são baseadas em mecanismos de corrosão, possuem uma medição relativamente simples além de serem fáceis de operar. Dentre os métodos eletroquímicos utilizados, a análise do ruído eletroquímico tem sido apontada como uma ferramenta para a medição da corrosão, e recentemente tem sido vista como uma importante técnica para a detecção da corrosão localizada, na qual se incluem a corrosão por pites e corrosão sob tensão.

Dentre todas as técnicas, o ruído eletroquímico (REL) possui o maior potencial para ser usado com sucesso na detecção da taxa de corrosão generalizada e da taxa de corrosão localizada dos equipamentos. O uso do REL em campo e nas instalações industriais para o monitoramento contínuo da corrosão tem crescido muito atualmente.

Estudos mostram que a resistência ao ruído (a qual é derivada da análise do sinal do ruído) está intimamente relacionada com a resistência de polarização, podendo-se obter estimativas da taxa de corrosão de sistemas através da técnica do ruído eletroquímico- através da resistência ao ruído (REVISTA PETROBRAS, 2009).

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Conhecido o contexto e todos os desafios existentes referentes ao controle da corrosão por CO₂, delimitam-se os objetivos deste trabalho.

1.2.1 Objetivo Geral

Estudar uma técnica de monitoramento da corrosão ocasionada pela presença de CO₂ em sistemas submetidos a fluxo.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento eletroquímico do sistema aço carbono/gás carbônico, utilizando célula de fluxo, através de técnicas eletroquímicas convencionais (resistência a polarização linear RPL e inclinação da reta de Tafel);
- Aplicar a técnica de ruído eletroquímico para avaliar sua sensibilidade na detecção da taxa de corrosão em célula de fluxo;

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A partir deste ponto, o trabalho foi dividido na seguinte estrutura de tópicos:

- *Fundamentação Teórica:*

Este capítulo contém parte da teoria que embasa este trabalho, como a explicação do mecanismo de corrosão por CO₂, as técnicas de monitoramento da corrosão e as técnicas eletroquímicas convencionais utilizadas no estudo da corrosão.

- *Fundamentação Teórica do Ruído Eletroquímico:*

Este capítulo contém a teoria referente à técnica do ruído eletroquímico, trazendo um breve descritivo a cerca desse método de aquisição de dados, bem como as técnicas de monitoramento da corrosão utilizando-se ruído eletroquímico.

- *Materiais e Métodos:*

Neste capítulo está descrita a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como os reagentes, os materiais e os equipamentos empregados para a sua execução.

- *Resultados e Discussões:*

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas eletroquímicas e a discussão é realizada com base nas informações constantes nos capítulos anteriores.

- *Conclusão:*

Este capítulo cita as principais conclusões obtidas neste trabalho.

- *Sugestões para Trabalhos Futuros:*

Este capítulo traz sugestões para trabalhos futuros.

- *Referências:*

Neste capítulo estão descritos os artigos, livros e demais referências utilizadas para pesquisa e elaboração desta dissertação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para melhor compreensão do assunto que será abordado na dissertação, este tópico traz a revisão bibliográfica utilizada no trabalho.

2.1 CORROSÃO POR CO₂

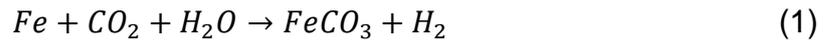
A corrosão por CO₂ de aços carbono e aços de baixa liga, também chamada de corrosão doce, não é um problema novo. Ela foi primeiramente registrada na indústria petrolífera dos EUA, na década de 40, sendo seguida de diversos estudos a partir de então. O gás CO₂ seco sozinho não é corrosivo nas temperaturas encontradas na extração de hidrocarbonetos. Ele precisa ser dissolvido numa fase aquosa para promover uma reação eletroquímica entre o aço e esta fase aquosa. O CO₂ é solúvel em água e em sais. Entretanto, deve-se notar que ele possui uma solubilidade similar em ambas as fases gasosas e líquidas dos hidrocarbonetos. Portanto, para um sistema de fase misto, a presença de uma fase de hidrocarbonetos pode promover um reservatório de CO₂ que se particione entre a fase aquosa (KERMANI *et al*, 2003).

O CO₂ está geralmente presente nos fluidos produzidos. A sua presença em contato com uma fase aquosa resulta em taxas de corrosão elevadas, sendo o modo de ataque normalmente localizado, ataque do tipo mesa (KERMANI *et al*, 2003).

Segundo Linter e Burstein, o aumento da taxa de corrosão de tubulações de aço em condições onde há a presença de CO₂, tem sido um problema da indústria petrolífera por muitos anos. O CO₂ causa um aumento da taxa de corrosão generalizada e da corrosão localizada, muitas vezes aparecendo na forma de pites de corrosão. Entretanto, o tipo de corrosão causada pela presença de CO₂ varia consideravelmente de acordo com as condições do ambiente (KERMANI *et al*, 2003).

2.1.1 Eletroquímica da Corrosão por CO₂

A corrosão do aço carbono por CO₂ em meio aquoso é um processo eletroquímico envolvendo a dissolução anódica do ferro e a evolução catódica do hidrogênio. A reação completa é: (NĚSIC, 2007)



As reações eletroquímicas são às vezes acompanhadas da formação de filmes de FeCO₃ (e/ou Fe₃O₄ no caso particular de altas temperaturas), que podem ser protetivos ou não protetivos dependendo das condições sob as quais eles são formados (NĚSIC, 2007).

Na corrosão uniforme do aço carbono pelo CO₂, um grande número de processos químicos, eletroquímicos e de transporte ocorre.

Quando dissolvido em água, o CO₂ é hidratado para formar ácido carbônico (H₂CO₃):



que se dissocia em duas etapas:



- Reações Eletroquímicas na superfície do metal

Reação Anódica

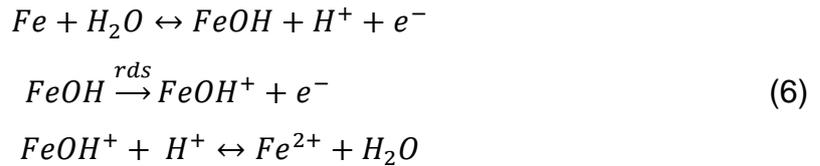
A dissolução anódica do ferro em soluções ácidas: (NĚSIC, 2007)



tem sido estudada extensivamente com a utilização de mecanismos em várias etapas para se tentar explicar os vários resultados experimentais obtidos e é a reação anódica dominante na corrosão por CO₂. A reação é dependente do pH em

soluções ácidas com ordem de reação com respeito ao OH^- entre 1 e 2, decrescendo para em torno de 1 e 0 para $\text{pH} > 4$. As medidas das inclinações de Tafel são tipicamente ente 30-40 mV (NĚSIC, 2007).

O mecanismo encontrado por Bockris *et al.* em ácidos fortes foi: (NĚSIC, 2007)



o qual prediz uma inclinação de Tafel de $2RT/3F=40$ mV a 25°C e uma ordem de reação com relação ao OH^- igual a zero, é geralmente aplicável em soluções com CO_2 .

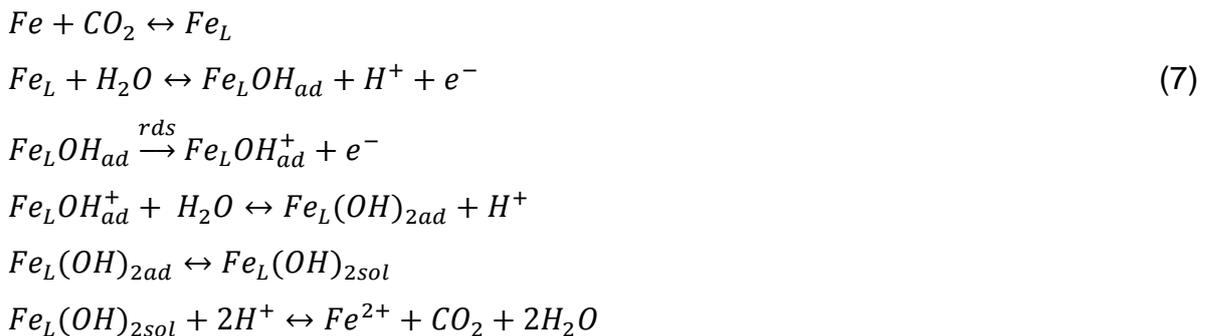
Hurlen *et al.* concluíram que a dissolução ativa do ferro apresenta-se menos afetada pelo CO_2 em soluções salinas, mas o CO_2 estimula a dissolução do ferro no estado pré-passivo intermediário. Eles reportaram uma inclinação de Tafel de 30 mV a 25°C com uma dependência de 1ª ordem.

Gray *et al.* estudaram o efeito do pH e da temperatura no mecanismo da corrosão do aço carbono em soluções aquosas de CO_2 e obtiveram por modelagem constantes de Tafel para a dissolução anódica do ferro que aumentaram de 50 para 120 mV no intervalo de pH 2-10, no qual o valor da densidade de corrente de troca (i_0) é relativamente independente do pH. Eles também verificaram que a curva de polarização anódica na região próxima ao potencial de corrosão foi significativamente aumentada pela presença de CO_2 dissolvido em pH 6-10. Em seu estudo, eles observaram que as constantes de Tafel para a dissolução anódica do ferro eram proporcionais a temperatura absoluta T, e os valores de i_0 na presença e na ausência de CO_2 eram proporcionais a $1/T$ até 60°C , acima da qual essa dependência decaiu substancialmente. Esse ultimo fato pode ser explicado pela formação de uma camada de carbonato de ferro protetiva que altera a cinética do processo (NĚSIC, 2007).

O mecanismo de Waard e Milliams para a corrosão em meio aquoso do CO_2 assume que o mecanismo de Bockris é válido. Eles obtiveram inclinações de Tafel entre 30-40 mV na ausência e na presença de CO_2 sem mudança na posição da

inclinação de Tafel. Davies e Burstein sugeriram que a formação do complexo $Fe(CO_3)_2^{2-}$ durante a corrosão do ferro em soluções de bicarbonato governa o comportamento anódico do ferro na região ativa (NĚSIC, 2007).

Em um estudo mais recente, NĚsic *et. al.* reportaram que a dissolução anódica do ferro é afetada pela presença de CO_2 . Eles explicaram que as diferentes cinéticas de dissolução do ferro em soluções de CO_2 , quando comparadas com ácidos fortes, são devidas ao fato de espécies carbônicas agirem como ligantes químicos e catalisarem a dissolução do ferro. Esse efeito é independente do pH. Desde que o H_2CO_3 e o CO_2 dissolvido são as únicas espécies carbônicas cujas concentrações não dependem do pH, e desde que a concentração do CO_2 é muito maior que 2, assume-se que o ligante $Fe_L=Fe-CO_2$ é formado como uma espécie adsorvida na superfície do eletrodo. O seguinte mecanismo foi proposto para explicar os resultados experimentais em $pH>5$: (NĚSIC, 2007)



Reação Catódica

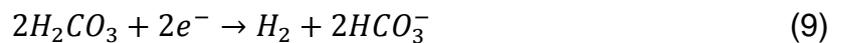
A presença de CO_2 aumenta a taxa de corrosão do ferro em soluções aquosas pelo aumento da taxa de reação de evolução do hidrogênio. Em ácidos fortes, os quais estão completamente dissociados, a taxa de evolução do hidrogênio ocorre de acordo com: (NORDSVEEN *et al*, 2003)



e não pode exceder a taxa na qual os íons H^+ são transportados do interior da solução para a superfície (limite de transferência de massa). Em soluções de CO_2 , onde tipicamente se tem $pH>4$, este limite de fluxo de íons H^+ é pequena; portanto, é a presença do H_2CO_3 que permite a evolução do hidrogênio a uma taxa muito maior.

Ver reações (3) e (4). Assim, para $\text{pH} > 4$ a presença do CO_2 permite uma taxa de corrosão muito maior daquela que seria encontrada em uma solução de um ácido forte no mesmo pH (NORDSVEEN *et al*, 2003).

A presença do H_2CO_3 pode aumentar a taxa de corrosão de duas formas diferentes. Através da dissociação do H_2CO_3 , dada pela reação (3), que serve como uma fonte adicional de íons H^+ , que são subseqüentemente reduzidos de acordo com a equação 8. Existe também a possibilidade da redução direta do H_2CO_3 aumentar a taxa de corrosão de acordo com a equação: (NORDSVEEN *et al*, 2003)

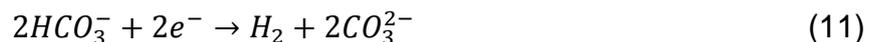


A corrente limite para a evolução do hidrogênio em soluções aquosas de CO_2 não se altera devido à troca da taxa de fluxo da solução da maneira que seria esperada para uma reação controlada totalmente pela transferência de massa. Isto é explicado pelo fato de que a reposição de H_2CO_3 é controlada pela lenta hidratação do CO_2 . Schmitt e Rothman foram os primeiros a observar o componente químico da reação da corrente limite, sugerindo um controle heterogêneo para a reação com relação à superfície de adsorção (NĚSIC, 2007).

A evolução do hidrogênio proveniente da redução direta da água e que ocorre em potencias baixos, torna-se importante para $\text{pH} > 5$ e para pressões parciais de CO_2 muito baixas (menores que 1 bar): (NĚSIC, 2007)



Grey *et al.* sugeriram que em soluções de CO_2 com pH elevado, a redução direta do íon bicarbonato torna-se importante: (NĚSIC, 2007)



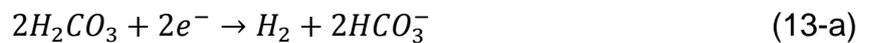
devido ao aumento da concentração de bicarbonato com o aumento do pH. Entretanto, experimentalmente, esse caminho para a evolução do hidrogênio é difícil de ser distinguido dos outros dois mecanismos apresentados pelas equações (8) e (9). Foi verificado que as taxas de corrosão decrescem com o pH na faixa de

4 < pH < 7, enquanto a concentração do íon bicarbonato aumenta, deixando em dúvida a significância da reação (11) (NÉSIC, 2007).

Resumindo, o dióxido de carbono se dissolve na presença da água formando ácido carbônico, que é corrosivo para o aço: (LÓPEZ *et al*, 2003)



O processo corrosivo pode ser explicado por três reações catódicas (13-a/b/c) e uma reação anódica (14): (LÓPEZ *et al*, 2003)



2.2 TIPOS DE CORROSÃO OCACIONADA PELO CO₂

A corrosão por CO₂ ocorre primeiramente na forma de corrosão generalizada e em três variantes de corrosão localizada (pites, ataque do tipo mesa, corrosão localizada induzida pelo fluxo) (KERMANI *et al*, 2003).

Pites: ocorrem em baixas velocidades e em temperaturas em torno do ponto de orvalho em poços de produção de gás. A susceptibilidade ao pite aumenta com a temperatura e com a pressão parcial do CO₂. Segundo trabalhos de Schmitt e seus colaboradores, todos os tipo de ligas que possuem interesse técnico podem sofrer corrosão por pite em meios de CO₂ sob certas condições ambientais (KERMANI *et al*, 2003).

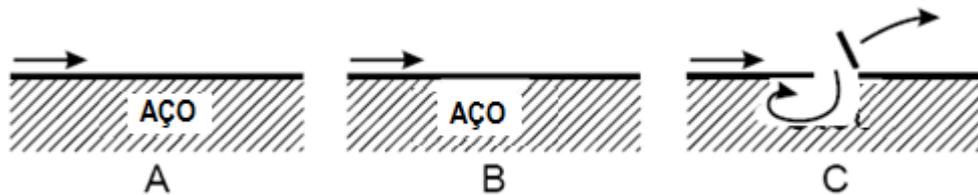
Ataque do Tipo Mesa: é um tipo de corrosão localizada que ocorre em condições de fluxo moderado onde a camada protetiva do filme de carbonato de ferro se forma,

mas é instável com relação ao regime de operação. Ela manifesta-se como degraus de fundo liso e bordas afiadas (KERMANI *et al*, 2003).

Alguns autores propuseram que, micro estruturalmente, a formação de um par galvânico entre o aço (fase ferrita) e a camada de cementita (Fe_3C) é uma causa possível para promover o ataque do tipo mesa em meios ausentes de enxofre. De acordo com o mesmo autor, esse tipo de ataque foi observado em poços maduros de petróleo e em poços novos de gás submetidos à alta pressão de gases ácidos. O ataque do tipo mesa apresenta-se menos susceptível a velocidade da água na tubulação, mas extremamente dependente da composição do fluido (KERMANI *et al*, 2003).

Entretanto, outros autores atribuem a iniciação do ataque tipo mesa às competitivas reações de formação de filmes entre o carbonato de ferro (FeCO_3) e a magnetita (Fe_3O_4). A deposição das duas espécies pode iniciar a corrosão do tipo mesa pelo distúrbio na formação do filme protetivo. Assim, eles concluíram que o início do mecanismo de corrosão do tipo mesa está relacionado com a formação de um filme protetivo de FeCO_3 muito pobre ou pela destruição localizada do filme protetivo (KERMANI *et al*, 2003).

Há estudos que demonstraram que o ataque tipo mesa induzido pelo fluxo pode ocorrer em água saturada com FeCO_3 sob condições de fluxo turbulento, na qual a formação do filme é prevenida localmente. Outros estudos demonstraram que a iniciação do ataque tipo mesa é resultado da fraca estabilidade do filme de FeCO_3 . No entanto, a instabilidade química do filme tem uma influência mais pronunciada na formação do ataque tipo mesa do que qualquer outro efeito mecânico devido à dinâmica do fluido. A relação entre o conteúdo de Fe^{2+} do ambiente e a iniciação do ataque tipo mesa em meios sem enxofre também foi discutida nesses estudos. Quando se inicia o ataque tipo mesa, uma célula galvânica é estabelecida e o filme que recobre a superfície é a região catódica e as áreas do ataque tipo mesa são as áreas anódicas (KERMANI *et al*, 2003).



Desenho 1- Ilustração do ataque tipo mesa. A) taxa de escoamento alta. B) O ferro dissolve-se como produto de corrosão. C) Ocorre à quebra do filme de corrosão e mais ferro dissocia-se continuamente (FOSBOL, 2007).

Corrosão localizada induzida por fluxo: esta forma de corrosão inicia-se por pites ou áreas de ataque tipo mesa acima de condições críticas de fluxo. Ela então se propaga pela turbulência local criada pelos pites, pelos degraus do ataque tipo mesa ou pela geometria das instalações. A turbulência local combinada com o stress produzido durante o crescimento dos filmes pode destruir os filmes já existentes. Uma vez o filme destruído ou danificado, as condições de fluxo podem prevenir a reforma de filmes protetivos sob a superfície metálica exposta. Esse tipo de corrosão é muito observado em experimentos laboratoriais na ausência do controle completo da química do fluido (KERMANI *et al*, 2003)

2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A CORROSÃO POR CO₂

A corrosão por CO₂ é influenciada por muitos parâmetros, incluindo-se parâmetros ambientais, físicos e variáveis metalúrgicas. Todos esses parâmetros são interdependentes e podem interagir de diversas formas para influenciar a corrosão por CO₂.

2.3.1 Parâmetros Ambientais

Todos os parâmetros ambientais que afetam a corrosividade da solução aquosa vão afetar a corrosão por CO₂. Isto inclui a composição química da solução, pressão parcial de CO₂, temperatura, pH, presença de O₂ (KERMANI *et al*, 2003).

- *Composição Química da Solução e Supersaturação*: a taxa de corrosão catódica é dependente da pressão parcial do CO_2 e da temperatura. A pressão parcial de CO_2 irá determinar o pH da solução e a concentração das espécies dissolvidas a uma dada temperatura.

A supersaturação possui um papel vital na formação e na estabilidade da camada protetiva de solução. Em meios corrosivos sem enxofre, um sal insolúvel tem um papel fundamental na redução da taxa de corrosão. Alta supersaturação leva a precipitação de uma camada/ filme de corrosão que pode reduzir a taxa de corrosão de vários modos: (KERMANI *et al*, 2003)

- Promovendo uma barreira de difusão (estendida desde o substrato do metal até o meio corrosivo);
- Formando uma camada protetiva de baixa porosidade (diminuindo a superfície exposta do metal- menos área para ser corroída);
- Criando um gradiente de concentração das principais espécies químicas (Fe^{2+} e HCO_3^-). Isto resulta em degraus de concentração que podem induzir a troca significativa do pH do local e da composição química da água das condições encontradas no seio da solução.

Assim, a taxa de precipitação e as características protetivas de qualquer filme dependem fortemente da supersaturação da solução. Portanto, qualquer variação no nível de supersaturação pode afetar a severidade da corrosão.

- *Pressão Parcial do CO_2* : nos casos de filmes livres da corrosão por CO_2 , um aumento da pressão parcial de CO_2 (P_{CO_2}), gera um aumento na taxa de corrosão. A explicação é baseada no fato de que a concentração de H_2CO_3 aumenta com a P_{CO_2} , o que acelera a reação catódica. Entretanto, quando outras condições são favoráveis para a formação de filmes de carbonato de ferro, um aumento na P_{CO_2} pode ajudar. Para um pH constante, um aumento da P_{CO_2} leva a um aumento na concentração de CO_3^{2-} e a uma maior supersaturação, o que acelera a precipitação e a formação do filme. Anterior à formação do filme, um aumento da P_{CO_2} proporciona um rápido aumento da taxa de corrosão. No entanto, filmes protetivos formam-se rapidamente em todos os casos, até mesmo para baixas pressões parciais de CO_2 . Um aumento na P_{CO_2} permite a formação de filmes ainda mais

protetivos, o que acontece rapidamente. Quanto maior a P_{CO_2} , filmes mais espessos são formados (NĚSIC *et al*, 2003).

- *Temperatura de Operação*: a temperatura de operação afeta a natureza, características e a morfologia da superfície do filme, o que influencia no processo corrosivo do CO_2 . Em temperaturas acima de $80^\circ C$, a solubilidade do $FeCO_3$ na solução diminui e a supersaturação permite a precipitação do $FeCO_3$. Em um menor intervalo de temperatura ($<70^\circ C$), a taxa de corrosão aumenta progressivamente com a temperatura até um intervalo de temperatura intermediário (entre $70^\circ C$ até $90^\circ C$), após o qual a taxa de corrosão então diminui. Entretanto, caso a camada de filme de $FeCO_3$ formada possua quebras, a corrosão se processa de forma oclusa, o que permite ataques localizados. Acredita-se que o aumento da taxa de corrosão em intervalos de temperatura baixos deve-se a um aumento na taxa de transferência de massa como resultado do efeito de fluxo e de uma baixa taxa de formação de $FeCO_3$. Assim, após a formação do filme protetivo, o processo difusivo pode-se tornar a etapa determinante no processo corrosivo (KERMANI *et al*, 2003).

A $80^\circ C$, os filmes protetivos se formam muito rapidamente. Porém, entre $65^\circ C$ e $55^\circ C$ a cinética de formação do filme é muito lenta. A $50^\circ C$ é tão lenta que somente pode ser detectada a formação de um filme muito poroso. A $55^\circ C$, filmes de carbonato de ferro se formam, os quais oferecem boa proteção. A $50^\circ C$ um filme poroso de carbonato é formado, o qual oferece pouca proteção. A espessura do filme formado não varia muito com a temperatura. Entretanto, o filme formado a $50^\circ C$ é mais poroso quando comparado a um formado a $65^\circ C$. A $80^\circ C$ há formação de um filme protetivo muito denso (NĚSIC *et al*, 2003).

- *pH*: este parâmetro tem uma grande influência no processo de corrosão de aços pelo CO_2 . Ele influencia as reações eletroquímicas que permitem a dissociação do ferro e a precipitação de filmes protetivos que governam vários fenômenos de transportes associados a sua formação. Um pH elevado resulta no decréscimo da solubilidade do carbonato de ferro, aumentando a supersaturação e conseqüentemente a taxa de precipitação do filme.

Aumentando-se o pH de 4 para 5, a solubilidade do Fe^{2+} é reduzida cinco vezes. Para um aumento de pH de 5 para 6, essa redução é de cerca de 100 vezes.

Uma baixa solubilidade corresponde a uma alta supersaturação, o qual acelera o processo de precipitação do filme de FeCO_3 . Para valores de $\text{pH} > 5$, a probabilidade de se formar um filme aumenta o que pode contribuir para diminuir as taxas de corrosão (KERMANI *et al*, 2003).

- *Presença de O_2* : a contaminação por O_2 é uma das maiores dificuldades no estudo da corrosão por CO_2 em laboratório. Na prática, traços de O_2 podem entrar no sistema na injeção de inibidores ou em outras operações. Adição súbita de O_2 (10 ppb a 1500 ppb) resulta em um acréscimo moderado da taxa de corrosão devido a uma reação catódica alternativa. A presença de O_2 pode promover também a formação de filmes protetores que retardam o ataque corrosivo.

2.3.2 Parâmetros Físicos

Os parâmetros físicos são importantes no estudo da corrosão por CO_2 porque eles influenciam a hidrodinâmica do sistema e a interface entre o ambiente e o substrato metálico. Esses parâmetros incluem: molhamento pela água, efeito cera, superfície dos filmes, óleo cru e a dinâmica do fluido. Suas interações afetam a formação e remoção dos filmes (KERMANI *et al*, 2003).

- *Molhamento pela água*: a corrosão por CO_2 ocorre quando a água está presente no sistema e molha a superfície do aço. A intensidade da corrosão por CO_2 aumenta com o tempo durante o qual a fase aquosa está em contato com a superfície do aço (KERMANI *et al*, 2003).

Sabe-se que as emulsões podem formar sistemas óleo/água. Se uma emulsão tipo água em óleo é formada e a água é mantida na emulsão, então o molhamento do aço é prevenido e reduzido, causando diminuição da taxa de corrosão. Se, ao contrário, uma emulsão tipo óleo em água é formada, o molhamento ocorre (KERMANI *et al*, 2003).

- *Características do Filme de Corrosão*: as características dos produtos de corrosão afetam o processo de corrosão por CO₂. A formação de um filme na superfície pode proporcionar uma subsequente proteção, corrosão realçada ou uma reação incontrolada, dependendo da natureza, morfologia e crescimento do produto de corrosão (KERMANI *et al*, 2003).

- *Efeito Cera*: a presença de cera nas tubulações de óleo pode influenciar a corrosão por CO₂ de duas formas: tanto aumentando o dano, quanto retardando o processo corrosivo. Isto depende da natureza da camada de cera e da dinâmica de fluxo, temperatura, e outros parâmetros físicos. A cera pode fornecer um grau de proteção, embora sua proteção não seja confiável (KERMANI *et al*, 2003).

- *Efeito do Óleo cru*: embora não haja nenhuma investigação específica do efeito do óleo cru no efeito protetivo dos filmes de FeCO₃, determinou-se que o óleo cru modifica a morfologia, composição e a compactação dos produtos de corrosão para as diferentes razões óleo/água. Deve-se notar também que alguns tipos de óleo cru possuem inibidores naturais de corrosão, o que ajuda na diminuição da taxa de corrosão (KERMANI *et al*, 2003).

- *Fluxo*: o fluxo pode afetar a corrosão pelo CO₂ de duas formas diferentes. No caso da corrosão onde não há formação de filmes protetivos (o que ocorre tipicamente em pH baixo, como os encontrados em água condensada e na ausência de inibidores), o principal efeito do fluxo turbulento é aumentar o transporte de espécies em torno e para longe da superfície metálica. Isto permite um aumento na taxa de corrosão. Já quando há a formação de filmes protetivos de carbonato (tipicamente em pH elevado), ou quando inibidores de filmes estão presentes na superfície do metal, o efeito do fluxo mencionado acima se torna insignificante, pois a principal resistência a corrosão é a superfície do filme ou o inibidor do filme. Neste caso, o efeito do fluxo é interferir na formação dos filmes ou removê-los quando os mesmos já estão formados, aumentando a taxa de corrosão (NĚSIC, 2007).

Os dois tipos de efeitos do fluxo na aceleração dos processos corrosivos são agravados pela presença de acessórios nas tubulações como válvulas, restrições,

expansões, as quais promovem distúrbios do fluxo aumentando a turbulência e as tensões de cisalhamento (NĚSIC, 2007).

O aumento da velocidade está relacionado à maior turbulência e maior taxa de mistura da solução. Isto afeta tanto a taxa de corrosão de superfícies metálicas “limpas” como a taxa de precipitação do carbonato de ferro. Antes da formação do filme, uma alta velocidade do fluido permite o aumento da taxa de corrosão, pois o transporte de espécies catódicas para a superfície do metal aumenta pelo transporte turbulento. Ao mesmo tempo, o transporte de íon Fe^{2+} para longe da superfície metálica também aumenta, diminuindo a concentração de íons Fe^{2+} na superfície do metal. Isto resulta tanto em uma menor supersaturação da superfície como em uma menor taxa de precipitação. Estes dois efeitos contribuem para a formação de filmes menos protetivos em altas velocidades. Entretanto, sugere-se que haja formação de filmes espessos em velocidades altas, mas os mesmos são mais porosos perto da superfície metálica. Este efeito pode ser denominado como corrosão acelerada por fluxo se não há dissolução ou nenhum mecanismo de erosão envolvido (NĚSIC *et al*, 2003).

2.3.3 Parâmetros Metalúrgicos (KERMANI *et al*, 2003)

A composição química, tratamentos térmicos e características micro estruturais são de grande importância na corrosão do aço carbono em meios com CO_2 .

Embora muitos autores relatem que a adição de cromo traz efeitos benéficos, ainda não se chegou a um consenso sobre a quantidade adequada de cromo na estrutura dos metais. Além do cromo, o molibdênio tem sido reportado como um bom agente para melhorar a resistência de metais na corrosão pelo CO_2 . Videm e Dugstad também concluíram em seus trabalhos que pequenas quantidades de Cu, Ni e Cr (e possivelmente o Mo), deslocam o potencial de corrosão do aço carbono para valores mais positivos, tornando-o mais nobre.

Um estudo de laboratório mostrou que o conteúdo de enxofre de aços carbonos influencia a taxa de corrosão do CO_2 . Aços carbono com maior conteúdo

de enxofre mostraram maior resistência à corrosão em meio com gás carbônico e fluxo do que aços carbonos com menor conteúdo do mesmo elemento (KERMANI *et al*, 2003). O enxofre propicia a formação de sulfeto de ferro (FeS) que atua como ponto de ancoramento para a camada de carbonato de ferro, permitindo uma maior aderência do filme protetor.

2.4 FILMES DE SUPERFÍCIE E PRODUTOS DE CORROSÃO (KERMANI *et al*, 2003)

A corrosão do aço carbono e aços de baixa liga pelo CO_2 depende dos filmes de corrosão formados na superfície durante o processo corrosivo. O grau e proteção, relacionada com a taxa de formação/precipitação, e a estabilidade do filme controla a taxa e a natureza da corrosão (corrosão generalizada ou localizada, principalmente ataques do tipo mesa). A cinética de precipitação do filme de FeCO_3 é afetada pelas concentrações de ferro e carbonato, e a sua subsequente formação e crescimento dependem fortemente da temperatura. Não é a espessura do filme, mas a sua estrutura e morfologia que permitem baixas taxas de corrosão e grau de proteção elevado. É interessante notar que uma camada de corrosão contendo os mesmos componentes sólidos pode ser protetora, pouco protetora, ou até mesmo corrosiva.

As características de proteção do filme de corrosão dependem tanto das características do aço carbono (microestrutura, tratamento térmico, elementos de liga) quanto das variáveis ambientais (pH da solução, temperatura, composição da solução, fluxo, etc.).

Os filmes de corrosão formados entre 5 e 150 °C em água com CO_2 podem ser divididos genericamente em quatro classes principais:

- filmes transparentes;
- filmes de carbeto de ferro (Fe_3C);
- filmes de carbonato de ferro (FeCO_3);
- filmes de carbonato de ferro com carbeto de ferro ($\text{FeCO}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$).

2.4.1 Filmes Transparentes

Estes filmes possuem menos que 1 μm de espessura e são somente observados a temperatura ambiente, porém a sua formação é mais rápida em temperaturas inferiores. Esta classe de filme não é termodinamicamente o produto sólido mais estável e pode ser formada em águas com CO_2 com uma concentração de ferro muito baixa. O aumento da concentração de ferro deixa o filme mais protetor, fornecendo uma taxa de corrosão mais lenta em cerca de 1 ordem de magnitude – e possivelmente mais após longo período de exposição. Os aços carbono protegidos por este filme transparente podem estar susceptíveis a trincas e pites por cloreto de forma similar aos aços inoxidáveis passivados. Este tipo de filme não contém carbonato, mas apresenta uma proporção de ferro e íons oxigênio de 1:2.

2.4.2 Filmes de Carbetto de Ferro - Filmes de Cementita (Fe_3C)

A dissolução anódica do aço carbono leva a formação de íons de ferro dissolvidos. Este processo deixa para trás um filme de Fe_3C não corroído (cementita) que se acumula na superfície. Este filme pode ser frágil, poroso e, portanto, susceptível às condições de fluxo.

Uma rede vazia de cementita forma uma camada esponjosa porosa na qual a reação catódica tem lugar. A espessura desse tipo de filme é de até 100 μm quando obtida em condições laboratoriais e de milímetros quando obtida em campo.

O filme de Fe_3C afeta o processo de corrosão e aumenta a taxa de corrosão em 3 a 10 vezes pela quantidade de vazios existentes na camada. Sua atuação ocorre da seguinte forma:

- Par galvânico: o Fe_3C tem um sobre potencial menor para as reações catódicas do que o ferro e o contato galvânico entre os dois pode acelerar a dissolução do ferro pela aceleração da reação catódica na presença de $\ll 1$ ppm de Fe^{2+} na água;

- Acidificação local: as reações catódicas podem acontecer preferencialmente nas regiões de Fe_3C , separando fisicamente as reações de corrosão anódica e catódica. Isto leva a mudanças na composição da fase aquosa nas regiões catódicas tornando-as mais alcalinas e as regiões anódicas mais ácidas. Isto pode causar acidificação interna localizada e promover corrosão na superfície do metal;
- Enriquecimento de Fe^{2+} : os íons de ferro dissolvidos levam a um grande enriquecimento de Fe^{2+} na superfície do metal. Isto aumenta a supersaturação local dos íons de ferro e facilita a formação de FeCO_3 ;
- Ancoramento do filme: em certas condições o filme de corrosão consiste na combinação de Fe_3C e FeCO_3 . Nestes filmes, o Fe_3C age como uma estrutura, ancorando a precipitação do filme de FeCO_3 na superfície. Com isto há uma melhora na resistência mecânica em altas taxas de fluxo. Nestas situações, a corrosão localizada é diminuída.

Apesar da alta concentração de íons de ferro, a acidificação local na superfície deve levar a condições não favoráveis para a precipitação de FeCO_3 . Pode haver a precipitação do FeCO_3 dentro ou sobre a camada de cementita. Este tipo de filme forma uma camada de corrosão de contato muito pobre ligando-se a superfície metálica, com regiões sem preenchimento. Assim, este tipo de filme de corrosão promove uma proteção muito pequena, permitindo uma taxa elevada de corrosão. Uma taxa de corrosão local alta aumenta a diferença local de pH entre as regiões anódicas e catódicas, o que favorece o desenvolvimento de filmes não protetivos.

Em geral, o acúmulo de Fe_3C possui um papel contrastante no comportamento da corrosão, dependendo de sua maneira de formação e sua dominância na estrutura do filme. Por um lado, prevenindo a difusão de íons ferro da superfície, ele promove a formação de um filme de FeCO_3 que oferece um certo grau de proteção. Misturando-se uniformemente no filme de FeCO_3 , ele realça as suas propriedades protetivas. Por outro lado, o Fe_3C pode promover uma acidificação local e facilitar a corrosão galvânica aumentando a taxa de ataque.

2.4.3 Filmes de Carbonato – Filmes de Siderita (FeCO_3)

O FeCO_3 , ou siderita, é o mais importante filme que pode crescer no aço carbono em meios sem H_2S . A formação do filme é dependente da termodinâmica e da cinética de precipitação do FeCO_3 . A supersaturação é o principal fator para o crescimento do filme de FeCO_3 e para a determinação de sua morfologia. Uma alta supersaturação de FeCO_3 é necessária para formar um filme protetor, particularmente em baixas temperaturas. A princípio, o processo de precipitação possui duas etapas: a nucleação e o crescimento. A morfologia do filme dependerá da etapa que for determinante. Uma vez que o filme é formado, entretanto, ele irá permanecer protetor mesmo em supersaturações menores. A formação do filme protetor é acelerada por medidas que restringem o transporte dos produtos de reação da superfície.

A aderência e a espessura da camada de FeCO_3 depende da microestrutura do metal. O seu crescimento em aços normalizados, com estrutura perlítica/ferrítica, é mais aderente, tendo cristais maiores, empacotados mais densamente e mais espessos do que os filmes formados em aços temperados.

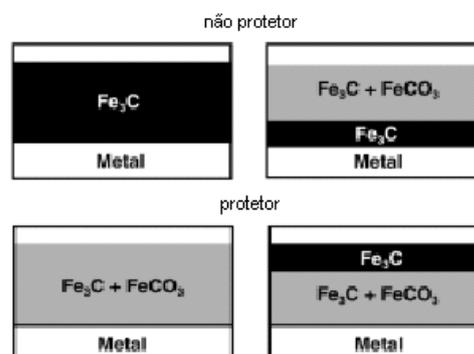
O FeCO_3 reduz a taxa de corrosão pela redução e selamento da porosidade do filme. Isto restringe os fluxos de difusão das espécies envolvidas nas reações eletroquímicas. O aumento da temperatura pode melhorar a proteção da camada de FeCO_3 , assim como a sua adesão e dureza – quanto maior a temperatura, maior é a proteção. A máxima taxa de corrosão observada para o aço carbono em ambientes sem enxofre foi entre 60 e 70°C e a partir daí ela começa a diminuir devido ao crescimento de filmes de FeCO_3 protetores. A menor temperatura necessária para se obter os filmes de FeCO_3 , reduzindo a taxa de corrosão significativamente, é 50°C, e a proteção é aumentada também pelo aumento do pH.

Tem sido argumentado que os filmes protetivos formados em temperaturas e pressões altas promovem melhor proteção do que os filmes formados em temperaturas e pressões baixas. O nível de proteção aumenta com o tempo de exposição, o que depende do processo.

2.4.4 Filmes mistos de Carbonato de ferro (FeCO_3) + Carbeto de Ferro (Fe_3C)

Este tipo de filme é o mais comumente encontrado em superfícies de aços carbono e de baixa liga em meios com CO_2 . Durante a corrosão por CO_2 de aço carbono, a fase Fe_3C é catódica (resistente à corrosão), podendo-se entrelaçar com o filme de FeCO_3 . A estrutura do filme depende de onde e quando a precipitação de FeCO_3 ocorre. De um lado, se isto ocorre diretamente e o carbonato integra-se com a fase carbeto, é formado um filme estável e protetor que suporta altos fluxos. Do outro lado, a formação inicial de uma camada de cementita na superfície seguida de um selamento parcial do FeCO_3 , perto do limite externo da cementita, pode acarretar um filme não protetor. Em contraste, se a fase cementita efetivamente selar a camada de siderita formada em contato com a superfície metálica, um selamento incompleto ou uma redissolução parcial de FeCO_3 não é prejudicial e o filme de corrosão permanece protetor.

Crolet *et al.* categorizou as morfologias de formação de filme de corrosão como influenciadoras da sua ação protetora, como demonstrado no esquema a seguir. Este diagrama é baseado na análise da dissolução/precipitação e do deslocamento do pH e é suportado pelas observações das morfologias reais de camadas de corrosão protetoras e não protetoras.



Esquema 1- Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetivas e não protetivas

A estrutura do filme misto é um importante fator para a formação e quebra dos filmes protetores de carbonato. Ela é influenciada pela quantidade de carbono e o tamanho e distribuição dos carbeto, o que é dependente da microestrutura do aço.

Como mencionado anteriormente, as lamelas de FeC_3 na interface do metal/filme de corrosão ancoram o filme e contribuem para a proteção contra a corrosão. O efeito do ancoramento da fase carbeto é o principal fator que influencia na adesão do filme de FeCO_3 à superfície.

2.5 MÉTODOS DE MONITORAMENTO DA CORROSÃO

É possível realizar o monitoramento da corrosão basicamente através de três métodos: métodos analíticos; ensaios não destrutivos e métodos corrosionais. Este último, por sua vez, se divide em eletroquímicos e não eletroquímicos (FÓFANO *et al*, 2007).

2.5.1 Métodos Analíticos

Os métodos analíticos se baseiam na medição de íons ou substâncias que de alguma forma estão associadas à corrosão. Estas medidas são, na sua maioria, feitas em laboratório através de amostras colhidas na unidade industrial. Entretanto, alguns métodos são fáceis de ser adaptados ao campo: (FÓFANO *et al*, 2007).

- *Medidas de concentração de íons*: na maior parte das vezes, estes íons são metálicos tais como o Fe^{2+} , Cu^{2+} etc. As concentrações desses íons indicam a severidade do processo corrosivo podendo, também, indicar a taxa de corrosão.

- *Medidas de pH*: a medição de pH é um método relativamente barato, que se presta à avaliação do processo corrosivo e não a medição da taxa de corrosão. Em alguns casos, contudo, este método pode ser útil, pois é facilmente realizado no campo.

- *Medidas de O₂*: e alguns casos, este método, que possui basicamente as mesmas limitações da medição de pH, pode ser útil nos casos em que o processo corrosivo é controlado pela concentração de oxigênio, como por exemplo, em água de caldeiras.
- *Medidas de atividade microbiológica*: a participação da ação biológica nos processos corrosivos é grande. O uso de analisadores biológicos é de extrema importância, pois, além de permitirem o controle da população de bactérias, possibilitam o uso otimizado dos biocidas que, além de caros, podem ser corrosivos.

2.5.2 Métodos de Ensaio não Destrutivos

Os ensaios não destrutivos, ENDS, também podem ser um valioso método de monitoração, pois podem indicar a perda de espessura ou outros danos oriundos do processo corrosivo. Como exemplo, pode-se citar: (FÓFANO *et al*, 2007)

- Ultra-som;
- Correntes Parasitas;
- Radiografia;
- Partículas Magnéticas;
- Termografia.

2.5.3 Métodos Corrosionais

Os métodos corrosionais podem ser divididos em não eletroquímicos e eletroquímicos: (FÓFANO *et al*, 2007).

2.5.3.1 Não Eletroquímicos

Os métodos corrosionais não eletroquímicos baseiam-se na perda de massa de espécimes propriamente projetados, que podem indicar diretamente ou não, a taxa de corrosão do sistema estudado. Como exemplo, pode-se ter: (FÓFANO *et al*, 2007).

- Cupons: são amostras de material idêntico ao qual se deseja verificar a taxa de corrosão. Eles são instalados no meio corrosivo e, após algum tempo, são medidos e pesados. Esta técnica é a base da medição por massa de referência, também chamada de perda de massa.
- Sensores de Resistência Elétrica: esta técnica consiste na medição da variação de resistência de uma amostra devido à sua perda de espessura por corrosão.
- Sentinelas: são pequenos furos que deixam passar produtos, de maneira controlada e segura, quando a taxa de corrosão atinge certa magnitude. Outro tipo de sentinela pode ser aquela feita com fios ligados por ohmímetros que acusam circuito aberto quando a corrosão o consome. Estes métodos não são muito utilizados atualmente.

2.5.3.2 Eletroquímicos

Estes métodos baseiam-se em medidas eletroquímicas tomadas diretamente no fluido de processo e podem ser: (FÓFANO *et al*, 2007).

- Medições de Potencial: feitas por eletrodos e voltímetros com o intuito de se verificar o potencial de eletrodo do metal no meio. Este método pode ser muito simples e fornecer muitas informações a respeito do processo corrosivo.
- Extrapolação das Retas de Tafel: com o uso das técnicas de polarização anódica e catódica, pode-se desenvolver um método gráfico que nos permite calcular a taxa de corrosão com pequena margem de erro.
- Resistência de Polarização Linear: é derivada da extrapolação de Tafel e permite sua utilização diretamente em plantas de processo.

- Amperometria de Resistência Nula: consiste na utilização de amperímetros de alta impedância de entrada, o que permite avaliar em tempo real as correntes envolvidas no processo corrosivo.
- Impedância Eletroquímica: consiste na perturbação com uma pequena variação de corrente ou potencial em torno de um determinado valor.
- Análise Harmônica: consiste na variação cíclica de potencial, é muito pouca utilizada atualmente.
- Ruído Eletroquímico: técnica muito promissora e já bastante utilizada. Consiste na interpretação das variações espontâneas, de pequena amplitude, de corrente ou potencial ao longo do tempo. Para esta técnica, utilizam-se os mesmo equipamentos usados na amperometria de resistência nula e presta-se à monitoração da corrosão em tempo real.
- Medidas de Permeação de Hidrogênio: são utilizadas em meios cujo ataque se dá basicamente por reações de redução de hidrogênio. Podem ser volumétricos, com o uso de colunas manométricas ou manômetros, ou eletrônicos.

As diversas técnicas de monitoração podem apresentar características bem variadas, tais como: sobre as informações fornecidas, resposta às mudanças, freqüência, meio, análise dos resultados, correlação sonda/planta.

Assim, conclui-se que a monitoração é a parte principal de qualquer programa de controle de corrosão. É dela que se toma conhecimento das variações operacionais e suas conseqüências na integridade dos equipamentos. É dela também a origem de toda ação corretiva dos processos corrosivos. É fundamental o conhecimento das limitações de cada técnica, pois nenhuma é totalmente completa, nem fornece todas as informações requeridas (FÓFANO *et al*, 2007).

É aconselhável o uso de mais de uma técnica de monitoração. Muitas se completam do ponto de vista das informações oferecidas. Deve-se procurar identificar a tendência do processo corrosivo e associá-la aos parâmetros operacionais da planta. Raramente é verdadeiro o valor da taxa de corrosão por si só. Porém, sua tendência e valores relativos são muito mais valiosos (FÓFANO *et al*, 2007).

O que é bom para o equipamento é bom para o processo. Se os parâmetros de projeto estiverem corretos, só haverá deterioração do equipamento se o processo

estiver inadequado. Neste caso, a planta industrial estará funcionando de maneira não econômica. Desta forma, a monitoração da corrosão pode ser um excelente meio de controle do processo (FÓFANO *et al*, 2007).

2.6 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA O MONITORAMENTO DA CORROSÃO POR CO₂

Das técnicas existentes, as mais utilizadas para controle da corrosão por CO₂ são: cupons de perda de massa, análise de ferro nas correntes de fluido, polarização linear (RPL), sondas de resistência eletroquímica (REL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (DURNIE *et al*, 2002).

A técnica mais tradicional para monitoramento da corrosão é a perda de massa pela exposição de cupons do mesmo material da instalação que se deseja avaliar e nas mesmas condições de trabalho. O tempo de exposição dos cupons pode variar de dias a meses, ou até mesmo anos, inviabilizando esta técnica para monitoramento instantâneo da corrosão (DURNIE *et al*, 2002).

Outro método, relativamente simples e rápido, é a análise de ferro nas correntes de fluido. Infelizmente, esta técnica é insensível à localização dos problemas de corrosão, fornecendo a taxa de corrosão global do sistema. A concentração de ferro antes do sistema em estudo deve ser considerada para que a taxa de corrosão não seja superestimada. Os produtos de corrosão por CO₂ podem ficar aderidos à superfície metálica e a contagem de ferro dissolvido pode não refletir a extensão real dos problemas de corrosão. Independente disto, este método tem sido usado amplamente para o monitoramento da corrosão, onde a concentração de ferro é medida diariamente (ou com maior frequência) (DURNIE *et al*, 2002).

As medidas das taxas instantâneas de corrosão são normalmente obtidas através de medidas eletroquímicas como RPL, REL e EIS. As sondas são inseridas nas regiões de fluxo e os equipamentos podem ser acoplados a sistemas automáticos, permitindo monitoramento contínuo da corrosão. Alguns problemas podem existir no uso da RPL e REL, caso a solução tenha baixa condutividade e/ou a sonda fique recoberta com óleo/hidrocarbonetos. Conseqüentemente, as sondas

são instaladas cuidadosamente nas linhas de forma a garantir que fiquem imersas em água, fornecendo leituras confiáveis. Por esta razão, estão normalmente localizadas em linhas de *bypass*, fora do fluxo principal, onde é mais fácil deixá-las nesta condição (DURNIE *et al*, 2002).

O estudo da corrosão por CO₂ também pode ser realizado por voltametria para avaliação da região anódica. Às vezes é possível observar dois picos de passivação, ou duas densidades de correntes máximas. Após o primeiro pico, o ferro se encontra no estado pré-passivado. Este comportamento tem sido atribuído a dois mecanismos de dissolução, o primeiro na região de baixo potencial, com inclinação de Tafel de 0,03 V/década, e a segunda em potenciais mais elevados, com inclinação de Tafel igual a 0,12 V/década. Este primeiro pico diminui com o aumento do pH e dificilmente é encontrado para pH > 6,5. Este raciocínio leva a conclusão de que os eletrodos praticamente nunca estão nos seus estados totalmente ativos, mas em estado pré-passivo, com espécies absorvidas na sua superfície. Ainda para análises de voltametria, a concentração de NaHCO₃, a agitação e a rugosidade da superfície aumentam a densidade de corrente anódica (VIDEM *et al*, 1993).

Videm (2000)

e colaboradores relataram que através de voltametria cíclica é possível identificar o mecanismo de dissolução anódica do ferro, sendo ativo para valores de pH baixos e pré-passivo para pH neutro a básico (VIDEM, 2000).

Como visto, a corrosão é um processo heterogêneo que envolve diversas reações entre o metal e o meio ambiente. A reação de corrosão envolve a transferência de elétrons. Ela é o processo eletroquímico de reações de redução e oxidação. Medidas eletroquímicas são amplamente utilizadas em campos de pesquisa de corrosão. Revisões detalhadas estão disponíveis na aplicação de técnicas eletroquímicas como a resistência a polarização linear (RPL), curvas de polarização (inclinações de Tafel), ruído eletroquímico (REL) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), entre outros (JABALERA *et al*, 2006).

2.7 TÉCNICAS DE MONITORAÇÃO

2.7.1 Potencial de Corrosão

O potencial de corrosão é o potencial assumindo por um metal quando o mesmo sofre corrosão em um meio de baixa resistência elétrica. Ele pode ser determinado pela intersecção das curvas de polarização anódica e catódica. Ele é fácil de ser medido. Quando o potencial de corrosão é obtido com relação a um eletrodo de referência, tem-se o chamado *potencial de circuito aberto*.

Pode-se tanto obter a medida do potencial de corrosão diretamente ou acompanhar o seu valor ao longo do tempo. O metal cujo qual terá o valor do potencial de corrosão medido é designado como eletrodo de trabalho (ET). Conecta-se as extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) a um multímetro de alta impedância para medir o potencial de corrosão. Quando se quer acompanhar o seu valor ao longo do tempo, acopla-se o multímetro a um registrador.

Os eletrodos de referência mais utilizados nas medições eletroquímicas são os eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre (WOLYNEC, 2003).

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos (WOLYNEC, 2003).

Acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo é necessário em muitos tipos de ensaios, pois alguns fatores podem fazer com que o seu valor varie ao longo do tempo. Dentre esses fatores pode-se citar: (WOLYNEC, 2003)

- *Dissolução da Película de Óxido*: a maioria dos metais, especialmente aqueles que sofrem passivação, possui uma fina película de óxido em sua superfície. Quando esses metais são imersos em solução corrosiva, ocorre a dissolução dessa película o que gera uma variação do potencial de corrosão, conforme se visualiza no gráfico 1 (WOLYNEC, 2003).

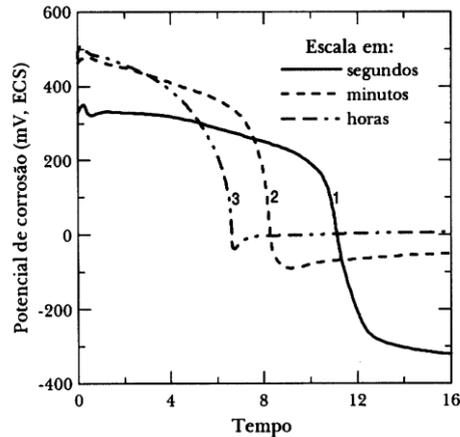


Gráfico 1- Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% HNO_3 . Curva 1: corpo de prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5h; Curva 2: idem, por 170h; Curva 3: corpo de prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas (WOLYNEC, 2003).

Analisando-se a figura, pode-se observar que inicialmente o potencial de corrosão do metal apresenta um valor elevado, mas que com o passar do tempo e dependendo do tipo de tratamento da superfície decai bruscamente, evidenciando a dissolução da película de óxido formada.

- *Formação da Película de Óxido por Precipitação:* em muitos metais pode ocorrer em sua superfície a formação de uma película passiva ou pseudopassiva por precipitação. Entretanto, para a formação dessa película necessita-se de um tempo de imersão e conforme ocorre a precipitação, o potencial de corrosão aumenta bastante, conforme se pode ver no gráfico a seguir (WOLYNEC, 2003).

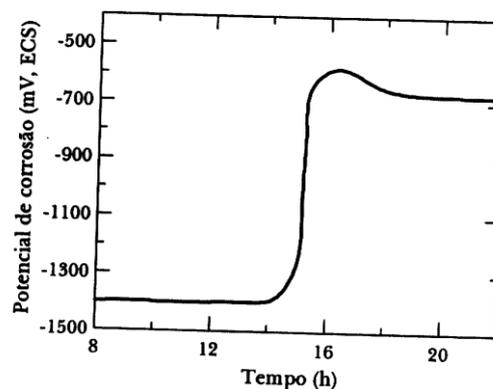


Gráfico 2- Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio (WOLYNEC, 2003).

Pelo gráfico anterior, nota-se que no início o potencial de corrosão permanece no valor de -1400 mV e após algumas horas de imersão o seu valor eleva-se para cerca de -600 mV, pois formou-se uma camada de $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

2.7.2 Curvas de Polarização Experimentais

A determinação da curva de polarização é um método que utiliza uma grande amplitude de perturbação. Esse método é um método destrutivo que causa um dano permanente na espécie testada. Devido ao seu efeito significativo na espécie, a determinação da curva de polarização é útil no estudo das interações naturais do metal-solução, mas não é apropriada para o monitoramento da corrosão. As curvas de polarização podem ser utilizadas para se determinar as inclinações de Tafel (e o coeficiente de Stern-Geary, B), embora outros métodos possam ser mais apropriados para isso (COTTIS, 2006).

As curvas de polarização são obtidas quando se impõe a um metal um potencial diferente do potencial de corrosão. A observação do comportamento do metal frente à mudança no potencial é, então, avaliada. A imposição de um potencial diferente ao metal é feito através de um potenciostato. O potenciostato permite impor ao eletrodo qualquer valor de potencial desejado com relação a um eletrodo de referência, permite também medir a corrente de polarização e registrá-la em função do potencial. Através desse procedimento, obtém-se as *curvas de polarização experimentais*, as quais mostram a relação entre o potencial aplicado ao eletrodo e a corrente medida no potenciostato.

Durante a obtenção das curvas de polarização experimentais é importante que o eletrodo de referência se situe o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho (1 a 2 mm). Isto é importante, pois, durante o levantamento das curvas de polarização tem-se um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo e se estabelece um gradiente de potencial entre ambos, e o valor do potencial passa a ser afetado pela exposição da extremidade do capilar (WOLYNEC, 2003).

Quando se obtém a curva de polarização de um eletrodo através de um potenciostato, a curva não representará somente a polarização de uma única reação, mas do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo (WOLYNEC, 2003).

Quando se aplica um potencial igual ao potencial de corrosão (E_{corr}), o potenciostato não detecta nenhuma corrente, já que a corrente anódica (i_a) é neutralizada inteiramente pela corrente catódica (i_c). Entretanto, quando se é aplicado um potencial E_a maior que E_{corr} , i_a supera i_c e a seguinte diferença é registrada no potenciostato: (WOLYNEC, 2003)

$$\Delta i_a = i_a - i_c > 0 \quad (15)$$

Quando se aplica um potencial E_c menor que E_{corr} , i_c supera i_a e a diferença registrada será: (WOLYNEC, 2003)

$$\Delta i_c = i_c - i_a < 0 \quad (16)$$

Quando esse procedimento é estendido para uma grande faixa de valores de potenciais obtém-se um gráfico E vs. Δi , como mostrado no gráfico 3. O potenciostato determina uma curva diferença entre as curvas de polarização das duas reações envolvidas (WOLYNEC, 2003).

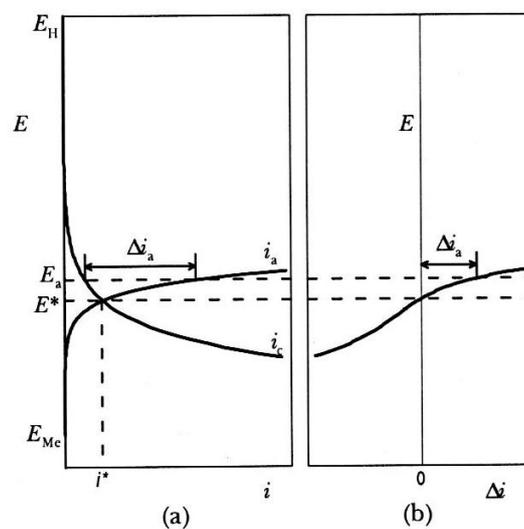


Gráfico 3- Curva de Polarização (b) obtida num potenciostato para um caso de corrosão simples (a) (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização experimentais constituem-se em ferramentas de investigação de processos corrosivos. Elas são meios úteis para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos de corrosão, tais como: taxa de corrosão, declives de Tafel e outros (WOLYNEC, 2003).

Em resumo, o processo de polarização consiste em partir de um potencial inicial (E_i), variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura (v) constante até um potencial final (E_f). A curva de polarização anódica, combinada com varreduras de potenciais mais positivos para mais negativos, é utilizada para estudar a passividade dos metais e ligas em termos de potencial de passivação primário (E_{pp}), densidade de corrente crítica (i_{crit}) para passivação, potencial de pite (E_{pit}) e potencial de proteção (E_{prot}). A passivação (que corresponde a um aumento na polarização anódica devido ao quase recobrimento das áreas anódicas pelo filme de óxido), leva a diminuição da corrente de corrosão para valores extremamente pequenos. As curvas de polarização catódicas fornecem a inclinação de Tafel catódica (β_c), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e a densidade de corrente de difusão limite (i_{lim}) para o processo de redução catódica (GOMES, 2005).

Assim, utilizando-se como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção e determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível ou irreversível (GOMES, 2005).

2.7.2.1 Curvas de Polarização e Tafel

As principais técnicas derivadas das curvas de polarização experimentais usadas para se obter a taxa de corrosão e outros parâmetros dos metais são os declives de Tafel e a resistência a polarização (WOLYNEC, 2003).

Na polarização, a equação geral que correlaciona a densidade de corrente resultante i (i_a ou i_c), com a sobretensão aplicada η (η_a ou η_c) é dada pela equação de *Butler-Volmer* que constitui a equação geral da cinética do eletrodo: (WOLYNEC, 2003)

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right] \quad (17)$$

A equação acima é bastante complexa, mas pode ser simplificada para valores de sobretensão, em valor absoluto, superiores a 0,03 volts, pois assim, um de seus termos torna-se desprezível em relação ao outro. Assim, quando se tem $\eta_a > 0,03$ volts, o segundo termo torna-se desprezível com relação ao primeiro, e equação anterior fica: (WOLYNEC, 2003)

$$i_a = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha z F \eta_a}{RT}} \quad (18)$$

ou,

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (19)$$

sendo:

$$b_a = \frac{2,303RT}{\alpha z F} \quad (20)$$

Para o caso de $\eta_c < 0,03$ volts, o primeiro termo da equação se tornará desprezível e a equação reduz-se para: (WOLYNEC, 2003)

$$i_c = i_0 \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta_c}{RT}} \quad (21)$$

ou,

$$\eta_c = b_c \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad (22)$$

com:

$$b_c = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (23)$$

As equações 19 e 22 são semelhantes e podem ser representadas de forma genérica por: (WOLYNEC, 2003)

$$\eta = b \cdot \log \frac{|i|}{i_0} \quad (24)$$

que é conhecida como equação de Tafel. Os coeficientes b_a e b_c são denominados de declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente. Há outra maneira de se escrever a equação de Tafel: (WOLYNEC, 2003)

$$\eta = a + b \cdot \log|i| \quad (25)$$

com,

$$a = -b \cdot \log i_0 \quad (26)$$

Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, a maneira mais conveniente de expressar a curva de polarização é num diagrama E vs. $\log|i|$ (figura que será vista a seguir). Este diagrama tem a vantagem de que a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é uma reta. Também, aparece no diagrama todos os coeficientes da equação: os declives de Tafel são os declives das retas, enquanto a densidade de corrente de troca i_0 é o intercepto das retas com o eixo de $\log|i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e ($\eta=0$ para $i=i_0$) (WOLYNEC, 2003).

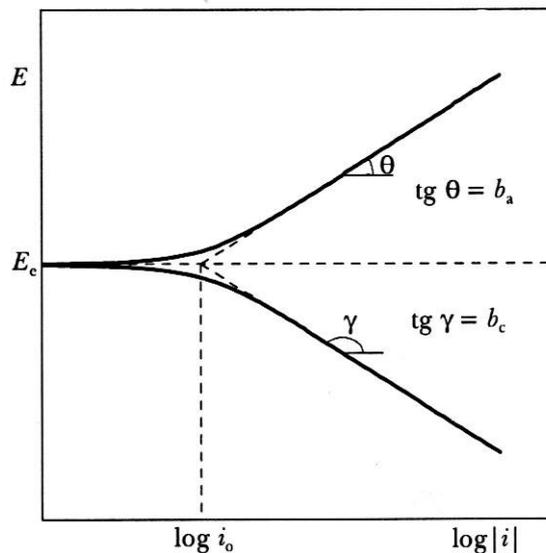


Gráfico 4- Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_e =potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).

Na dedução da equação 17 e da equação de Tafel, tomou-se por base que a reação de transferência de cargas (íons) através da barreira energética ocorria através de uma etapa apenas. Assim, para reações desse tipo, os coeficientes de Tafel anódico e catódico, assumem valores múltiplos inteiros de $2,303RT/\alpha F$ e $-2,303RT/(1-\alpha)F$, respectivamente. Quando se tem $T=25+273=298K$ e $\alpha=1/2$, obtém-se: (WOLYNEC, 2003)

$$\frac{2,303RT}{\alpha F} = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)F} = 0,118 V \quad (27)$$

Assim, valores diferentes de z levam a valores de coeficientes de Tafel de: (WOLYNEC, 2003)

z	$b(V)$
1	0,118
2	0,059
3	0,039

e toda vez que um desses valores for encontrado experimentalmente e o mesmo for compatível com o número de cargas elétricas transferidas (z), pode-se afirmar que o processo ocorre em uma única etapa (WOLYNEC, 2003).

Entretanto, o fato acima pode nem sempre ocorrer, pois as reações anódicas e catódicas podem ocorrer em diversas etapas. Quando isso ocorre, os coeficientes de Tafel assumem outros valores diferentes dos citados acima (WOLYNEC, 2003).

Enquanto a dissolução do ferro em soluções neutras e levemente alcalinas ocorre em uma única etapa com declive de Tafel anódico de 0,059 V, em soluções ácidas são observados valores menores para o declive de Tafel (WOLYNEC, 2003).

No caso da reação de redução do hidrogênio, ela não ocorre em uma etapa e segundo um dos mecanismos propostos, temos que: (WOLYNEC, 2003)



Considerando-se a primeira etapa a mais lenta, pode-se obter um valor de Tafel de $b_c = -0,118$ V. Para a maioria dos metais é este o valor observado experimentalmente. Para metais como o paládio e a platina, o valor de b_c é bem inferior a $-0,118$ V. Caso se considere a segunda reação como sendo a mais lenta, o valor da constante de Tafel obtida será de $b_c = -0,039$ V (WOLYNEC, 2003).

Assim, conclui-se que as diferenças entre os valores experimentais dos declives de Tafel com os calculados pelas equações 20 e 23 podem significar que a reação não ocorre em uma etapa apenas, ou que o valor do coeficiente de transferência α seja diferente de $\frac{1}{2}$ (WOLYNEC, 2003).

2.7.3 Método da Extrapolação de Tafel

Em um sistema genérico de corrosão no qual a curva de polarização é semelhante à curva da figura 5-b, a representação num gráfico E vs. $\log|i|$ das curvas de polarização das reações anódicas e catódicas terá o aspecto do gráfico 5 (WOLYNEC, 2003).

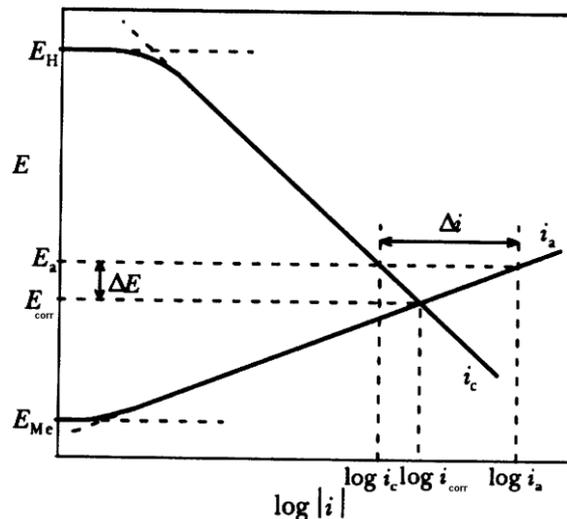


Gráfico 5- Ilustração esquemática da corrosão de um metal (Me) cujas reações são controladas pela polarização de ativação na região de Tafel. E_{corr} = potencial de corrosão; i_{corr} = densidade de corrente de corrosão; E_{Me} = potencial de equilíbrio do eletrodo Me/Me^{Z+} ; E_H = potencial de equilíbrio do eletrodo H^+/H_2 (WOLYNEC, 2003).

Pode-se medir experimentalmente o valor do potencial de corrosão E_{corr} bem como o valor da corrente Δi quando se tem potencial E_a diferente de E_{corr} (o valor da corrente Δi é a diferença entre a densidade de corrente anódica i_a e a densidade de corrente catódica i_c) (WOLYNEC, 2003).

Sendo b_a e b_c as inclinações de Tafel das retas de polarização anódica e catódica, respectivamente, e sendo $\Delta E = E_a - E_{corr}$, tem-se: (WOLYNEC, 2003)

$$\Delta E = b_a \log \frac{i_a}{i_{corr}} \quad (30)$$

$$\Delta E = -b_c \log \frac{i_{corr}}{|i_c|} = b_c \log \frac{|i_c|}{i_{corr}} \quad (31)$$

Isolando i_a e i_c , obtém-se:

$$i_a = i_{corr} \cdot e^{\frac{2,303\Delta E}{b_a}} \quad (32)$$

$$|i_c| = i_{corr} \cdot e^{\frac{2,303\Delta E}{b_c}} \quad (33)$$

Como:

$$\Delta i = i_a - |i_c| \quad (34)$$

Substituindo-se 32 e 33 em 34, tem-se a equação de *Wagner-Traud* (WAGNER & TRAUD, 1983).

$$\Delta i = i_{corr} \cdot \left(e^{\frac{2,303\Delta E}{b_a}} - e^{\frac{2,303\Delta E}{b_c}} \right) \quad (35)$$

Essa equação é muito semelhante à de *Butler-Volmer* (equação 17), substituindo-se i , i_0 e η por Δi , i_{corr} e ΔE , respectivamente. Também tem que, $2,303/b_a$ e $2,303/b_c$ são equivalentes a $\alpha zF/RT$ e $-(1-\alpha)zF/RT$.

A validade da equação 35 ocorre somente para regiões do gráfico de E vs. \log/i que são retas. Ela não se aplica quando E_{corr} está próximo de um dos potenciais de equilíbrio E_{Me} ou E_H , o que ocorre a menos de 30 mV desses potenciais (WOLYNEC, 2003).

Diante do exposto, com os valores de b_a e b_c podemos calcular a taxa de corrosão i_{corr} utilizando-se a equação de *Wagner-Traud* (equação 35), com um par de valores (ΔE , Δi) ou, com maior precisão, por regressão linear entre Δi e $[\exp(2,303\Delta E/b_a) - \exp(2,303\Delta E/b_c)]$. O valor da taxa de corrosão obtida dessa maneira não é muito precisa, daí a utilização de outros métodos para se obter o valor da taxa de corrosão (WOLYNEC, 2003).

Da mesma forma que a equação de *Butler-Volmer*, a equação de *Wagner-Traud* possui duas exponenciais que variam de modo oposto com o valor de ΔE . Em geral, quando se tem valores de $|\Delta E| \geq 30 \text{ mV}$, uma das exponenciais se torna desprezível com relação à outra e obtêm-se equações semelhantes às de Tafel: (WOLYNEC, 2003)

$$\Delta E_a = b_a \log \frac{\Delta i_a}{i_{corr}} \quad (36)$$

$$\Delta E_c = b_c \log \frac{|\Delta i_c|}{i_{corr}} \quad (37)$$

Quando se representa a equação de *Wagner-Traud* em um gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$, obtêm-se o gráfico 6. Com o auxílio deste gráfico pode-se extrapolar as retas de Tafel para o potencial de corrosão E_{corr} e obter o valor da taxa de corrosão i_{corr} . Isto é a base do método conhecido como *extrapolação da reta de Tafel* (WOLYNEC, 2003).

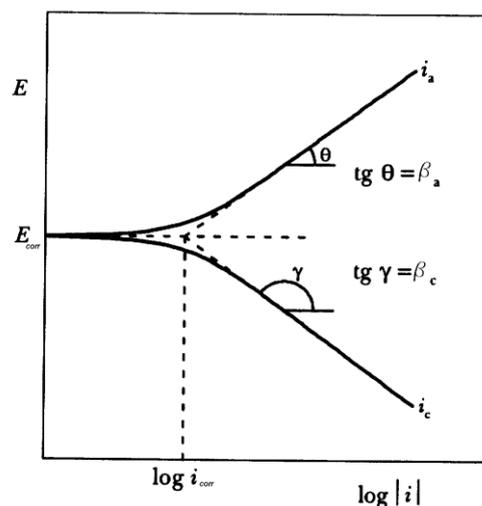


Gráfico 6- Representação da Equação de *Wagner-Traud* num gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$.

Para o método da extrapolação da reta de Tafel poder ser usado, o conjunto de valores experimentais (E , Δi), quando plotado num gráfico E vs. $\log|i|$ tem que definir pelo menos uma reta (WOLYNEC, 2003).

O método da extrapolação da reta de Tafel é usado com sucesso para obter a taxa de corrosão do ferro comercialmente puro em diferentes meios ácidos. Porém, o seu emprego para medir a taxa de corrosão de aços-carbonos, que apresentam nesses meios maiores taxas de corrosão, é muito limitado, já que não se consegue obter trechos muito lineares nas curvas de polarização (WOLYNEC, 2003).

2.7.4 Método da Polarização Linear

O método da resistência à polarização linear (RPL) determina a resistência efetiva da interface metal-solução em baixas frequências, onde a capacitância da dupla camada não contribui significativamente para a corrente medida (COTTIS, 2006).

A resistência a polarização está relacionada com a taxa de corrosão generalizada para metais no potencial de corrosão E_{corr} ou próximo dele. As medidas de resistência a polarização são um método acurado e rápido para medir a taxa de corrosão generalizada. Ela tem aplicação no monitoramento em tempo real da corrosão (ASTM G 59-97, 2008).

O método da resistência a polarização linear tem por base a equação de *Stern & Geary* (1957) para a determinação da taxa de corrosão. Essa equação é muito mais simples para o cálculo da taxa de corrosão do que as equações vistas anteriormente.

A equação de *Stern & Geary* é obtida derivando-se a equação de *Wagner-Traud* (equação 35) com relação à ΔE : (WOLYNEC, 2003)

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i_{corr} \cdot \left[\frac{2,303}{b_a} \cdot e^{\frac{2,303\Delta E}{b_a}} - \frac{2,303}{b_c} \cdot e^{\frac{2,303\Delta E}{b_c}} \right] \quad (38)$$

No potencial de corrosão E_{corr} , tem-se que $\Delta E=0$, então a derivada anterior será:

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E}\right)_{\Delta E=0} = 2,303 \cdot i_{corr} \cdot \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|}\right) \quad (39)$$

ou,

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{Rp} \quad (40)$$

na qual:

$$Rp = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i}\right)_{\Delta i=0} \quad (41)$$

Ou seja, no método da resistência a polarização linear, aplica-se ao metal uma pequena variação de potencial $\Delta E(t)$, definida com relação ao potencial de corrosão ($\Delta E = E - E_{corr}$), para então se medir as correntes resultantes. A resistência a polarização, R_p , de um eletrodo é definido pela equação 41 como o declive da curva de potencial vs. densidade de corrente em $i=0$ (ASTM G 59-97, 2008).

A densidade de corrente é dada por i . A densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , está relacionada com a resistência a polarização pelo coeficiente de *Stern-Geary*, B : (ASTM G 59-97, 2008)

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{Rp} \quad (42)$$

A dimensão de R_p é ohm.cm^2 ; i_{corr} é $\mu\text{A/cm}^2$, e B é V . O coeficiente de *Stern-Geary* está relacionado com as inclinações anódicas de catódicas de Tafel pela equação: (ASTM G 59-97, 2008)

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (43)$$

A unidade das inclinações de Tafel é V . A taxa de corrosão, TC , em mm por ano pode ser determinada pela equação (44) onde EW é a massa equivalente das espécies em gramas e ρ é a densidade do material em g/cm^3 (ASTM G 59-97, 2008).

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad (44)$$

A equação (38) é conhecida como *equação de Stern & Geary*. R_p é o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental traçada no gráfico de E vs. Δi (WOLYNEC, 2003).

A equação (38) é a base do *método de polarização linear* para a medida da taxa de corrosão, muitas vezes também designado como *método de Stern-Geary*. A utilização desse método parte do conhecimento das inclinações de Tafel b_a e b_c . Para se calcular a taxa de corrosão i_{corr} , necessita-se do valor de R_p , o qual é obtido através da curva de polarização plotada no gráfico E vs. $\log/i/$, traçando-se a tangente à mesma no potencial de corrosão. R_p é o declive dessa tangente (WOLYNEC, 2003).

A principal vantagem do método da polarização linear quando comparado ao método da extrapolação da reta de Tafel é que aplicamos um valor de potencial não muito afastado do potencial de corrosão, ou seja, aplicamos pequenos valores de potencial. Pode-se aplicar valores de $|\Delta E|$ de até 50 mV ou menores, pois, dessa forma, o sistema sofrerá uma menor perturbação com correntes menores. No método da extrapolação da reta de Tafel os valores de $|\Delta E|$ podem ultrapassar 200 mV (WOLYNEC, 2003).

Pelo uso de resultados experimentais prévios que mostraram uma boa correlação empírica entre os valores de $\Delta E/\Delta i$, obtidos para pequenos valores de ΔE (menores que 10 mV), e a velocidade de corrosão avaliada por perda de massa, Stern (1958) propôs que a determinação da resistência de polarização poderia ser feita por uma única medida de $(\Delta E, \Delta i)$, desde que ΔE fosse suficientemente pequeno (até 10 mV), pois próximo da origem à curva $\Delta E=f(\Delta i)$ é aproximadamente linear. De outra forma, o declive da tangente no potencial de corrosão é substituído pelo declive da reta unindo o ponto $(\Delta E, \Delta i)$ à origem, ou seja, pela aproximação: (WOLYNEC, 2003)

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \cong \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (45)$$

Essa aproximação, apesar de muito questionada inicialmente, passou a constituir a base de diversos equipamentos comerciais para a medida da taxa de corrosão, com grande aceitação nas indústrias de processos químicos. Isto porque, industrialmente o maior interesse é na monitoração da corrosão, ou melhor, no acompanhamento das variações de corrosividade dos diferentes meios. Não há interesse em saber o valor exato da taxa de corrosão, mas, sim, a sua variação. Neste caso, a aproximação 45 não afeta significativamente os resultados. Acompanha-se, portanto, o valor do R_p . Caso o mesmo diminua, significa que a corrosividade do meio aumentou (WOLYNEC, 2003).

A resistência de polarização linear indica a resistência que um material, exposto a determinado eletrólito, oferece à oxidação quando da aplicação de um potencial externo. Desta forma, um valor alto de R_p indica que o material não é susceptível à corrosão. Um baixo valor indica um alto potencial de corrosão (KAEFER, 2004).

Os valores mais utilizados de ΔE nas medições são +10 mV para polarizações anódicas e -10 mV para as polarizações catódicas. O erro relativo para várias combinações de inclinações de Tafel entre 30 mV e infinito variam, para estes valores de ΔE , entre -50,4% e +31,2%, sendo que o menor erro, de 0,6%, é observado quando $b_a/b_c=120$ mV. Para diminuir o erro temos que diminuir o valor de ΔE , mas isso levaria a imprecisões experimentais, pois o seu valor não pode ser muito pequeno. Barnartt (1969) investigou os maiores valores que podem ser atribuídos a ΔE sem que o erro ultrapasse 5%. Como conclusão, ele constatou que para $b_c=-118,3$ mV e b_a variando entre 65,7 e 592 mV, o máximo valor de ΔE varia entre 6mV e 57 mV. Portanto, em um sistema aonde $b_a=98,6$ mV e $b_c=-118,3$ mV, os valores de ΔE que conduzem a um erro não maior que 5% devem estar compreendidos entre -42,5 mV e 16,2 mV (WOLYNEC, 2003).

Como visto anteriormente, a determinação da taxa de corrosão pelo método da resistência a polarização linear parte do conhecimento prévio das constantes de Tafel b_a e b_c . Entretanto, isto é um fator limitante do método, pois em muitos casos o valor dessas constantes não é conhecido (WOLYNEC, 2003).

Quando não se possui o conhecimento dos valores das inclinações de Tafel, o método da polarização linear pode ser usado para se estimar a taxa de corrosão dentro de uma faixa de precisão, ou seja, para determinar a ordem de grandeza da

taxa de corrosão, mas não o seu valor exato. A faixa de valores de b é limitada geralmente entre 0,03 e 0,18 V. Valores de 0,03 V bem como de 0,18 V são bem raros. Para a maioria das reações os valores de b ficam entre 0,06 V e 0,12 V (WOLYNEC, 2003).

A técnica da resistência de polarização está baseada em equações teóricas e só deve ser utilizada se as seguintes suposições forem verdadeiras: (KAEFER, 2004)

- A corrosão é uniforme;
- O mecanismo de corrosão consiste, apenas, de uma reação anódica e uma catódica.
- O potencial de corrosão não está próximo ao potencial redox de cada reação;
- Reações secundárias, ou seja, aquelas reações que não estão diretamente relacionadas ao processo de corrosão, mas que envolvem transferência de carga, não são significantes;
- Os metais ou ligas apresentam cinética de Tafel para ambas as reações, anódica e catódica.
- As medidas são feitas sobre um pequeno intervalo de polarização, de tal forma que a curva potencial-corrente é essencialmente linear.

Como foi desenvolvida com base nos fundamentos de corrosão uniforme, a técnica só deve ser utilizada para avaliação deste tipo de corrosão, fornecendo pouca ou nenhuma informação sobre corrosão localizada (KAEFER, 2004).

2.8 TRABALHOS RELACIONADOS COM A PESQUISA

2.8.1 Trabalho de Videm e Koren

No trabalho intitulado *“Corrosion, Passivity and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO_3^- , CO_2 , e Cl^- ”*, Videm e Koren descobriram um novo tipo de passividade que ocorre em aços carbonos em um range de CO_2 , HCO_3^- , NaCl e potencial. Para tanto, foram feitos testes em célula de vidro de 2L, com espécimes

de pequenas dimensões (1,5 cm²). O meio foi desoxigenado através do borbulhamento de N₂ por cerca de 15 h antes dos experimentos. Os experimentos foram feitos sob fluxo de gás e com agitação. A temperatura do experimento foi mantida em 25 °C e foram utilizados potenciostatos com acessórios normais para fazer as medidas (VIDEM *et al*, 1993).

Foram obtidos resultados para a exposição em meios contendo soluções de NaHCO₃ de várias concentrações. Foram utilizadas soluções de 0,5 M, 0,1 M, 0,03 M, 0,003 M e 0,01 M. Os valores de pH, contração de CO₃²⁻, concentração de H₂CO₃ e o potencial de passividade para as soluções podem ser vistas na tabela 1 (VIDEM *et al*, 1993).

Tabela 1- Valores de pH, Concentrações e potenciais de passividade para as soluções (VIDEM *et al*, 1993).

pH NaHCO ₃ , M	CO ₂ , kPa	CO ₃ ²⁻ M	pH	H ₂ CO ₃ M	Passivação V _{SCE}
0.5	0	2.0 E-2	8.08	1.7 E-5	- .68 to - .65
0.1	0	4.5 E-3	8.12	3.2 E-6	- 0.65
0.03	0	1.6 E-3	8.2	7.9 E-7	- 0.37
0.01	0	4.4 E-4	8.11	3.2 E-7	+ 0.6
0.5	100	3.6 E-3	7.33	9.7 E-5	- 0.64
0.1	100	1.5 E-3	6.33	"	- 0.2
0.03	100	1.3 E-5	6.11	"	+ 0.75
0.01	100	1.5 E-6	5.63	"	+ 1.5
0.003	100	1.3 E-7	5.1	"	No ^(B)
0.001	100	3.4 E-10	3.8	"	No

Para as soluções de NaHCO₃ sem oxigênio o aço exibiu um comportamento ativo para o passivo e a máxima corrente ocorreu para o mesmo potencial de -0,65 V para as soluções de 0,1 e 0,5 M de NaHCO₃. Para concentrações menores esse potencial aumentou, ficando em torno de 0,6 V para 0,01 M. Todas as espécies expostas a esses meios exibiram a mesma aparência, não se detectando produtos de corrosão por exame microscópico (VIDEM *et al*, 1993).

Foi observado também que a densidade de corrente para o aço no estado ativo foi influenciado pela transferência de massa no líquido e ela aumentava conforme se aumentava a agitação. O potencial da densidade de corrente máxima foi pouco influenciado pela agitação. O efeito da agitação desapareceu quando a passividade total foi atingida. A densidade de corrente também foi influenciada pelo tratamento da superfície (VIDEM *et al*, 1993).

Para o aço no estado ativo, a densidade de corrente em um dado potencial aumentou com o aumento da concentração de NaHCO_3 . Entretanto, a máxima densidade de corrente antes da passivação foi obtida para a menor concentração (0,01 M) devido ao aumento do potencial de passivação. A passividade ocorreu pela diminuição gradual da corrente conforme se aumentava o potencial. No estado passivo, a densidade de corrente as vezes exibia um segundo pico para o potencial em torno de -0,3 V (VIDEM *et al*, 1993).

Para avaliar o efeito do CO_2 nas soluções de NaHCO_3 , os experimentos foram feitos substituindo-se o borbulhamento de N_2 por CO_2 . Isto aumentou a concentração de ácido carbônico H_2CO_3 e reduziu o pH e a concentração de CO_3^{2-} . Observou-se que o potencial de passivação se elevou. A saturação com CO_2 aumentou o potencial da densidade de corrente máxima de -0,6 V para -0,48 V, aumentando a densidade de corrente por um fator de 20. A redução da concentração de NaHCO_3 também reduziu o pH e aumentou o potencial de passivação. Conseqüentemente, a densidade de corrente máxima no estado ativo aumentou substancialmente. O potencial de corrosão, E_{corr} , diminuiu pela presença do CO_2 , pois o H_2CO_3 aumentou a velocidade da reação catódica. A densidade de corrente do aço carbono no estado passivo mostrou-se inafetada pela presença de CO_2 (VIDEM *et al*, 1993).

A dissolução anódica do Fe é complicada e o estado da superfície do metal não é muito conhecido. Geralmente, duas densidades de correntes máximas ocorrem para varreduras potenciodinâmicas. Após o primeiro pico de corrente, o Fe é dito como estando no estado pré-passivo. Este comportamento tem sido atribuído a dois mecanismos de dissolução, um operando em baixos potenciais, com gradiente de Tafel de cerca de 0,03 V/dec, e outro em altos potenciais, com um gradiente de Tafel em torno de 0,12 V. A falta do estado pré-passivo no trabalho de Videm e Koren está de acordo com os resultados de Hurlen, o qual descobriu que este pico diminui com o aumento de pH e dificilmente é noticiado em pH acima de 6,5 (VIDEM *et al*, 1993).

Nos eletrodos utilizados neste estudo, a região antes de ocorrer a passivação era muito pequena para a determinação do gradiente de Tafel. Assim, um valor grosseiro de 0,13 V/dec foi encontrado em 0,1 e 0,5 M de NaHCO_3 . Portanto, concluiu-se que os eletrodos não estavam em seu estado ativo, mas sim num estado

pré-passivo, o qual foi atribuído às espécies adsorvidas na superfície (VIDEM *et al*, 1993).

A concentração de NaHCO_3 , agitação e a rugosidade da superfície aumentam a densidade de corrente anódica. Se o potencial está muito perto de E_{corr} ou da máxima corrente, a densidade de corrente em uma dada taxa de agitação aumenta proporcionalmente com a concentração de NaHCO_3 (0,01 até 0,5 M). O efeito do pH, H_2CO_3 e do CO_3^{2-} foi insignificante nesta faixa de potencial (VIDEM *et al*, 1993).

Para reações eletroquímicas sob controle difusional e por controle de transferência de elétrons, o efeito da agitação desaparece em baixas densidades de corrente. A difusão limita a densidade de corrente quando a mesma é alta, assim o grau de agitação controla a taxa de reação ao invés do potencial. Entretanto, neste trabalho isto não ocorreu. Nenhum potencial limite foi afetado pela agitação. Assim, um controle misto entre a transferência de massa e de carga existe, em desacordo com a teoria clássica. Esse efeito da agitação suporta a idéia de que o aço nunca esteve no estado ativo em soluções com concentração significativa de HCO_3^- (VIDEM *et al*, 1993).

A corrente no estado passivo foi pouco influenciada pela concentração de HCO_3^- e pela presença de NaCl e CO_2 . O crescimento do filme passivo foi o mecanismo dominante no consumo da corrente anódica. O potencial de passivação aumentou com a diminuição da concentração de NaHCO_3 e com a presença de CO_2 . Apesar do potencial de passivação não ser uma função de HCO_3^- ou do pH, os menores potenciais de passivação ocorreram em soluções com a maior concentração de CO_3^{2-} . Isto é razoável se o material do filme passivante para baixos potenciais no domínio passivo contém FeCO_3 . Davies e Burstein não detectaram carbonato no crescimento do filme passivo em altos potenciais, mas mencionaram a possibilidade dele ter desaparecido quando Fe^{2+} foi oxidado (VIDEM *et al*, 1993).

2.8.2 Trabalho de Wu *et al*.

No trabalho “*Effect of HCO_3^- concentration on CO_2 corrosion in oil and fields*”, os pesquisadores investigaram o efeito da concentração de HCO_3^- na corrosão por

CO₂ através de medidas de polarização e pelo método da perda de massa. Sob condições de alta pressão e alta temperatura, a taxa de corrosão do aço X65 diminuiu com o aumento da concentração de HCO₃⁻, enquanto o pH da solução diminuiu. As curvas de polarização demonstraram que a densidade de corrente catódica diminuiu com o aumento da concentração de HCO₃⁻ em baixas concentrações de HCO₃⁻. Quando a concentração de HCO₃⁻ atinge 0,126 mol/L, o aumento da concentração de HCO₃⁻ promove reações catódicas. O comportamento anódico é um processo ativo em baixas concentrações de HCO₃⁻ e a densidade de corrente anódica diminuiu com o aumento da concentração de HCO₃⁻. Um comportamento ativo-passivo muito evidente foi exibido no processo anódico em 0,126 mol/L de HCO₃⁻ (ZHANG *et al*, 2006).

Os pesquisadores utilizaram cupons de aço API X65 no experimento, alta pressão e alta temperatura em uma autoclave de 10 L. O eletrólito foi feito com reagente analítico e água deionizada, simulando a água retirada de poços de óleo e gás. A solução foi desoxigenada pelo borbulhamento de CO₂ por 4 h antes dos experimentos. Após os testes, os cupons foram removidos da autoclave e divididos em dois grupos: cupons que passaram por um processo de “limpeza” (desincrustados) e tiveram seu peso medido em uma balança, e cupons que não foram limpos. Para esses, a morfologia e composição dos filmes formados foram analisados por SEM, EDS e XRD. Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula de três eletrodos e cupons de aço API X65 em forma de hastes. Os experimentos foram feitos em uma unidade Solartron 1280. Todos os experimentos eletroquímicos foram feitos na temperatura de 65 °C sob pressão atmosférica (ZHANG *et al*, 2006).

O efeito do HCO₃⁻ na corrosão por CO₂ do aço possui muitos questionamentos. Por um lado, o HCO₃⁻ aumenta o pH da solução, o que diminuiu a redução do H⁺ e a dissolução dos filmes de corrosão (FeCO₃), diminuindo a taxa de corrosão do aço carbono. Entretanto, o HCO₃⁻ participa na redução catódica diretamente e promove a dissolução do aço carbono (ZHANG *et al*, 2006).

Para uma pressão parcial de 0,3 MPa e temperatura de 65 °C e taxa de vazão de 0 ou 0,5 m/s, três cupons foram medidos após a remoção dos filmes em cada teste. Foi visto que a perda de massa diminuiu e o pH aumenta com o aumento da concentração de HCO₃⁻. Isto se deve ao menor pH em menores concentrações de

HCO_3^- , sendo o processo catódico a redução do H^+ . O pH aumenta rapidamente com o aumento da concentração de HCO_3^- , o que diminui a redução de H^+ , pois a redução do H_2CO_3 e do HCO_3^- torna-se mais importante e, portanto, reduz-se a taxa de corrosão (ZHANG *et al*, 2006).

Os pesquisadores também verificaram o efeito da taxa de fluxo. Eles observaram que o efeito do fluxo depende da concentração de HCO_3^- na solução. A taxa de corrosão sob condições dinâmicas (0,5 m/s) é obviamente maior do que aquela para condições estáticas em baixas concentrações de HCO_3^- . No entanto, quando a concentração de HCO_3^- atinge 0,126 mol/L, não foi observada nenhuma diferença na taxa de corrosão entre a condição dinâmica e a estática. Para baixas concentrações de HCO_3^- , o processo catódico constitui-se principalmente da redução de H^+ . O fluxo de fluido pode acelerar a difusão de H^+ e promover o processo catódico. Os filmes de corrosão formados em pH baixo, não são protetivos e são fracos, sendo fáceis de se “retirar”, perdendo-se a proteção quando há fluxo do fluido. Porém, o processo catódico, em altas concentrações de HCO_3^- , é basicamente dado pela redução de H_2CO_3 , HCO_3^- . Os filmes de corrosão são mais compactos, íntegros e pouco influenciados pelo fluido. Assim, a diferença entre a taxa de corrosão entre a condição estática e a dinâmica é insignificante (ZHANG *et al*, 2006).

O efeito da concentração de HCO_3^- na morfologia e nas propriedades dos filmes de corrosão também foi avaliado por análise de superfície. Os resultados mostraram que cristais de FeCO_3 foram encontrados em baixas concentrações de HCO_3^- , enquanto que os componentes Ca, Mg são formados para altas concentrações de HCO_3^- como grãos cristalinos compactos, os quais estão relacionados a redução da taxa de corrosão. Isto indicou que em pH elevado, Ca^{2+} e Mg^{2+} são mais fáceis de serem precipitados do que o Fe^{2+} . Os compostos Fe^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} se depositam para formar o complexo de carbonato $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$. Em condições dinâmicas, os filmes formados na solução de 0,0047 mol/L de HCO_3^- são fracos e não protetivos. Parte desses filmes é “destruída” com o fluxo de fluido, o que resulta numa taxa de corrosão maior comparada com as condições estáticas. Entretanto, quando se aumentou a concentração de HCO_3^- para 0,126 mol/L, não se encontrou nenhuma diferença entre os filmes formados sob a condição dinâmica e a estática, sendo ambos compostos de complexos de carbonato com grãos cristalinos

e compactos. Esse filme resiste ao fluxo de fluido, diminuindo a taxa de corrosão (ZHANG *et al*, 2006).

Os resultados da curva de polarização para a condição de 0,1 MPa, 65 °C e 0m/s, mostrou que a densidade de corrente catódica diminuiu com o aumento da concentração de HCO_3^- devido ao aumento do pH. Quando a concentração de HCO_3^- atinge 0,126 mol/L, a densidade de corrente catódica aumenta com a concentração de HCO_3^- devido a redução direta de H_2CO_3 . O HCO_3^- torna-se dominante e o aumento na concentração de HCO_3^- promove o processo catódico. O processo anódico exibiu a transição entre a ativação e a passivação e a densidade de corrente diminuiu com o aumento da concentração de HCO_3^- . Para a concentração de 0,126 mol/L visualizou-se um comportamento ativo-passivo bem evidente, o que indica que os filmes de corrosão são formados preferencialmente em altos pH e inibem o processo de dissolução anódica (ZHANG *et al*, 2006).

No que diz respeito aos parâmetros eletroquímicos avaliados (E_{corr} , I_{corr} , B_a e B_c), foi visto que o E_{corr} decaiu de -713,68 mV para -787,54 mV com o aumento da concentração de HCO_3^- . A densidade de corrente de corrosão decaiu para concentrações de HCO_3^- menores que 0,042 mol/L e aumentou quando a concentração atingiu 0,126 mol/L. Este resultado obtido foi diferente do obtido para os experimentos realizados em alta pressão. Nos experimentos de alta pressão e temperatura, sempre se formavam filmes de corrosão. O aumento da concentração de HCO_3^- , aumenta o pH da solução, o que resulta num filme compacto e integral e na diminuição da sua solubilidade. Este efeito é mais dominante do que o efeito do HCO_3^- aumentar a taxa de corrosão devido a promoção das reações catódicas (ZHANG *et al*, 2006).

2.8.3 Trabalho de Lopez *et al*.

No trabalho “*Efeito do fluxo de eletrólito sobre a resistência a corrosão de um aço inoxidável austenítico AISI 304L*” os pesquisadores avaliaram a influência das condições de fluxo de eletrólito e de partículas nos mecanismos de corrosão de um aço austenítico AISI 304L. As amostras de aço inoxidável foram submetidas a

ensaios de corrosão e corrosão-erosão através de um potenciostato (PAR modelo 273) para se obter as curvas de polarização. Para os ensaios de corrosão se utilizou uma solução 3,5% de NaCl e para os ensaios de corrosão-erosão, utilizou-se partículas de quartzo em suspensão (10%) (LOPEZ *et al*, 2009).

Para os ensaios de polarização foi utilizado um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina. A temperatura de ensaio foi mantida em torno de 23 °C. Foram determinados vários parâmetros das curvas de polarização potenciodinâmica: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente passiva (I_{pass}) e potencial de pite (E_p). Durante os ensaios de polarização, o valor do potencial, a partir do qual se observou um crescimento contínuo e abrupto na densidade de corrente anódica, foi denominado potencial de pite. Os ensaios de corrosão foram realizados em célula eletroquímica convencional enquanto que os ensaios de corrosão por fluxo e de erosão-corrosão foram realizados em uma célula eletroquímica modificada com o auxílio de uma bomba peristáltica. A velocidade média do fluido era de cerca de 4 m/s (LOPEZ *et al*, 2009).

Observou-se que as curvas de polarização obtidas se deslocaram para densidades de corrente maiores com a introdução de fluxo e de partículas. O potencial de corrosão e de pite se deslocou para valores menos nobres, indicando um aumento na taxa de reação da superfície e uma diminuição das propriedades protetoras da camada passiva. A curva para erosão-corrosão mostrou um estado passivo, ainda que a densidade de corrente passiva seja cerca de 100 vezes maior do que o valor usual observado no estado estático (LOPEZ *et al*, 2009).

O deslocamento das curvas para densidades de corrente maiores é uma evidência de que a camada passiva que se forma na superfície do aço está sendo continuamente removida pela ação do fluxo e pela presença de sólidos, confirmando que a corrosão é aumentada pela erosão (LOPEZ *et al*, 2009).

Os pesquisadores ressaltam que a dissolução e/ou remoção mecânica da camada passiva pode ser aumentada pela turbulência do fluido. Sob condições de impacto, os esforços cortantes na superfície podem ser suficientes para remover a camada passiva em áreas defeituosas, expondo o material base ao eletrólito e aumentando o processo de oxidação. Isso dificulta a formação inicial da camada passiva ou modifica suas características estruturais, criando uma camada diferente

daquela formada em condições estáticas ou danificando-a uma vez formada (LOPEZ *et al*, 2009).

O impacto do fluido também pode aumentar a reação catódica em locais ativos aumentando a taxa de reação global e facilitar o transporte de íons metálicos longe da superfície. A perturbação do fluxo muda a estrutura da camada limite hidrodinâmica e de difusão e cria uma condição de corrosão em que o equilíbrio das reações de corrosão não se mantém. Ao se aumentar a velocidade, aumenta-se a transferência de quantidade de movimento em comparação com a condição estagnada. Nas reações de corrosão, os íons agressivos devem chegar até a superfície do metal e os produtos de corrosão são levados para longe da superfície. Íons e moléculas podem alcançar a superfície metálica por difusão molecular, como resultado de um gradiente de concentração. Em solução estagnada, os átomos da superfície entram na solução como íons, por um processo eletroquímico. Com o jato criando um fluxo perturbado sobre a superfície da amostra, a quantidade de matéria que alcança a superfície é aumentada pela ação do fluxo, o transporte de oxigênio até a superfície melhora, mas os íons de cromo, necessários para a formação da camada passiva, vão embora facilmente devido ao aumento da transferência de massa através da camada de difusão, que é mais fina, tornando a formação da camada passiva mais difícil. Mesmo formada, como indica a zona vertical das curvas de polarização, essa camada passiva é mais fina, e provavelmente descontínua e menos resistente do que a formada em condições de estagnação. Por outro lado, a presença do fluxo, além de promover o transporte dos íons de cromo para longe da superfície, aumenta a intensidade das reações catódica e anódica, promovendo o aumento da taxa de corrosão e deslocando as curvas para densidades de corrente maiores (LOPEZ *et al*, 2009).

2.8.4 Trabalho de Crolet *et al*.

No trabalho intitulado “*Electrochemical Properties of Iron Dissolution in the Presence of CO₂- Basic Revisited*”, Crolet *et al.*, estudaram o mecanismo da reação anódica da corrosão do aço carbono por CO₂ utilizando-se de duas medidas

eletroquímicas: varredura potenciodinâmica e medidas galvanostáticas. Para tanto, os autores usaram uma célula de vidro de três eletrodos (eletrodo de trabalho de aço carbono X65 do tipo cilindro rotativo - 4000 rpm, contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl), pressões parciais de CO₂ entre 0 e 1 bar e pH entre 2-7. Como resultado, Crolet *et al.*, observaram mecanismos diferentes para pH<4 e pH>5. Entre 4-5, observou-se uma transição entre os dois tipos de mecanismos. Foram obtidos ordens de reação e coeficientes de Tafel diferentes daqueles assumidos previamente. Assim, propôs-se um mecanismo misto para a reação anódica coerente com os resultados obtidos para os dois intervalos de pH (CROLET *et al*, 1996).

Até o momento do estudo de Crolet *et al.*, poucos trabalhos se dedicaram ao estudo detalhado da dissolução do ferro em soluções contendo CO₂, tanto que um novo estudo foi proposto para tal. Os resultados experimentais obtidos permitiram que os autores propusessem um novo esquema que levasse em consideração o pH e a pressão parcial do CO₂ de maneira correta (CROLET *et al*, 1996).

Com relação ao efeito do pH, em pH<4 foi observado que para as soluções de CO₂ foram obtidas inclinações de Tafel e ordem de reação diferentes daquelas propostas por Bockris *et al.* (mecanismo *BDD*). Foram obtidos valores entre 20 a 35 mV/déc. para o coeficiente de Tafel e ordem de reação oscilando em torno de 2 (CROLET *et al*, 1996).

As medidas realizadas em pH entre 4 e 5 foram as mais difíceis de se interpretar. O coeficiente de Tafel variou entre 30 e 60 mV/déc. e a ordem da reação variou entre 2 e 1 indo para 0 a medida que o pH aumentava. Este fato sugere que a transição de um mecanismo anódico em outro ocorre entre o pH 4 e 5 (CROLET *et al*, 1996).

A influencia do pH na dissolução completa do ferro desapareceu para as soluções com pH>5. O coeficiente de Tafel obtido para estas soluções variou entre 80 a 120 mV/déc. (CROLET *et al*, 1996).

Os experimentos galvanostáticos foram conduzidos com corrente a 1 mA/cm². Para as soluções com pH<4 uma inclinação de 60 mV por unidade de pH foi obtida para as soluções saturadas de CO₂. Já para as soluções saturadas com N₂, uma inclinação de 40 mV por unidade de pH foi medida o que está de acordo com o mecanismo *BDD*. Para as soluções com pH entre 4 e 5, a interpretação dos dados

obtidos foi muito difícil, pois as inclinações variaram de 60 a 0 mV por unidade de pH. Assim, apenas se pode dizer que esta região é uma região de transição entre os dois mecanismos de dissolução do ferro. Por fim, para as soluções com $\text{pH} > 5$, o potencial medido não variou com o pH, confirmando a obtenção da ordem de reação de zero com respeito ao OH^- encontrado pela varredura potenciodinâmica. Porém, não foi possível obter nenhuma informação a cerca da inclinação de Tafel nesta região (CROLET *et al*, 1996).

Com relação ao efeito do CO_2 , medidas galvanostáticas de 1 mA/cm^2 foram feitas em $\text{pH} 3,6$ (pH constante), enquanto a pressão parcial do CO_2 era gradualmente aumentada de 0 para 1 bar. Igualmente como o obtido pela varredura potenciodinâmica, foi observada uma diminuição do potencial com o aumento da pressão parcial do CO_2 . O efeito da pressão parcial do CO_2 torna-se detectável para uma pressão parcial maior que 0,1 bar e extingui-se para uma pressão maior que 1 bar (CROLET *et al*, 1996).

Com os resultados experimentais foi possível deduzir uma fórmula geral para a equação da taxa de dissolução do ferro: (CROLET *et al*, 1996)

$$i_a = k \cdot [\text{OH}^-]^{a_1} \cdot (p_{\text{CO}_2})^{a_2} \cdot 10^{\frac{E}{b_a}}$$

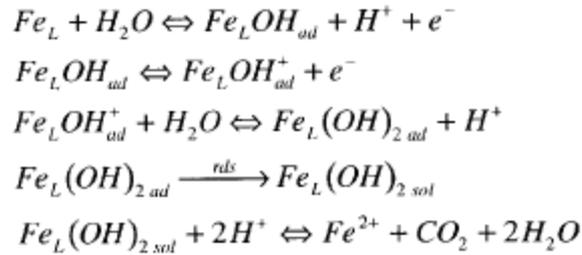
onde, para:

$$\begin{array}{llll} \text{pH} < 4 & \rightarrow & a_1 = 2 & \rightarrow & b_a = 0,03 \text{ V/déc} \\ 4 < \text{pH} < 5 & \rightarrow & a_1 = 2 \div 0 & \rightarrow & b_a = 0,03 - 0,12 \text{ V/déc} \\ \text{pH} > 5 & \rightarrow & a_1 = 0 & \rightarrow & b_a = 0,12 \text{ V/déc} \end{array}$$

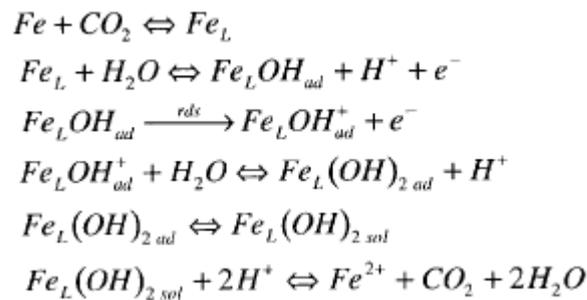
e, para:

$$\begin{array}{ll} p_{\text{CO}_2} < 10^{-2} \text{ bar} & \rightarrow & a_2 = 0 \\ 10^{-2} < p_{\text{CO}_2} < 1 \text{ bar} & \rightarrow & a_2 = 1 \\ p_{\text{CO}_2} > 1 \text{ bar} & \rightarrow & a_2 = 0 \end{array}$$

Para a proposta do mecanismo da reação anódica os autores assumiram que a ordem da reação com respeito com CO_2 era de 1. Assim, para $\text{pH} < 4$, o seguinte mecanismo foi proposto: (CROLET *et al*, 1996)



Para as soluções com $4 < pH < 5$, o seguinte mecanismo foi proposto: (CROLET *et al*, 1996)



Para as soluções com $pH > 5$, a taxa de reação anódica pode ser calculada através da seguinte equação: (CROLET *et al*, 1996)

$$i_a = k \cdot p_{CO_2} \exp\left(\frac{1}{2} \frac{FE}{RT}\right)$$

Com relação ao efeito do CO_2 , o recobrimento da superficial do metal com espécies de carbonato varia conforme a pressão parcial do CO_2 . Para pressão parcial do $CO_2 < 0,01$ bar o recobrimento é insignificante; para pressões entre $0,01 < p_{CO_2} < 1$ bar possui dependência do tipo Lagmuir; para $p_{CO_2} > 1$ bar, atingi-se um recobrimento de espécies carbônicas do tipo saturado (CROLET *et al*, 1996).

Pelos resultados apresentados fica claro que o mecanismo de dissolução do ferro em soluções contendo CO_2 pressuposto é inválido. O mecanismo *BDD* encontrado em ácidos fortes e em $pH < 4$ também não é aplicável para o caso de aço corroídos por soluções de CO_2 (CROLET *et al*, 1996).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

Este tópico traz a revisão bibliográfica sobre a teoria do ruído eletroquímico que será abordada neste trabalho.

3.1 A TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

A utilização da técnica de ruído eletroquímico (sigla REL ou RE para o inglês) no monitoramento da corrosão é algo recente, tendo seus primeiros estudos iniciados na década de 70-80 com o desenvolvimento de técnicas eletrônicas que permitiram a filtragem, medição e análise de valores diminutos de potencial e corrente (FÓFANO; JAMBO, 2007). A primeira medição de ruído eletroquímico em estudos de corrosão foi feita por Iverson em 1968. Tyagai examinou o ruído eletroquímico na engenharia eletroquímica mais ou menos no mesmo período (COTTIS, 2001).

Essa técnica da medição foi desenvolvida a partir das técnicas de corrente contínua para a avaliação da corrosão em metais. Esse tipo de medida envolve a aplicação de pequenas amplitudes de sinal cc (corrente ou potencial) em um metal, medindo-se a corrente ou o potencial resultante (COTTIS *et al*, 1999)

Apesar de o ruído eletroquímico ter sido estudado por 37 anos, somente recentemente é que uma base teórica para esta técnica foi derivada. Hoje é claro que a técnica permite um método, a determinação da resistência ao ruído eletroquímico (R_n), que permite a estimativa da taxa de corrosão. Também parece muito provável que o ruído eletroquímico forneça informações a cerca do tipo do processo corrosivo, embora a técnica ótima para isto ainda não está totalmente desenvolvida. No entanto, para a estimativa da taxa de corrosão, as medidas de ruído eletroquímico são relativamente pobres quando comparadas com as técnicas convencionas, mas apresentam uma grande habilidade para identificar o tipo de processo de corrosão que está ocorrendo, o que permanece sendo sua maior vantagem (COTTIS, 2006).

O número de aplicações industriais do ruído eletroquímico tem crescido consideravelmente nos últimos anos. A análise e a medição do ruído eletroquímico é um método promissor para se detectar vários tipos de corrosão: corrosão uniforme, pites, pites metaestáveis, corrosão por fendas, corrosão sob stress etc, bem como avaliar a performance dos inibidores (LEGAT, 2000 e WANG, 2005). A técnica do ruído eletroquímico tem sido bem aceita no monitoramento sob condições de formação de filmes finos, como é o caso da condensação em tubulações de gás e na corrosão atmosférica (TULLMIN, 2000).

Há dois principais usos para o ruído eletroquímico. O primeiro deles é baseado na análise transitória da corrente (e do potencial) e é direcionada para a detecção da corrosão localizada. A segunda aplicação consiste na determinação da taxa de corrosão a partir da medição das flutuações da corrente e do potencial, utilizando-se um terceiro eletrodo como eletrodo de referência. A primeira aplicação serve como uma ferramenta para se distinguir entre vários tipos de corrosão localizada, com base no formato e na amplitude da corrente transitória (HUET *et al*, 2001).

Estudos preliminares das características do fenômeno da corrosão localizada, principalmente a puntiforme e ao ataque por cavitação, mostraram a sensibilidade da técnica de REL na determinação de mudanças espontâneas em processos de corrosão. Alguns tipos de corrosão, em especial os processos localizados, têm características marcantes. Variações no potencial de corrosão podem ser observadas e correlacionadas com o ataque localizado. Assim, a técnica de ruído eletroquímico provou ser uma ferramenta muito útil, podendo identificar mudanças no comportamento dos materiais em certos ambientes. No entanto, ela pode ser utilizada apenas para monitorar variações do mecanismo de corrosão, dando pouca indicação a respeito do processo cinético envolvido. Descobriu-se também que a resposta a certas circunstâncias de corrosão generalizada ou uniforme podem ser analisadas e correlacionadas com outras técnicas eletroquímicas tais como a resistência a polarização, impedância eletroquímica e análise harmônica. Altos níveis de corrosão eletroquímica são associados com altos níveis de ruído (TULLMIN, 2000).

O foco recente da técnica de ruído eletroquímico tem sido o uso do sinal de ruído para se obter a resistência a polarização do sistema estudado, uma medida

que pode ser obtida facilmente por uma variedade de outras técnicas (TULLMIN, 2000).

A técnica de ruído eletroquímico de potencial foi determinada como sendo bem sensível aos primeiros estágios do ataque de corrosão atmosférica, respondendo antes que qualquer mudança fosse observada em qualquer outro tipo de sinal, segundo um estudo do Centro Industrial de Serviços de Proteção e Corrosão (CAPCIS) (TULLMIN, 2000).

Finos filmes de eletrólito de alta corrosividade podem se formar em muitos processos industriais. Estas condições são obtidas quando correntes gasosas são resfriadas abaixo do ponto de bolha. O filme resultante é muito concentrado em espécies corrosivas. O monitoramento da corrosão nesses meios é muito difícil em termos de projeto da sonda e no estabelecimento de técnicas de medição apropriadas. Assim, o ruído eletroquímico tem-se mostrado como promissor por essas razões, sendo extremamente sensível podendo ser utilizados em ambientes de baixa condutividade tais como quando há o recobrimento da superfície por uma fina camada de filme (TULLMIN, 2000).

Como mostrado no simpósio técnico regular sobre aplicações do ruído eletroquímico em campo no encontro anual de corrosão da NACE, o ruído eletroquímico já é utilizado em campo, como uma técnica complementar aos métodos de monitoramento tradicionais que não dão informações a respeito da corrosão localizada. Tentativas têm sido feitas para se automatizar a interpretação dos dados fornecidos pelo ruído eletroquímico para se obter um monitoramento em tempo real pelo uso de redes neurais (HUET *et al*, 2001).

3.2 PRINCÍPIO DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS CC (CORRENTE CONTÍNUA)

As medidas de taxa de corrosão que se utilizam de métodos cc (corrente contínua), envolvem a aplicação de pequenas amplitudes de sinal (corrente ou potencial) cc em um metal que sofre corrosão. A variação do potencial dividida pela variação na corrente fornece a resistência de polarização, que é inversamente proporcional à densidade de corrente de corrosão. Com a utilização de uma

constante apropriada, a densidade de corrente de corrosão pode ser calculada. A partir dela, calcula-se a taxa de corrosão pela lei de Faraday (COTTIS *et al*, 1999)

3.3 O RUÍDO ELETROQUÍMICO

Visando um melhor entendimento da técnica de ruído eletroquímico, podemos supor que uma peça metálica esteja imersa em um meio corrosivo e, como todo metal, apresente diferenças estruturais como mais de uma fase metalúrgica, contornos de grãos, tensões internas e etc. Esta anisotropia propicia a existência de uma infinidade de pilhas galvânicas microscópicas distribuídas ao longo de toda a superfície imersa do metal. Essas pilhas são formadas por regiões ou sítios anódicos e catódicos que, com o passar de pequenos intervalos de tempo, aparecem, desaparecem, invertem seu potencial ou formam novas combinações de pilhas (FÓFANO *et al*, 2007).

Existem múltiplas correntes de corrosão que tanto podem inverter o seu sentido como desaparecer. Esse processo é espontâneo. Quando se coloca uma peça metálica ligada eletricamente a outra peça de forma idêntica a sua, ambos imersos no mesmo eletrólito, os sítios eletroquímicos dos dois metais, mesmo eles sendo idênticos, nunca serão iguais. Eles se modificam rapidamente com o tempo.

Os sítios eletroquímicos dos dois metais, embora sendo de materiais idênticos, nunca são iguais. Numa dada fração de tempo, o somatório relativo dos sítios anódicos em um dos metais pode ser maior do que o somatório dos sítios anódicos no outro, o que gera a possibilidade da passagem de elétrons de um metal para o outro nesse mesmo instante. Como os metais são idênticos, a condição pode se inverter de ânodo para cátodo. Na verdade, nestas condições, isso se dá várias vezes em várias frações de segundos, dependendo do meio corrosivo (FÓFANO *et al*, 2007).

Quando temos corrosão uniforme, os dois metais flutuam em uma mesma média de corrente, não existindo salto significativo de corrente. Para o caso da corrosão localizada, pode haver eventos com correntes elevadas e com duração bem definida. Teremos alto fluxo de corrente entre os metais quando as quantidades

instantâneas de seus pontos de corrosão forem diferentes. Como é mínima a probabilidade do número de pontos ser idêntica aos dois espécimes no mesmo instante, o que levaria a um fluxo nulo de corrente, a corrente entre os espécimes pode ser detectada. O potencial de eletrodo dos espécimes também varia com o tempo devido aos vários processos superficiais como a formação de filmes e sua quebra. Assim, tanto a corrente como o potencial podem ser estudados (FÓFANO *et al*, 2007).

As flutuações temporais da corrente e do potencial são chamadas de “ruído da corrente” e “ruído do potencial”, respectivamente. O estudo desses sinais constitui a técnica do ruído eletroquímico. O ruído eletroquímico é definido como a flutuação aleatória e espontânea do potencial ou da corrente oriunda dos processos corrosivos. O ruído eletroquímico de potencial é a flutuação no potencial eletroquímico de um eletrodo relativo a um eletrodo de referência. Já o ruído eletroquímico de corrente é a flutuação na corrente eletroquímica. A medição do ruído eletroquímico é relativamente fácil. O problema está em extrair informações úteis dos dados obtidos. Algumas análises são simples enquanto que outras são mais complicadas (FÓFANO *et al*, 2007; COTTIS, 2006; COTTIS, 2001; COTTIS *et al*, 1999; TULLMIN, 2000; HUET *et al*, 2001; SMULKO *et al*, 2007 e BULLARD *et al*, 2002).

As flutuações na corrente e no potencial são ruído eletroquímico. Entretanto, deve-se lembrar que as propriedades do ruído se alteram conforme o filme de produto de corrosão é formado. É muito fácil que influências externas produzam efeitos no ruído eletroquímico medido. Pode ser muito difícil separar esses efeitos do ruído eletroquímico original após uma medida ser feita. Assim, deve-se ter muito cuidado na fase de medição do ruído (COTTIS *et al*, 1999)

No caso do aço imerso em soluções salinas não há uma estrutura óbvia do ruído, não se podendo dizer qual processo físico está produzindo isto. Como a reação de corrosão, nesse caso, é controlada pelo transporte de oxigênio para a superfície do metal, as causas prováveis do ruído estão associadas com as flutuações no transporte de oxigênio (COTTIS *et al*, 1999)

3.4 FORMAS DE MEDIÇÃO DO RUÍDO ELETROQUÍMICO

Podem ser usados aparelhos analógicos ou digitais, mas os amperímetros devem possuir resistência nula para não interferirem na impedância do sistema eletroquímico. No caso dos voltímetros, eles devem possuir impedância infinita (FÓFANO *et al*, 2007).

3.4.1 Medição do Ruído do Potencial

Há dois métodos para se medir o ruído do potencial:

- medir o potencial de um eletrodo de trabalho com relação a um eletrodo de referência de baixo ruído;
- medir o potencial entre dois eletrodos de trabalho equivalentes. Neste caso, os dois eletrodos produzirão quantidades iguais de ruído e o desvio padrão do ruído será $\sqrt{2}$ vezes maior do que a de um único eletrodo.

Quando se utiliza um eletrodo de referência, a diferença de potencial cc é maior, na faixa de 100 mV – 1 V ou mais, o que dificulta a medição de pequenas flutuações. Entretanto, com o uso de dois eletrodos idênticos perde-se qualquer mudança inicial no potencial devido, por exemplo, a formação de um produto de corrosão, pois os dois eletrodos tendem a sofrer a mesma mudança no potencial (COTTIS *et al*, 1999)

3.4.2 Medição do Ruído da Corrente

Como no ruído do potencial, há duas formas de medição:

- através da medição da corrente fluindo de um eletrodo de trabalho controlado potenciostaticamente. Essa forma de medição promove vantagens na interpretação dos dados obtidos. Como o potencial do eletrodo é constante, pouca ou quase

nenhuma corrente esta envolvida na carga ou descarga da capacitância da dupla camada. Entretanto, o uso de um potencial controlado significa que o ruído do potencial não pode ser medido no mesmo eletrodo (COTTIS *et al*,1999)

- através da medição da corrente fluindo entre dois eletrodos de trabalho. Esta forma de medição tem a vantagem de que o potencial dos eletrodos encontrará seu próprio nível. Assume-se que o método utilizado para a medição da corrente é aproximadamente ideal, e os dois eletrodos de trabalho estão no mesmo potencial. Isto significa também que o ruído do potencial do par de eletrodos de trabalho pode ser medido ao mesmo tempo em que o ruído da corrente. A desvantagem desse método é que as variações no potencial que são causadas pelo ruído de corrente ocasionam que uma parte da corrente seja consumida no carregamento e descarregamento da capacitância da dupla camada dos eletrodos, não sendo possível identificar qual dos dois eletrodos é responsável pela geração desses eventos transientes (COTTIS *et al*,1999)

Ambos os métodos tem suas aplicações. O primeiro é melhor para quando se pretende estudar individualmente as correntes transientes, como é o caso de estudo da iniciação da corrosão puntiforme (pites), enquanto que o segundo é melhor quando se requer registro contínuo do ruído de corrente e potencial (COTTIS *et al*,1999)

3.5 RUÍDO DO POTENCIAL E DA CORRENTE

O registro do potencial (ou da corrente) com o tempo consiste de duas partes: (COTTIS *et al*,1999)

- um valor cc;
- um ruído de potencial variando no tempo com um valor médio de zero.

O valor cc é simplesmente o valor médio do tempo de registro, $\overline{E(t)}$ ou $\overline{I(t)}$. O valor do ruído, denotado por $E_n(t)$ ou $I_n(t)$ é o tempo registrado menos o valor de cc: (COTTIS *et al*,1999)

$$E_n(t) = E(t) - \overline{E}$$

$$I_n(t) = I(t) - \bar{I}$$

3.6 AMPLITUDE MÉDIA DOS SINAIS DE RUÍDO

Na análise dos circuitos de ruído é conveniente a utilização de números para descrever a amplitude do sinal do ruído. Descreve-se a amplitude média do sinal do ruído através da variância desse sinal. A variância é o valor médio do quadrado do sinal do ruído. Assim, escrevemos $\overline{E_n^2}$ e $\overline{I_n^2}$ para demonstrar a variância. Ela tem unidades de V^2 ou A^2 . Usualmente, como não se trabalha com unidades de V^2 ou A^2 , é comum reportar as amplitudes do ruído como sendo a raiz quadrada positiva da variância ou o desvio padrão. Assim, escreve-se $\sqrt{\overline{E_n^2}}$ ou $\sqrt{\overline{I_n^2}}$ para o desvio padrão do potencial e da corrente, os quais possuem unidades de volts e amperes, respectivamente. Aqui, podemos ver que a variância tem unidades de V^2 e/ou A^2 ; como a potência dissipada em um resistor é igual a V^2/R ou I^2/R , é comum referir-se a $\overline{E_n^2}$ como a potência do ruído do potencial (*potential noise power*) e $\overline{I_n^2}$ como sendo a potência do ruído da corrente (*current noise power*), apesar deles não possuírem unidades de potencia efetivamente (COTTIS *et al*,1999)

3.7 RESISTÊNCIA AO RUÍDO

As medidas de ruído eletroquímico em um simples eletrodo que corrói propiciam informações importantes a cerca do processo eletroquímico que está ocorrendo, mas não permite obter a taxa de corrosão. A introdução de uma célula com dois eletrodos de trabalho (de mesmo material, mesmo tamanho e mesma forma de preparação da superfície), conectado com um amperímetro de resistência zero, de forma a ter o mesmo potencial de circuito aberto, possibilita obter a resistência ao ruído R_n , definida como o desvio padrão das flutuações do potencial

dividida pelo desvio padrão das flutuações da corrente. Os valores de R_n são ditos como similares aos valores da resistência a polarização R_p , podendo-se deduzir a taxa de corrosão através das relações de Stern-Geary (ABALLE *et al*, 2001).

3.8 ERROS NA MEDIÇÃO DO RUÍDO ELETROQUÍMICO

3.8.1 Interferência

Interferência é o ruído proveniente entre a fonte de interferência e o circuito de medição. As fontes mais comuns de interferências são as linhas de energia ac. Essa forma de interferência é facilmente distinguida do ruído eletroquímico, mas pode significar problemas. Se a interferência apresentar uma amplitude maior do que a do ruído que está sendo medido, isso pode sobrecarregar o sistema, vindo a saturar o amplificador, fazendo-o parar de funcionar adequadamente. *Aliasing* transforma o sinal de 50 ou 60 Hz para uma frequência menor, o que pode ser confundido com uma oscilação de baixa amplitude. Mesmo que isso seja reconhecido como uma contaminação, esse sinal é difícil de ser removido. Assim sendo, todo o esforço deve ser feito para minimizar a presença de interferências no sistema (COTTIS *et al*, 1999)

As interferências também podem ser originadas pela radiação eletromagnética as quais podem ser minimizadas através da proteção dos circuitos. Isto pode ser feito circundando os circuitos com um condutor conectado a terra (ou a outro ponto de baixa impedância). Assim, a radiação não conseguirá penetrar no condutor, não provocando interferências. Caso o condutor seja na forma de um Box condutivo, ele é denominado de gaiola de Faraday.

3.8.2 Aliasing

Embora a frequência de Nyquist (a ser explicada no item 3.12) defina a máxima frequência na qual as informações podem ser obtidas dos dados da amostragem, ela não previne o aparecimento de altas frequências nos dados da amostragem caso essas frequências estejam presentes no sinal de entrada. Este processo é conhecido como *aliasing*, e ele não pode ser tratado após o registro dos dados ter sido efetuado.

Para se evitar problemas de *aliasing* é necessário remover as frequências acima da frequência de Nyquist utilizando-se de um filtro anti-*aliasing low-pass* (COTTIS *et al*,1999)

3.9 ANÁLISE DO RUÍDO ELETROQUÍMICO

Os dados obtidos pela REL podem ser avaliados pelos seguintes métodos:

- *Leitura Digital no domínio do tempo*: neste método de ruído eletroquímico os valores de corrente e potencial são obtidos e apresentados em função do tempo. Ele pode introduzir alguns erros e limitações.

O número mínimo de amostras deve ser no mínimo igual a dois para cada frequência de ruído estudado. Sem isto não se pode obter a amplitude. A frequência limite de possível detecção é conhecida como frequência de Nyquist (f_n). Caso haja frequências no sinal amostrado acima de f_n , estas reaparecerão sobrepostas às frequências menores. Esse fenômeno é chamado de "*aliasing*". Não é possível distinguir o sinal de "*aliasing*" do sinal real o que torna necessário o uso de filtros para as frequências acima de f_n antes da amostragem. Outro efeito indesejável é a "quantização" do sinal digital, ou seja, a flutuação do sinal analógico pode ser maior que a resolução dos valores discretos da técnica digital. Normalmente o REL encontra-se entre 10^{-3} Hz a 1 Hz e muitos autores recomendam a sua amostragem em torno de 1 Hz (FÓFANO *et al*, 2007).

- *Análise Estatística*: este método permite a interpretação do REL de maneira simples e rápida. O caso mais simples é o uso do desvio padrão dos valores de potencial ou corrente para se estimar a resistência de transferência de carga (resistência idêntica à utilizada na polarização linear) (FÓFANO *et al*, 2007).

$$\frac{\sigma_V}{\sigma_i} = R_p \quad (46)$$

onde, σ_V é o desvio padrão dos valores de potencial e σ_i é o desvio padrão dos valores de corrente. R_p é a resistência à polarização linear.

Os resultados obtidos por esse métodos são mais precisos em meios onde a corrosão uniforme é predominante e, neste caso, podem ser usados como dados relativos de comparação com a técnica de RPL. Contudo, quando a corrosão localizada ocorre, há desvios para mais em relação aos obtidos com a técnica de RPL (FÓFANO *et al*, 2007).

- *Análise no domínio da Freqüência*: neste método a amostragem de sinal é igual a dos métodos anteriores, porém o sinal é transformado para o domínio da freqüência. A análise é dependente da seqüência dos dados obtidos. São duas as transformações usuais: a transformada rápida de Fourier (TRF) e o método da máxima entropia (MME). Ambas são baseadas na densidade espectral de potência, ou seja, a potência envolvida em cada freqüência do sinal. Se obtivermos a razão entre a densidade de potência e a freqüência, obteremos a densidade espectral de potencia (DSP). Para o potencial utilizamos o dimensional V^2/Hz e para a corrente A^2/Hz (FÓFANO *et al*, 2007).

A TRF é bem adequada para sinais periódicos e, portanto, bem sensível aos fenômenos de corrosão por célula oclusa. O MME é mais adequado à análise do REL, mas ainda pouco usado em estudos de corrosão. Tanto para a TRF como o MME existem programas computacionais adequados para os seus cálculos (FÓFANO *et al*, 2007).

Para a realização dos estudos dos processos corrosivos via DSP, primeiramente obtemos os dados de $V(t)$ ou $I(t)$ em um período e com freqüência de aquisição de dados determinados. Após a aplicação da TRF obtém-se um gráfico de DSP vs. freqüência.

Como a maioria dos processos corrosivos ocorre em baixas frequências (entre 10^{-3} Hz a 1 Hz), é necessária uma boa filtragem de modo a se eliminar sinais oriundos dos equipamentos de medição, principalmente de suas fontes de alimentação, e demais fontes externas ao experimento. Com os gráficos experimentais podemos correlacionar mudanças nas curvas de DSP com as alterações no processo corrosivo. Normalmente, valores mais elevados de DSP indicam um incremento na corrosão (FÓFANO *et al*, 2007).

3.9.1 Análise no Domínio do Tempo

Durante a aquisição de dados em função do tempo, processos transientes podem ocorrer. Para o melhor entendimento desses processos deve-se determinar qual é o parâmetro de controle (se é a corrente ou o potencial). Na maioria dos casos, o parâmetro de controle é a corrente e o potencial é simplesmente a resposta do resto da espécie às correntes de corrosão locais.

A corrosão puntiforme (pites) é frequentemente associada a correntes transientes que ocorrem quando os pits metaestáveis se nucleiam, propagam e são destruídos. Em aços, a corrente transiente exibe um aumento rápido seguido por um decaimento lento na medida em que o pite se repassiva. O potencial transiente consiste na resposta da superfície passiva (que proporciona a corrente catódica) para a corrente produzida pelo pite (COTTIS *et al*, 1999)

Caso seja possível observar claramente processos transientes isolados, é possível derivar várias informações a cerca do processo de pits. A área embaixo do “pico” transiente no registro do ruído de corrente indica a carga envolvida no processo bem como o volume do pite formado (COTTIS *et al*, 1999)

Os processos de pits são conhecidos por apresentarem oscilações regulares, embora tal fato seja mais comum em processos de corrosão por fadiga ou por fendas. Quando são observadas longas mudanças no potencial, essas mudanças podem estar relacionadas ao início da corrosão localizada. A iniciação da corrosão por fendas causa uma queda no potencial.

3.9.2 Análise Estatística

O método estatístico mais simples considera os registros no tempo como sendo uma “coleção” de potenciais e correntes, e ignora a relação entre um valor e outro. Assim, o registro no tempo é definido completamente por sua distribuição de valores, geralmente expressa como uma função de probabilidade cumulativa. Entretanto, é raro o uso de gráficos de distribuição do sinal do ruído eletroquímico, pois se prefere usar parâmetros estatísticos para descrever as propriedades da distribuição. As propriedades estatísticas não se importam com a ordem na qual os valores aparecem no tempo. Como consequência, essas propriedades perdem muitas informações que estão presentes no registro de tempo, possuindo, portanto, algumas limitações.

O valor exato do sinal do ruído em um dado tempo é imprevisível e exceto pela reprodução de todo o registro de tempo, os sinais do ruído podem ser descritos somente pelas propriedades estatísticas de seu espectro de potência. Para utilizar a descrição estatística é necessário que o sinal seja estacionário. Isto significa que a média e o desvio padrão não variam com o tempo, são independentes do tempo (COTTIS *et al*,1999)

As fórmulas exibidas a seguir são dadas para o ruído de potencial. As fórmulas para o ruído de corrente são idênticas, basta trocar E por I .

3.9.2.1 Média

Ela é calculada como a média de todos os valores registrados no tempo.

O potencial médio é o potencial médio de corrosão. As flutuações da média podem ser relacionadas com as trocas que acontecem durante o processo corrosivo.

Quando estamos medindo a corrente entre dois eletrodos nominalmente idênticos, espera-se que a corrente média seja zero. Na prática isso é raro de acontecer, pois há pequenas diferenças no comportamento da corrosão nos dois eletrodos (COTTIS *et al*,1999)

A média de um registro de tempo contínuo é dada por:

$$m\acute{e}dia = \overline{E(t)} = \bar{E} = \frac{1}{t_{m\acute{a}x}} \int_0^{t_{m\acute{a}x}} E_t \cdot dt \quad (47)$$

Para uma amostragem do registro de tempo, a fórmula anterior se converte para a soma:

$$m\acute{e}dia = \bar{E} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N E[k] \quad (48)$$

onde $E[k]$ é o valor da amostra correspondente ao tempo $k\Delta t$ de k amostras no registro de tempo.

3.9.2.2. Variância

A variância é a medida da média da potência ac no sinal. A variância de um sinal depende das freqüências incluídas no sinal. Portanto, a variância não é uma descrição única do sinal de ruído eletroquímico. A variância tem unidades de V^2 ou A^2 , e é, as vezes, descrita como ruído de potência.

Geralmente, espera-se que a variância da corrente aumente com o aumento da taxa de corrosão do processo conforme a corrosão vai se tornando mais localizada. No caso do potencial, o esperado é o contrário. Espera-se que a variância do potencial diminua com o aumento da taxa de corrosão, mas aumente conforme a corrosão se torne mais localizada (COTTIS *et al*, 1999)

A variância de um sinal contínuo é dada por:

$$vari\grave{a}ncia = \overline{E_n(t)^2} = \frac{1}{t_{m\acute{a}x}} \int_0^{t_{m\acute{a}x}} E_n(t)^2 \cdot dt \quad (49)$$

Como a variância é significativa apenas para sinais no domínio do tempo, normalmente pegamos o elemento de tempo e escrevemos $\overline{E_n^2}$.

Para uma amostragem de sinal, a variância é dada por:

$$variância = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (E_n[K])^2 \quad (50)$$

As freqüências incluídas na definição de variância para uma função contínua não possuem limite superior, mas as freqüências com um período superior a $t_{máx}$ não serão capturadas realmente. Em uma medição real, haverá uma freqüência limite superior devido a freqüência limite de resposta do instrumento de medição (COTTIS *et al*,1999)

Quando os dados da amostragem são examinados, a variância deve incluir somente freqüências abaixo da freqüência de Nyquist (COTTIS *et al*,1999)

Caso não ocorra *aliasing*, pode-se dizer que a variância incluirá freqüências entre $1/(\text{duração do registro de tempo})$ e a freqüência de Nyquist (COTTIS *et al*,1999)

3.9.2.3 Desvio Padrão

O desvio padrão é simplesmente a raiz quadrada da variância, e o seu cálculo e interpretação são equivalentes às da variância. Ele possui a vantagem de ter as mesmas unidades da média sendo mais natural para se trabalhar.

3.9.2.4 Média Quadrática (*rms*)

A média quadrática (*rms*) é a raiz quadrada do valor médio do quadrado do potencial ou da corrente. Em termos práticos, é uma medida da potência útil do sinal.

O valor de *rms* é a raiz é dado por: (COTTIS *et al*,1999)

$$E_{rms} = \sqrt{\frac{1}{t_{máx}} \int_0^{t_{máx}} E(t)^2 \cdot dt} \quad (51)$$

$$E_{rms} (\text{amostragem de sinal}) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N E[k]^2} \quad (52)$$

O *rms*, variância e média são relacionados por: (COTTIS *et al*,1999)

$$E_{rms}^2 = \bar{E}^2 + \overline{E_n^2} \quad (53)$$

3.9.2.5 Skewness

É a medida da simetria da distribuição. É adimensional. O valor de zero implica que a distribuição é simétrica com relação à média, um valor positivo de *skewness* implica em uma propensão (um caudal) para a direção positiva, enquanto que um *skewness* negativo, uma propensão (caudal) para a direção negativa (COTTIS *et al*,1999)

O *Skewness* é calculado como:

$$skew = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{E_n[k] - \bar{E}}{\sqrt{E_n[k]^2}} \right)^3 \quad (54)$$

3.9.2.6 Curtose

É a medida da forma da distribuição comparada com a distribuição normal. É adimensional. Uma curtose de zero significa que a distribuição tem uma forma similar a distribuição normal. Uma curtose positiva implica numa distribuição mais alongada, enquanto que uma curtose negativa implica em uma distribuição mais achatada.

Skew e curtose podem oferecer informações úteis a cerca da corrosão localizada a partir dos sinais de ruído eletroquímico (COTTIS *et al*,1999).

A curtose é calculada como: (COTTIS *et al*,1999)

$$curtose = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{E_n[k] - \bar{E}}{\sqrt{E_n[k]^2}} \right)^4 - 3 \quad (55)$$

Subtrai-se 3 para levar a distribuição normal para o valor de zero.

3.9.2.7 Coeficiente de Variação

O coeficiente de variação é o desvio padrão dividido pela média:

$$coeficiente\ de\ variação = \frac{\sqrt{E_n^2}}{E} \quad (56)$$

Ele é uma medida da variação do sinal do ruído comparado com seu valor médio. O coeficiente de variação não é um bom indicador do tipo de corrosão (COTTIS *et al*, 1999)

3.9.2.8 Resistência ao ruído

A resistência ao ruído eletroquímico (R_n) é definida como o desvio padrão do ruído de potencial, $\sqrt{E_n^2}$, dividido pelo desvio padrão do ruído de corrente, $\sqrt{I_n^2}$: (FÓFANO *et al*, 2007; COTTIS, 2006; COTTIS, 2001; COTTIS *et al*, 1999 e HUET *et al*, 2001).

$$R_n = \frac{\sqrt{E_n^2}}{\sqrt{I_n^2}} \quad (57)$$

Assumindo-se que $\sqrt{E_n^2}$ e $\sqrt{I_n^2}$ são baseados no potencial medido ($\sqrt{I_n^2}$ não foi dividido pela área da espécie), R_n deve ser normalizado multiplicando-se pela área

da espécie, A , para se obter a unidade normal de polarização: ohm.m^2 (COTTIS, 2006).

Na análise teórica do método da resistência ao ruído, algumas suposições simples devem ser feitas: (COTTIS *et al*, 1999)

- Assumir que a interface metal-solução pode ser tratada tanto como uma fonte de ruído como um circuito linear equivalente;
- Assumir que os dois eletrodos usados na medida da corrente são similares na geração de ruído e no comportamento da polarização;
- Para simplificar as análises, assume-se que o ruído de potencial é medido com um eletrodo de referência que não gere ruído, e ignora-se os efeitos da resistência da solução.

Muitos autores assumem que R_n é equivalente a resistência de polarização linear, R_p (COTTIS, 2006; HUET *et al*, 2001 e TAN *et al*, 1999). Este fato é válido principalmente se a interface metal-solução possa ser descrita por R_p . Resultados práticos também confirmam que há uma forte correlação entre o R_n e o R_p . No entanto, algumas considerações precisam ser feitas sobre o uso deste método para se estimar a taxa de corrosão (através da equação de Stern-Geary): (COTTIS, 2006)

- a definição comum de R_p é que ela é a menor frequência limite da impedância eletroquímica, sendo medida em frequências baixas. A frequência é tipicamente da ordem de 0,01Hz. R_n é medido usando ruído eletroquímico que foi amostrado a aproximadamente 1Hz, o que implica que frequências até 0,5Hz foram usadas para se determinar R_n . A distribuição de frequências utilizadas é determinada pelo sistema que está sendo medido, e conseqüentemente, a medição não é muito bem definida. Uma solução simples para o problema da faixa de frequência de medição é defini-la através da densidade espectral de potência do potencial (DSP_E) e da corrente (DSP_I), e usar isto para determinar a amplitude da impedância ($=((\text{DSP}_E)/(\text{DSP}_I))^{1/2}$) numa frequência específica (COTTIS, 2006);
- R_n apresenta muito ruído quando comparado a R_p , sendo muito pobre para a medição de rápidas variações de comportamento (COTTIS, 2006);
- R_n é insensível a fonte de ruído, sendo muito difícil separar o ruído eletroquímico real das outras fontes de ruído, umas vez que tenha sido feita a medição (COTTIS, 2006).

A razão porque o R_n em muitos casos é semelhante a resistência a polarização (impedância do eletrodo na frequência limite zero, indicada como R_p), é porque na faixa de frequência entre f_{\min} e f_{\max} , a impedância e a densidade espectral tendem a ser funções decrescentes da frequência. O resultado depende da interação entre a f_{\min} , a inclinação do DSP de corrente, e a frequência na qual a impedância do eletrodo alcança a assíntota de baixa frequência, R_p . Este é um ponto importante para se determinar a aplicabilidade da medição de R_n .

Atualmente, ainda se discute se que a resistência ao ruído é equivalente à que a resistência a polarização. Uma análise simples sugere esse fato, entretanto, algumas suposições necessárias nem sempre são válidas. Medidas práticas também suportam essa análise e a resistência ao ruído é o melhor parâmetro para interpretar o ruído eletroquímico, embora ele forneça informações úteis somente para processos de corrosão generalizada. Às vezes assume-se que, como as medidas de ruído eletroquímico não envolvem a aplicação de corrente à célula, elas não são susceptíveis aos efeitos da resistência da solução. Entretanto, parece que o R_n incorpora a resistência da solução da mesma forma que o R_p (COTTIS *et al*, 1999).

O método do R_n para analisar os dados de ruído eletroquímico é bem atrativo pois é calculado no domínio do tempo e requer uma instrumentação bem simples (TULLMIN, 2000). Indicações atuais trazem que o ruído de corrente e de potencial possuem uma relação constante de tal modo que se espera que o R_n medido seja inversamente proporcional a área da espécie (COTTIS, 2001).

O uso de R_n como um novo método para se determinar a taxa de corrosão, tem atraído muito interesse recentemente. As técnicas de R_n oferecem muitas vantagens sobre as técnicas eletroquímicas tradicionais. A primeira delas é que as medições de R_n podem ser feitas em condições livres de corrosão. Assim, não é necessário aplicar uma perturbação no sistema através de uma polarização externa, o que levaria a mudanças nas propriedades específicas do sistema, tais como a estrutura da superfície do eletrodo ou a sua rugosidade. Portanto, a técnica de R_n pode ser utilizada para estudar processos eletroquímicos que não podem ser estudados utilizando-se as técnicas eletroquímicas tradicionais. A segunda vantagem da medição do R_n é que ela requer uma aparato instrumental muito simples, sendo muito conveniente para aplicações em campo. A técnica do R_n também aumenta a capacidade das técnicas eletroquímicas serem utilizadas nos

estudos de corrosão. Como exemplo podemos citar a técnica baseada no cálculo contínuo de R_n que foi desenvolvida recentemente para monitorar rápidas mudanças nos processos eletroquímicos (antes de se atingir o estado estacionário, ou quando há uma mudança nas condições de estado estacionário, como é o caso da quebra de filmes de inibidores). Esta técnica obtém dados que não podem ser obtidos a partir de técnicas tradicionais (TAN *et al*, 1999).

Entretanto, a similaridade entre R_n e R_p tem sido questionada por alguns pesquisadores. Tais pesquisadores citam que essa similaridade não serve para todos os tipos de sistemas de corrosão (especialmente para aqueles que apresentam elevadas taxas de corrosão), não sendo, portanto, sempre válida. Porém, esta situação não é aceitável uma vez que o método de R_n pode ser usado praticamente e seguramente para a medição da taxa de corrosão. Assim, deve haver alguns fatores que provocam distúrbios na medição e no cálculo de R_n . Alguns desses fatores levantados por Kinsella e Bailey são: ruídos dos instrumentos, tendência do potencial cc, taxa de amostragem do ruído e a duração da amostragem (TAN *et al*, 1999).

3.10 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO NA ANÁLISE DA CORROSÃO UNIFORME E NA ANÁLISE DA CORROSÃO LOCALIZADA (PITES)

A técnica do ruído eletroquímico pode diferenciar a corrosão generalizada da localizada e fornecer uma estimativa das taxas de corrosão sem a perturbação externa do sistema de corrosão. As medições de REL são baseadas nas flutuações de potencial e corrente que ocorrem naturalmente durante a corrosão. O potencial eletroquímico está relacionado com o sentido da força termodinâmica da reação, enquanto que a corrente de corrosão está relacionada com a taxa cinética da reação. Os eventos eletroquímicos que ocorrem na superfície de um metal em corrosão geram flutuações (ruídos) de corrente e de potencial. Cada tipo de corrosão (por exemplo, corrosão generalizada, corrosão por pites, corrosão por fendas, corrosão por *stress* e etc), possui uma configuração característica do sinal de ruído, como se fossem impressões digitais. Essa configuração característica pode ser

utilizada para identificar o tipo e a severidade do processo corrosivo que está ocorrendo (BULLARD *et al*, 2002).

As medidas de ruído eletroquímico referem-se as medidas das flutuações de corrente e de potencial que ocorrem entre um par acoplado de eletrodos idênticos no potencial de circuito aberto. Essas flutuações da corrente de corrosão e do potencial ocorrem devido a variações nas áreas anódicas e catódicas (BULLARD *et al*, 2002).

Quando a corrosão generalizada está ocorrendo na superfície do metal, o ruído eletroquímico possui uma aparência relativamente “suavizada”, como se pode notar no gráfico 7 (BULLARD *et al*, 2002).

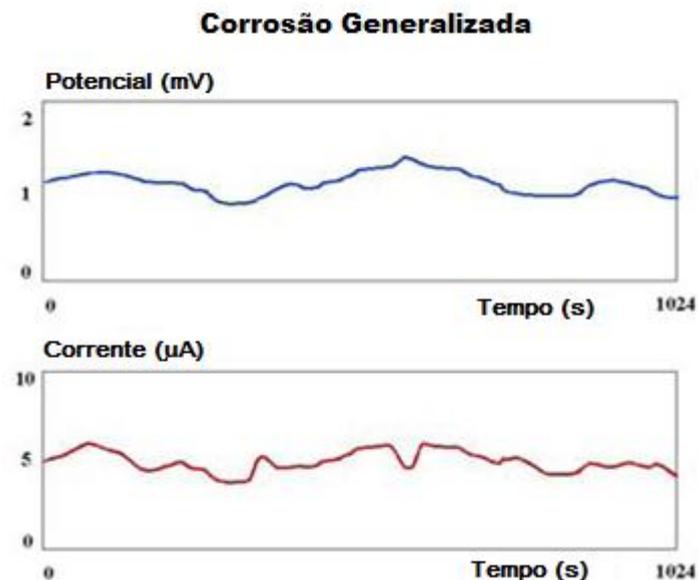


Gráfico 7- Corrosão generalizada (BULLARD *et al*, 2002).

Para a corrosão generalizada é possível relacionar o ruído de potencial com o ruído de corrente matematicamente para calcular a resistência ao ruído (resistência a polarização derivada do REL) do sistema. A resistência ao ruído, R_n , é definida como sendo o quociente entre o desvio padrão do ruído de potencial e o desvio padrão do ruído de corrente (equação 57). A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) é obtida a partir da equação de Stern-Geary: (BULLARD *et al*, 2002)

$$i_{corr} = \frac{B}{R_n} \quad (58)$$

onde B é a constante de Stern-Geary. A densidade de corrente de corrosão é utilizada para se calcular a taxa de corrosão generalizada através da lei de Faraday (BULLARD *et al*, 2002).

Quando existe a formação de pites na superfície do metal, aparecem picos finos na amplitude dos sinais de ruído eletroquímico da corrente e do potencial. A amplitude dos picos pode variar de milivolts para centenas de milivolts, dependendo do metal ou da liga utilizada. Quando os pites existentes continuam a crescer e a se propagar, a amplitude do ruído do potencial e da corrente continua aumentando. Tal fato pode ser visualizado no gráfico 8 (BULLARD *et al*, 2002).

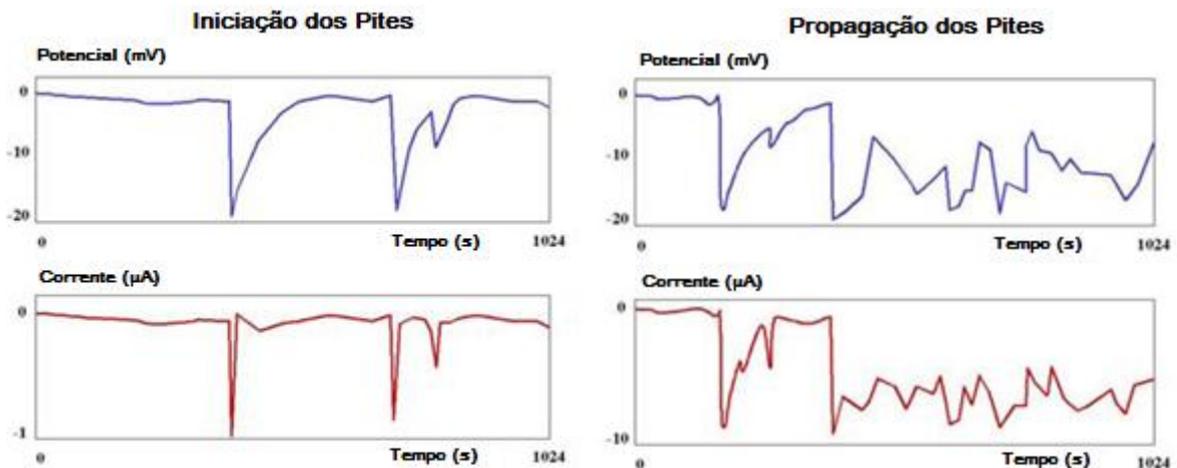


Gráfico 8- Iniciação e propagação dos pites (BULLARD *et al*, 2002).

3.11 APLICAÇÃO NA CORROSÃO GENERALIZADA

A corrosão generalizada é, possivelmente, o único caso para o qual existe um método muito bem caracterizado do uso do ruído eletroquímico. Infelizmente, tem se questionado se o ruído eletroquímico oferece vantagens significativas sobre os métodos convencionais.

Embora o ruído eletroquímico possua um suporte prático e teórico para quando se obtém corrosão uniforme (generalizada), podendo ser utilizado para estimar a taxa de corrosão, algumas advertências devem ser feitas: (COTTIS, 2001)

- a faixa de frequência incluída na medição deve ser apropriada (e tipicamente menor do que a normalmente utilizada);
- qualquer filtro utilizado para prevenir *aliasing* ou restringir a faixa de frequência deve estar bem localizado;
- o ruído medido deve ser dominado pelo ruído eletroquímico mais do que por ruídos ocasionados pelos instrumentos.

O método mais caracterizado de análise do ruído eletroquímico é a interpretação da resistência ao ruído através da equação de Stern-Geary (equação 58). Muitos autores demonstraram que ela possibilita uma boa estimativa da taxa de corrosão, e possui uma justificativa teórica muito simples (COTTIS *et al*, 1999).

A corrosão uniforme pode ser estimada a partir da resistência a polarização linear de um material que sofre corrosão através da equação de Stern-Geary, que relaciona diretamente o R_p e a taxa de corrosão. Outros métodos eletroquímicos diferentes, tais como a polarização linear, espectroscopia de impedância eletroquímica, também podem ser utilizados para medir a R_p . Esses métodos utilizam a aplicação de pequenos sinais de potencial ao eletrodo, o que pode interferir no processo de corrosão, limitando a sua aplicabilidade. A técnica que não propicia distúrbio ao processo eletroquímico na superfície do eletrodo é a observação das pequenas flutuações espontâneas de corrente e potencial (ruído eletroquímico), causadas por processos eletroquímicos que induzem fluxos de cargas entre o eletrodo metálico e o eletrólito. Este método é muito conhecido e aplicado na indústria, embora possua limitações significantes que são causadas pela presença de outras fontes de ruído (ruído inerente aos instrumentos de medição, interferência), as quais devem ser levadas em conta (SMULKO *et al*, 2007).

Há várias maneiras na qual as medidas de ruído eletroquímico podem ser descritas em termos de um circuito elétrico equivalente. Assume-se que os eletrodos de metal corroído promovem uma fonte de ruído da corrente como resultado das flutuações da corrente de corrosão. Essas flutuações de correntes retornam ou para o eletrodo local através da impedância do metal-solução ou para um outro eletrodo através da sua impedância metal-solução. Para simplificar, trata-se a impedância

metal-solução como uma resistência R_p , embora toda a análise ac seja essencialmente a mesma que esse método simplificado (COTTIS *et al*,1999).

Para analisar as fontes de correntes dos dois eletrodos independentemente, usamos o teorema da superposição. Considerando o ruído da corrente do eletrodo 1, pode-se ver que ele produz um ruído do potencial E_n entre o eletrodo de referência e o par de eletrodos de trabalho. Isto produz a corrente I_n^* no eletrodo de trabalho 2, dada por (a partir da lei de Ohm): (COTTIS *et al*,1999)

$$I_n^* = \frac{E_n}{R_p} \quad (59)$$

Esta corrente de ruído I_n^* será medida como ruído eletroquímico de corrente (ou como uma parte associada a fonte de ruído no eletrodo de trabalho 1). A equação anterior relata a corrente e o potencial instantâneos. Entretanto, quando se adiciona os efeitos da fonte de ruído no eletrodo 2, descobre-se que os dois ruídos de corrente subtraem-se um do outro, enquanto que o ruído de potencial se soma. Aqui, não se pode estimar R_p a partir do ruído instantâneo do potencial e da corrente. Entretanto, se considerar o ruído de potência da corrente e do potencial, pode-se escrever: (COTTIS *et al*,1999)

$$\overline{I_n^{*2}} = \frac{\overline{E_n^2}}{R_p^2} \quad (60)$$

Assim, quando se combina os efeitos das fontes de ruído dos dois eletrodos de trabalho, não há diferença entre a adição e subtração da potência de ruído. Conseqüentemente, assumindo-se que os dois eletrodos de trabalho são equivalentes, simplesmente dobra-se o ruído de potência do potencial e da corrente e pode-se ver que a resistência ao ruído eletroquímico medida R_n é idêntica a resistência a polarização R_p : (COTTIS *et al*,1999)

$$R_n = \sqrt{\frac{2\overline{E_n^2}}{2\overline{I_n^{*2}}}} = \sqrt{\overline{R_p^2}} = R_p \quad (61)$$

Deve-se notar que a análise não fez nenhuma suposição a cerca da fonte de ruído de corrente ou sobre sua natureza em termos de amplitude, freqüência etc.

Espera-se que os resultados sejam confiáveis, já que os dois eletrodos possuem valores similares de R_p (COTTIS *et al*,1999).

Até agora, não se levou em conta a frequência na qual o R_n foi medido. Para a técnica de medição mais comum, R_n é medido através do desvio padrão de E_n e I_n por um tempo de medição arbitrário e na frequência de amostragem. Se os registros no tempo forem propriamente filtrados para se evitar *aliasing*, o desvio padrão medido conterá frequências entre $1/(\text{duração do tempo de medição})$ e a frequência de Nyquist. A distribuição de potência sobre esse intervalo de frequência dependerá das características do processo de geração do ruído e da impedância da interface metal-solução. O valor calculado de R_n é efetivamente dado pela raiz quadrada do DSP médio do ruído do potencial dividido pelo DSP médio do ruído da corrente. Essas médias podem ser dominadas pelos componentes de alta frequência, e para típicos registros de tempo, R_n é efetivamente medido na frequência mais alta do que aquela que seria normalmente utilizada para medir R_p . Por essa razão, sugere-se que R_n é mais bem medido filtrando-se os ruídos do potencial e da corrente medidos no tempo, para remover altas frequências (por exemplo, frequências acima de 0,01 Hz), ou adquirindo-se a impedância de ruído em uma frequência baixa. O limite mais baixo da frequência do ruído de impedância deve ser utilizado para determinar R_n , entretanto, pode-se haver algumas incertezas a cerca do limite de baixa frequência do espectro de ruído, e talvez seja necessária usar uma frequência mais alta para se garantir medidas reproduzíveis (COTTIS *et al*,1999).

3.12 PROCESSO DO *SHOT-NOISE*

A teoria do *shot-noise* pode ser utilizada para analisar os dados de ruído eletroquímico.

No nível mais baixo, o processo de transferência de carga envolve a transferência de uma quantidade de elétrons. Isto resulta na transferência de um pulso de carga e , assumindo que as reações individuais não se correlacionam, o número de pulsos num dado tempo (como no intervalo de amostragem), será aleatoriamente variável, com uma distribuição normal. Sinais com essas

características são denominados de *shot-noise*. Na prática, o ruído produzido pelo processo elementar de transferência de carga é muito pequeno, principalmente se uma baixa largura de faixa de medição for utilizada, sendo muito difícil de se medir (COTTIS, 2006 e AMAYA *et al*, 2005).

As correntes dos circuitos elétricos consistem da força das cargas transportadas (elétrons nos metais e íons em soluções aquosas) através de materiais condutores. Para uma dada corrente, o número médio de cargas transportadas será definido pela média da corrente dividida pela carga. No entanto, o número de cargas passando em um ponto específico de um circuito em um dado tempo, terá uma distribuição estatística com relação a esse valor médio, aumentando o ruído na corrente observada. O transporte de uma carga individual é independente do transporte de outras cargas, e uma análise estatística simples determina a fórmula do *shot-noise*: (COTTIS *et al*,1999 e AMAYA *et al*, 2005).

$$\text{potência do ruído de corrente} = 2 \cdot e \cdot I \cdot b$$

onde e é a carga, I é a media da corrente e b é a largura da faixa (frequência de operação).

Em condutores metálicos, o ruído observado é menor do que o previsto pela fórmula do *shot-noise*. Entretanto, na condução em soluções iônicas e em semicondutores deve-se assumir que a formula do *shot-noise* é obedecida. Nota-se que a carga em soluções salinas é a carga média de íons que estão carregando corrente, podendo ser mais de um elétron (COTTIS *et al*,1999).

Algumas restrições nos processos que geram ruídos são necessárias quando essa teoria é utilizada na análise dos sinais do ruído eletroquímico: (AMAYA *et al*, 2005)

- A corrente é gerada por pulsos de mesma carga e forma, podendo ocorrer tanto pulsos positivos quanto negativos;
- Os pulsos são estatisticamente independentes;
- A reação catódica é considerada como não geradora de ruído. Somente as reações anódicas são consideradas como fontes de ruído;
- Os dois eletrodos de trabalho têm taxas de corrosões iguais;
- A resistência da solução é considerada como sendo zero;

Com o *shot noise*, pode-se estimar a carga envolvida em cada processo, q , bem como a frequência de aparecimento desses eventos, f_n . Esses dois parâmetros fornecem informações a respeito da natureza do processo corrosivo. Assim, q dá a indicação da massa de metal perdida no evento, enquanto que f_n fornece informações sobre a taxa na qual esses eventos ocorrem. Portanto, um sistema que sofre corrosão uniforme pode ter tanto a carga como a frequência elevada. Para sistemas sob corrosão localizada, espera-se que se tenha uma baixa frequência e uma alta carga. Nos casos de passivação, a carga é baixa e a frequência depende do processo que está ocorrendo no filme passivo (AMAYA *et al*, 2005).

3.12.1 Análise *Shot-Noise* do Ruído Eletroquímico

O ruído eletroquímico na corrosão surge de eventos discretos, tais como a geração de corrente transiente associada com o crescimento e destruição de pites metaestáveis. Assumindo-se uma amostragem lenta e usando-se um conversor integral que capture a potência de cada evento transiente, em cada período da amostra capturar-se-á um número de eventos aleatórios. Considerando o sinal da corrente, cada efeito transiente contribuirá com uma certa quantidade de carga q e, no intervalo da medida, a carga que passa será q vezes o número de eventos transientes m . Para saber quanto de ruído será produzido, é necessário saber o desvio padrão de m , e este será o desvio padrão do registro de tempo. Se os eventos transientes são eventos randômicos individuais, forma-se um processo *Poisson*, para o qual pode ser facilmente mostrado que a variância de m é igual ao valor médio de m (COTTIS *et al*, 1999).

Se a corrente média é I , o número médio de eventos transientes num intervalo de amostra de Δt é claramente a carga média no intervalo da amostra $I\Delta t$ dividido pela carga q . Aqui, a variância na corrente será a variância de mq dividida por Δt^2 para se converter carga em corrente: (COTTIS, 2006 e COTTIS *et al*, 1999)

$$\bar{I}_n^2 = \frac{I\Delta t}{q} \frac{q^2}{\Delta t^2} = \frac{Iq}{\Delta t} \quad (63)$$

Analisando-se um grande número de amostras, incluir-se-á frequências desde zero até a frequência de Nyquist $1/(2\Delta t)$ nas medidas. Pode-se substituir $1/(2\Delta t)$ por b , a faixa de largura da medida, obtendo-se a fórmula de *shot-noise*: (COTTIS *et al*,1999)

$$\overline{I_n^2} = 2Iqb \quad (64)$$

Um ponto importante a ser notado é que I na fórmula do *shot-noise* é a corrente média correspondente a passagem dos eventos transientes. Tomando-se por base os eventos transientes anódicos dos pites metaestáveis, a corrente será a média da corrente anódica. Em condições livre de corrosão, isto será a corrente de corrosão I_{corr} . Se tiver sido medido apenas o ruído de corrente, obtém-se duas incógnitas (I_{corr} e q), e apenas um valor medido, logo não se pode resolver para I_{corr} ou q . Entretanto, pode-se medir o ruído de potencial para fornecer um segundo valor de medida (COTTIS *et al*,1999).

Assume-se que metade da corrente produzida pelos eventos transientes em um eletrodo passará para o segundo eletrodo. A redução da corrente pela metade também diminuirá o desvio padrão pela metade, dividindo-se a variância por 4. Essa corrente será medida como ruído da corrente eletroquímica, e polarizará o segundo eletrodo, produzindo um potencial dado por:

$$\overline{E_n^2} = \frac{\overline{I_n^2}}{4} R_p^2 = \frac{I_{corr}qb}{2} R_p^2 \quad (65)$$

Em uma primeira visão, isto introduz uma terceira incógnita R_p . No entanto, pode-se eliminá-la assumindo que a equação de Stern-Geary se aplica:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (66)$$

onde B é o coeficiente de Stern-Geary. Substituindo o R_p da equação (66) na equação (65), obtém-se:

$$\overline{E_n^2} = \overline{I_n^2} \cdot R_p^2 = \frac{qbB^2}{2I_{corr}} \quad (67)$$

Assumindo-se que os dois eletrodos de trabalho produzem evento transientes, isto aumentará a potência de ruído da corrente e do potencial por um fator de 2 (assumindo que o ruído de corrente associado aos dois eletrodos não estão relacionados). Assim, será obtida para a célula como um todo: (COTTIS *et al*,1999)

$$\bar{I}_n^2 = I_{corr}qb$$

$$\bar{E}_n^2 = \frac{qbB^2}{I_{corr}}$$

Resolvendo as equações (64) e (67) para I_{corr} e q :

$$q = \frac{\sqrt{\bar{E}_n^2 \bar{I}_n^2}}{Bb}$$

$$I_{corr} = \frac{B\sqrt{\bar{I}_n^2}}{\sqrt{\bar{E}_n^2}} \quad (68)$$

A equação (68) considera que R_p e R_n são os mesmos. Em alguns sentidos isso é correto. Entretanto, na derivação assumiu-se que é válido o uso de R_p para se analisar os sinais de ruído eletroquímico, mas a validade dessa suposição não foi provada (COTTIS *et al*,1999).

Aqui, considerou-se baixas freqüências (pois precisa se incluir um grande número de eventos transientes em cada amostra). Se usar o limite de baixa freqüência do DSP de corrente e potencial no lugar das variâncias, o b desaparecerá (COTTIS *et al*,1999).

3.13 COMPARAÇÃO DO RUÍDO ELETROQUÍMICO COM OUTROS MÉTODOS

O ruído eletroquímico pode estimar a taxa de corrosão pela determinação de R_n . Entretanto, todas as outras técnicas eletroquímicas podem fazer isso, e a questão a ser respondida é se o ruído eletroquímico apresenta alguma vantagem sobre os outros métodos. Antigamente, havia duas justificativas para o uso de ruído eletroquímico: (COTTIS, 2006)

- a sua medida não envolve a perturbação externa do sistema que está sendo medido;
- o custo da aparelhagem de medida é mais baixo se comparado a das outras técnicas (COTTIS, 2006).

O segundo ponto é verdadeiro, mas não justifica a escolha do ruído eletroquímico ao invés de outras técnicas (COTTIS, 2006).

Analisando-se a primeira argumentação, no caso da medição do ruído de corrente através de dois eletrodos conectados em par, as flutuações de potencial de um eletrodo polarizam o outro eletrodo, não havendo diferença na medição por ruído eletroquímico e uma medida com perturbação, já que a perturbação é a mesma do que a gerada por outro eletrodo de trabalho. Assim, uma medida que envolve perturbação pode ser comparada com a medida de ruído eletroquímico, sendo a amplitude da perturbação comparável com a amplitude do ruído eletroquímico (COTTIS, 2006).

A primeira prioridade para selecionar o método de monitoramento da corrosão é a confiabilidade e consistência dos dados medidos (COTTIS, 2006).

O ruído eletroquímico possui vantagem na provisão da indicação da natureza do processo corrosivo. Dentro deste contexto, os melhores métodos de análise permanecem incertos, embora dois pontos pareçam promissores: (COTTIS, 2006)

- a identificação de características específicas, como pites metaestáveis, nos registros do potencial e da corrente no tempo (COTTIS, 2006);
- análise baseada na teoria do *shot-noise*. Isto tem provado ser um bom meio de distinção do tipo de corrosão em muitos casos. No entanto, os dados medidos apresentam ruídos inerentes, e a análise estatística de cada período é necessária para uma boa distinção (COTTIS, 2006).

3.14 RUÍDO ELETROQUÍMICO E O TRANSPORTE TURBULENTO DE MASSA

O fluxo turbulento é conhecido por ter características parecidas ao ruído, tanto que se espera que o ruído eletroquímico resultante das flutuações no transporte de massa possua uma análise similar. As medidas de ruído eletroquímico têm sido usadas para estudar a corrosão em condições com escoamento multifásico (COTTIS, 2001).

Os processos corrosivos envolvem um número de estágios de transporte de massa, os quais podem ser influenciados pelo fluxo da solução: a distribuição dos reagentes nos sítios anódicos, a remoção de produtos dos sítios anódicos, e as variações de propriedades resultantes do reparo ou da quebra do filme (LEGAT, 2000).

Alguns estudos do ruído eletroquímico para o monitoramento da corrosão em diversos ambientes demonstraram que a agitação da solução pode representar uma fonte adicional de flutuações no potencial e na corrente. A amplitude do ruído eletroquímico aumenta conforme a taxa de fluxo aumenta. Entretanto, a influência dos diversos tipos de movimento do eletrólito na medição do ruído eletroquímico, ainda não foi determinada (LEGAT, 2000).

3.15 PESQUISAS RELACIONADAS AO TRABALHO

3.15.1 Trabalho de Haruna *et al.*

Haruna *et al.* investigaram o comportamento do ruído eletroquímico do aço carbono em soluções desaeradas de bicarbonato de sódio usando-se 3 cupons idênticos de aço, e discutiram as condições ótimas para a análise do ruído para estimar a taxa de corrosão do aço no ambiente simulado no trabalho intitulado “*Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in bicarbonate solution*”. O material utilizado foi o aço carbono SM400B. Os testes de

corrosão foram conduzidos em soluções aquosas de NaHCO_3 de 0,5 , 0,1 e 0,01 kmol/m^3 (pH 8,5). As soluções foram desaeradas com gás N_2 puro na vazão de 7,2 kg/s antes e durante os testes de corrosão. A espécie metálica foi colocada dentro de uma célula eletroquímica a qual foi inserida em uma gaiola para proteção eletromagnética. Utilizou-se uma taxa de amostragem de 0,5 s e os dados de sinal foram adquiridos por 2048 pontos em 1024 s. Os dados obtidos no domínio do tempo foram transformados para o domínio da frequência utilizando-se a transformada rápida de Fourier (TRF). Assim, determinou-se a densidade espectral de potência DSP em uma dada frequência para se comparar com as taxas de corrosão do aço. Também foram feitas curvas de polarização para cada sistema, e as taxas de corrosão foram determinadas pelo método da extrapolação da reta de Tafel (LINTER *et al*, 1999).

Os autores concluíram que os valores obtidos de DSP através da aplicação da TRF nos sinais do ruído variam com fatores ambientais como a concentração de NaHCO_3 , pH e tempo de imersão. Também concluíram que a raiz quadrada do DSP do potencial e da corrente apresentam uma correlação positiva e linear com a taxa de corrosão obtida através de polarização em uma escala log-log. Em adição, a resistência espectral de ruído foi correlacionada linearmente e negativamente com a taxa de corrosão na escala log-log. Por fim, determinaram que o DSP do ruído de corrente na frequência de 3 mHz é a condição ótima para a estimativa da taxa de corrosão (LINTER *et al*, 1999).

3.15.2 Trabalho de Mahjani *et al*.

No trabalho "*Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in crude oil*" os autores estimaram a taxa de corrosão do aço carbono em óleo (petróleo) cru utilizando a técnica de análise do ruído eletroquímico. Eles obtiveram as condições ótimas da análise do ruído para se estimar a taxa de corrosão do aço carbono. Foram utilizadas amostras de aço carbono previamente lixadas e a solução de óleo cru foi obtida de um poço de petróleo iraniano. As medidas de ruído eletroquímico foram efetuadas em condições de agitação através

de um sistema de eletrodo de disco rotatório (de 0 a 2000 rpm). Utilizou-se também, uma célula de três eletrodos. O eletrodo de trabalho e o contra eletrodo eram de aço carbono, enquanto que o eletrodo de referência era um eletrodo de aço inox 316 L. A taxa de amostragem foi de 0,5 s e os dados de sinal obtidos foram de 1024 pontos em 512 s. A taxa de corrosão do aço carbono foi medida para todas as condições usando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), com um potencial de circuito aberto de amplitude 5 mV ac no intervalo de frequência de 10^4 - 10^{-2} Hz (MAHJANI et al, 2007).

Os resultados foram obtidos após quatro dias de imersão e com uma velocidade de rotação de 1000 rpm, observou-se que os sinais de potencial e de corrente oscilaram irregularmente. As duas séries de sinais eletroquímicos foram transformadas para o domínio da frequência usando a transformada rápida de Fourier (TRF). Observou-se que os valores de DSP variaram com o tempo e com a taxa de rotação do eletrodo. A taxa de corrosão mostrou um pico máximo no tempo de imersão de 72 ks, passando a diminuir para tempos superiores. Também foi observado que os valores de DSP do potencial e da corrente diminuíram com o aumento da taxa de corrosão, o que sugere que os valores de DSP podem ser correlacionados com a taxa de corrosão, a qual foi estimada a partir dos valores de DSP da resistência espectral do ruído R_{sn} . Por fim, concluíram que a resistência espectral do ruído na frequência de 3 mHz foi o ponto ótimo para a estimativa da taxa de corrosão (MAHJANI et al, 2007).

3.15.3 Trabalho de Kinsella e Bailey

Em seu estudo (*“Factors affecting the determination of electrochemical noise resistance”*), Kinsella e Bailey, visando determinar como alguns fatores (ruídos dos instrumentos, tendência do potencial cc, taxa de amostragem do ruído e a duração da amostragem) influenciam a obtenção e o cálculo de R_n , os pesquisadores utilizaram as técnicas de polarização linear e do ruído eletroquímico para se obter R_p e R_n , respectivamente. Eles utilizaram um duplo eletrodo cilíndrico com dois eletrodos cilíndricos idênticos de mesma área. Os eletrodos utilizados foram

confeccionados em aço (*mild*) UNS G10350 e em zinco puro. O eletrólito foi feito a partir da adição de reagente analítico em água pura. Eles criaram várias condições de ambiente utilizando-se rotação do cilindro e borbulhamento de ar (TAN *et al*, 1999).

Antes das análises dos dados obtidos, foi feita a remoção da tendência cc dos dados do ruído, através de um método chamado “remoção da média móvel MAR”. Essa remoção foi feita porque a tendência cc pode causar distorções no processamento estatístico dos dados do ruído. Assim, o R_n foi calculado a partir dos dados de ruído de potencial e de corrente com a remoção da tendência cc: (TAN *et al*, 1999)

$$R_n = \frac{\sigma[v(\Delta t)]}{\sigma[i(\Delta t)]} \quad (72)$$

onde $\sigma[v(\Delta t)]$ é o desvio padrão do ruído de potencial no intervalo de tempo Δt , e $\sigma[i(\Delta t)]$ é o desvio padrão do ruído de corrente no mesmo intervalo Δt .

Os resultados mostraram que os valores obtidos para R_n e R_p nos sistemas agitados ou sob borbulhamento de ar foram muito similares, enquanto que os mesmo valores obtidos para o sistema em condições estáticas foram muito desiguais (os valores obtidos para o R_n foram muito maiores do que os valores de R_p). Este fenômeno foi observado em muitos outros sistemas de corrosão, tais como em eletrodos de zinco, alumínio, e ligas de zinco-alumínio expostas e soluções passivantes de cromato (TAN *et al*, 1999).

Para explicar esse fenômeno, os pesquisadores avaliaram o nível de ruído dos instrumentos e descobriram que, embora o nível de ruído de corrente dos instrumentos fosse muito baixo, o nível de ruído do potencial dos mesmos era muito alta. Assim, em condições estacionárias, o desvio padrão do ruído do potencial do instrumento é comparado ao desvio padrão do ruído do potencial eletroquímico. Ou seja, a corrosão fornece um baixo nível de ruído comparado ao nível de ruído de instrumento. Nestes casos, o desvio padrão do ruído do potencial é irrelevante no processo de corrosão eletroquímica, obtendo-se um valor falso para o mesmo, o que leva ao cálculo incorreto do valor de R_n , discordando do valor de R_p (sendo geralmente superior ao valor de R_p). No caso do borbulhamento com ar, ou para as condições do eletrodo rotatório, o sistema de corrosão eletroquímica torna-se mais

ruidoso, aumentando-se o nível de ruído do potencial de corrosão, ficando muito superior ao nível de ruído do aparelho. Assim, o ruído do potencial relacionado a corrosão torna-se dominante, e a influência do ruído do instrumento é insignificante, obtendo-se valores corretos para os desvios padrão tanto do ruído do potencial como para o ruído da corrente. Portanto, obtém-se um valor correto de R_n que concorda com o valor de R_p . Estes resultados explicam como o ruído do potencial do instrumento pode resultar em uma falta de similaridade entre R_n e R_p , como também explicam porque a similaridades entre esses valores não ocorre para todos os tipos de sistemas. Para evitar esse problema, deve-se utilizar instrumentos que proporcionem baixo nível de ruído (TAN *et al*, 1999).

Verificou-se no trabalho destes pesquisadores que a não remoção do valor de tendência cc pode também ocasionar uma diferença entre os valores de R_n e R_p , pois ele influencia o cálculo tanto do desvio padrão do ruído do potencial quando do desvio padrão do ruído da corrente. A remoção da tendência cc pode ser feita pelo uso de um filtro de alta passagem nos sinais do ruído (TAN *et al*, 1999).

A taxa de amostragem e a duração das medidas de ruído também podem afetar a precisão de R_n . A R_n é uma forma especial da resistência a polarização, sendo dependente dos parâmetros da frequência. Quanto mais rápida for a taxa de amostragem, maior a frequência do sinal do ruído que pode ser medida. E, quanto maior a duração da amostragem, menor a frequência do sinal do ruído que pode ser medida. Se a duração da medição de ruído eletroquímico for muito pequena, a faixa de baixa frequência do ruído eletroquímico não cobrirá o limite cc, e o R_n será menor que R_p . Isto causa uma inexactidão no cálculo de R_n a partir da análise no domínio do tempo (TAN *et al*, 1999).

3.15.4 Trabalho de Legat *et al*.

No trabalho "*Influence of Electrochemical movement on measured electrochemical noise*", Legat investigou a influência de vários tipos de movimentos da solução nas características do ruído eletroquímico medido. Para tanto, ele se utilizou de eletrodos de aço AISI 1008 (UNS G10080) e soluções aquosas com

concentrações diferentes de NaOH ($\text{pH} > 12$) e de HCl ($\text{pH} 1-4$), para induzir diferentes tipos de corrosão. Para avaliar a influência do movimento do eletrólito no processo de corrosão e nas medidas de ruído eletroquímico, foram implementadas agitação (através de um misturador) e fluxo laminar (através de uma bomba, com vazão de até 30 cm/s) durante os testes. Todos os experimentos foram feitos em temperatura ambiente. Para determinar a principal fonte de flutuações no ruído eletroquímico, foram tiradas imagens digitalizadas da superfície dos eletrodos enquanto as medições eram feitas. Usando esta técnica, foi possível perceber diferenças entre a corrosão localizada e a uniforme nos eletrodos (LEGAT, 2000).

As primeiras medidas foram feitas em solução aquosa de HCl de pH 3. Nos primeiros instantes as medidas eram feitas sem agitação, e depois dando início ao processo de agitação em duas velocidades e no final, cessando essa agitação. Deste ensaio foram obtidos dados do ruído de potencial e da corrente em relação ao tempo e pode-se verificar que a natureza do ruído eletroquímico mudou drasticamente com a aplicação de agitação ao sistema (muitos e freqüentes picos tornaram-se os principais componentes do ruído medido). Entretanto, o aumento da agitação não apresentou mudanças significativas no comportamento do REL (ruído eletroquímico). A visualização das superfícies por microscopia determinou a ocorrência de corrosão uniforme nas 3 superfícies dos eletrodos (LEGAT, 2000).

No segundo experimento, o ruído eletroquímico foi medido em condições similares ao do primeiro experimento, com a diferença que a movimentação da solução foi obtida com fluxo laminar ao invés de agitação. Na primeira parte da medição (medição em condições estáticas), as características do ruído eletroquímico obtido foram similares as do primeiro experimento. As imagens digitalizadas obtidas nessa medição mostraram que o eletrodo sofreu corrosão localizada. Entretanto, a natureza do processo de corrosão mudou imediatamente com a inserção de fluxo no sistema (fluxo de cerca de 10 cm/s): a corrosão localizada transformou-se em corrosão uniforme sobre os três eletrodos. Entretanto, contrariando a primeira medição, o aumento da velocidade do eletrólito fez com que as amplitudes e os picos da corrente e do potencial ficassem menor. Com a interrupção do fluxo, o ruído eletroquímico medido foi similar ao encontrado na medição sem fluxo (LEGAT, 2000).

Essa segunda parte dos experimentos com fluxo laminar mostrou que os picos freqüentes do ruído eletroquímico não foram gerados por pequenas perturbações na solução, mas sim pelo processo corrosivo em si. Para provar isto, o pesquisador selecionou a parte da medição por agitação e por fluxo turbulento que continha as maiores amplitudes medidas para o ruído eletroquímico (que foram para velocidade de agitação mais elevada, no primeiro experimento, e para a menor velocidade de fluxo, no segundo experimento) e estimou seu espectro de potência fazendo uma regressão polinomial de 5º grau. O espectro de ruído eletroquímico obtido para os dois casos foi semelhante, não havendo mudanças significativas nos sinais como o resultado de micro-turbulências na solução. Assim, conclui-se que essas turbulências têm efeito insignificante no ruído eletroquímico medido (LEGAT, 2000).

Os resultados apresentados indicaram que os picos freqüentes de ruído eletroquímico foram gerados somente para o caso de alta agitação do eletrólito. Propôs-se que esses picos são gerados pela troca de sítios anódicos e catódicos, podendo também ser gerados em meios muito agressivos sem movimentação da solução. Outra possibilidade é a de a evolução de bolhas de hidrogênio possam ser outra fonte de picos de ruído eletroquímico. Entretanto, a visualização das imagens digitalizadas mostrou que o número de bolhas foi muito menor ao número de picos no sinal de ruído eletroquímico medido. Assim, a evolução dessas bolhas não pode ser a causa das freqüentes flutuações no ruído eletroquímico medido (LEGAT, 2000).

Para avaliar o efeito da agitação do eletrólito sob condições de passivação, foram feitas medições do aço carbono em meio aquoso de NaOH de pH 12. Na primeira parte do experimento, sem agitação, foi obtida uma região com poucas flutuações de corrente e de potencial. Acredita-se que essas flutuações (de média amplitude para o potencial e de pequena amplitude para a corrente), foram geradas pela passivação. Promovendo-se agitação ao sistema, foram medidas pequenas flutuações de ruído eletroquímico. Com o aumento da agitação, essas flutuações permaneceram praticamente as mesmas. Assim, conclui-se que a agitação do eletrodo em meios passivos não tem influência significativa no ruído eletroquímico medido (LEGAT, 2000).

Os vários experimentos feitos indicaram que a taxa de corrosão do aço carbono aumenta com o fluxo do eletrólito. Em soluções estáticas, o processo de corrosão tende a ser localizado, enquanto que com um forte movimento do eletrólito esta tendência orienta-se para a corrosão uniforme. A comparação entre as medidas de ruído eletroquímico e as imagens digitalizadas mostrou que a parte de baixa frequência dos sinais é gerada pela corrosão uniforme (devido a um não equilíbrio temporal entre os eletrodos). Os freqüentes picos de ruído eletroquímico obtidos durante o processo de corrosão uniforme são gerados pelas contínuas trocas entre os sítios microanódicos e microcatódicos. Acreditava-se que o forte movimento da solução poderia ter algum efeito significativo nas medições de ruído eletroquímico devido aos distúrbios espaço-temporais no eletrólito. Entretanto, a comparação dos sinais de ruído medidos em soluções com hidrodinâmicas diferentes (agitação e fluxo), não mostrou nenhuma diferença significativa. Assim, pode-se concluir que o movimento da solução influencia primeiramente o processo de corrosão, o qual determina, conseqüentemente, a característica do ruído eletroquímico medido (LEGAT, 2000).

3.15.5 Trabalho de Wang *et al.*

O estudo feito por Wang apresentou os resultados experimentais obtidos pela corrosão por CO₂ do aço carbono em um escoamento multifásico utilizando-se a técnica de ruído eletroquímico (*“Application of electrochemical noise technique in multiphase flow”*). As taxas de corrosão obtidas por ruído eletroquímico, espectroscopia de impedância eletroquímica e testes de resistência elétrica foram comparadas entre si (WANG, 2005).

Os experimentos foram realizados em uma solução de água salgada (ASTM) com e sem a adição do inibidor LVT-200 *light oil*, estocada num tanque de aço inox. O líquido do tanque era bombeado até uma linha de medição de PVC. O gás dióxido de carbono era introduzido no sistema através de uma entrada pouco antes da tubulação de medição, obtendo-se assim um fluxo multifásico de gás CO₂ e solução. Sondas de ruído eletroquímico, de impedância e de resistência elétrica foram

introduzidas na tubulação de medição. Os três eletrodos utilizados para as medições de ruído eletroquímico (dois eletrodos de trabalho e um eletrodo de referência que apresentava ruído), foram confeccionados em aço carbono C-1018. Os eletrodos para EIS eram: um de aço carbono C-1018 (eletrodo de trabalho) e dois de aço inox (eletrodo de referência e contra eletrodo). Para as medidas de resistência elétrica o eletrodo principal foi confeccionado em aço carbono C-1018. O princípio da resistência elétrica é que o monitoramento da resistência elétrica de um metal em um determinado período de tempo fornece as variações de espessura que ocorrem com o mesmo durante o período de tempo considerado. Antes de cada experimento, o sistema era desaerado com CO₂ por algumas horas até a concentração de oxigênio dissolvido na solução fosse menor do que 10 ppb. Após a desaeração do sistema, os eletrodos eram polidos com lixa de granulação 600, lavados em acetona e rapidamente colocados na seção de teste. As medições de ruído eletroquímico foram efetuadas após se atingir a condição de fluxo pulsado estacionário. A temperatura foi mantida em 40 °C. Os sinais de ruído eletroquímico foram continuamente monitorados com a frequência de amostragem de 100 Hz (WANG, 2005).

A análise do ruído obtido para tempos elevados de imersão para o sistema com corte de 80 % de água e 50 ppm de inibidor, mostrou o aparecimento de picos finos de corrente, todos positivos, o que indica que apenas um dos eletrodos de trabalho está sob condições transientes. A maioria dos picos de potencial obtidos está associada aos picos finos de corrente o que sugere que mecanismos diferentes além da corrosão localizada estão envolvidos na geração da corrente (WANG, 2005).

Em fluxos pulsados caracterizados por fortes turbulências, além da formação e do “destacamento” de bolhas de hidrogênio, as bolhas de gás CO₂ e gotas de inibidor são constantemente levadas até a superfície do aço, mudando as propriedades químicas locais da solução. A adsorção e dessorção de moléculas de inibidores devido as tensões de cisalhamento e a turbulência também podem contribuir para a ocorrência de picos de potencial e de corrente (WANG, 2005).

Picos finos de corrente não foram observados nos primeiros estágios da imersão dos eletrodos. Assim, levantou-se como hipótese que os picos são formados a partir do destacamento (quebra) do filme protetivo de corrosão formado

na superfície do metal após 4 horas de imersão. Filmes protetivos de produtos de corrosão não são formados nas primeiras horas de imersão quando se tem presente 50 ppm de inibidor. Como flutuações uniformes de corrente com pequenas amplitudes dominaram o processo de corrosão, assumiu-se que o eletrodo sofreu corrosão uniforme com processos ocasionais de corrosão localizada (WANG, 2005).

Os eletrodos também foram expostos a uma solução com corte de água de 100% e sem inibidores. Neste caso, calculou-se a resistência ao ruído (R_n) através do desvio padrão da corrente dividido pelo desvio padrão do potencial e a taxa de corrosão foi calculada assumindo-se as inclinações de Tafel típicas para o processo de corrosão por CO_2 : 120 mV/déc. (catódico) e 40 mV/déc (anódico). A corrente obtida neste processo mostrou uma diminuição contínua até atingir uma certa estabilidade após 3 horas. A diminuição dessa corrente galvânica é um indicativo da diminuição da taxa de corrosão devido a formação de um filme de produto de corrosão protetivo na superfície do metal. A taxa de corrosão inicial era de 6,3 mm/ano, reduzindo-se para 2 mm/ano e permanecendo estável em 1,5 mm/ano. O valor calculado para a resistência a polarização R_p estimada a partir dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), foi de 120 ohm.cm², valor muito próximo ao valor da resistência ao ruído (WANG, 2005).

Para a solução com corte de água de 80% e sem inibidores, o comportamento da corrente também foi decrescente e a taxa de corrosão calculada pela resistência ao ruído aumentou nas primeiras duas horas, estabilizando-se em 0,7 mm/ano (WANG, 2005).

Na solução com adição de 50 ppm de inibidor com um corte de água de 80%, a taxa de corrosão diminuiu para 0,2 mm/ano e o mesmo comportamento de decréscimo da corrente com o tempo foi observado. As resistências ao ruído flutuaram entre valores de 1200 - 400 ohm.cm². Com a adição de 100 ppm de inibidor, o ruído de resistência aumentou continuamente na primeira hora de imersão, passando a se estabilizar em torno de 5000 ohm.cm². A adsorção contínua de inibidor na superfície de aço diminuiu a atividade da corrente galvânica (WANG, 2005).

Por fim, pode-se notar que todos os métodos de monitoramento de corrosão mostraram a tendência similar do decréscimo da taxa de corrosão com o aumento da concentração de inibidor. Taxas semelhantes de corrosão foram obtidas pelos

três métodos (EIS, REL e resistência elétrica) quando as soluções não continham inibidor (WANG, 2005).

3.15.6 Trabalho de Bullard *et al.*

O objetivo desta pesquisa (*“Electrochemical noise sensors for detection of localized and general corrosion of natural gas transmission pipelines”*) foi avaliar a precisão das medidas de ruído eletroquímico no monitoramento dos danos externos e internos de corrosão em tubulações de transmissão de gás. Os resultados do estudo determinaram se o ruído eletroquímico poderia quantificar as taxas de corrosão em tubulações de gás natural (BULLARD *et al.*, 2002).

Neste trabalho, os pesquisadores obtiveram medidas de corrosão em três tipos de ambientes que simulavam meios propícios a corrosão interna e externa das tubulações: 1) solução aquosa tipicamente encontrada em tubulações de gás em equilíbrio com componentes corrosivos do gás natural (H_2O , NaCl, CO_2 e O_2); 2) um solo típico de terra úmida (solo, H_2O e NaCl); 3) a simulação de um ambiente em equilíbrio bifásico gás/liquido (H_2O , CO_2 , O_2 e NaCl) das tubulações de gás. Os testes no ambiente aquoso e no “solo” utilizaram três eletrodos cilíndricos feitos de API Grade X42. O teste no ambiente bifásico utilizou três flanges de aço ASTM A105 e três eletrodos na forma de disco feitos de aço Grade A615. Para todos os ambientes, foram feitas medidas de ruído eletroquímico associadas as técnicas de resistência a polarização linear e análise de distorção harmônica (HDA). Para o sistema aquoso e “solo” também foram efetuadas medidas gravimétricas (BULLARD *et al.*, 2002).

Os resultados mostraram que a taxa de corrosão obtida pelos três métodos para os eletrodos colocados no “solo” mostraram um bom acordo, obtendo-se valores muito próximos para a taxa de corrosão (BULLARD *et al.*, 2002).

Para o ambiente 1 exposto a 3,5% de NaCl durante seis semanas, a taxa de corrosão permaneceu em 0,1 mm/ano no primeiro mês, aumentando para cerca de 0,4 mm/ano e decaindo novamente para 0,1 mm/ano. Durante essas seis semanas,

os níveis de O_2 e CO_2 variaram, ocasionando a mudança da taxa de corrosão (BULLARD *et al*, 2002).

Para o ambiente 2, após um período de 2,5 meses e com adição de água, a resistividade decaiu de 60000 ohm.cm (menos corrosivo), para 8000 ohm.cm (moderadamente corrosivo). A taxa de corrosão de 0,15 mm/ano decaiu para 0,01 mm/ano, possivelmente devido a falta de oxigênio “disponível” na solução saturada de “solo”. A adição de 1% de NaCl ao solo e a adição de 300 mL de água, fez com que a resistividade caísse de 35000 para 10000 ohm.cm, aumentando a taxa de corrosão. Com a adição de 2400 mL de água a resistividade caiu para 1000 ohm.cm e as taxas de corrosão tornaram-se constantes possivelmente devido a falta de oxigênio “livre” no solo com água saturada (BULLARD *et al*, 2002).

Para os dois primeiros ambientes simulados, também foram feitos testes gravimétricos. Mediu-se a espessura dos eletrodos antes e depois dos testes. A comparação entre as taxas de corrosão medidas por REL e por gravimetria mostraram-se muito similares (BULLARD *et al*, 2002).

No ambiente 3, a taxa de corrosão dos eletrodos de disco (os quais ficavam submersos na fase líquida) foi de aproximadamente 0,01 mm/ano. Entretanto, para os eletrodos de flange (que ficavam expostos nas fases aquosa e gasosa), obteve taxas de corrosão que aumentaram de 0,15 para 0,30 mm/ano. O fato de se ter obtido uma taxa de corrosão mais elevada para os eletrodos de flange do que para os eletrodos de disco deve-se a corrosão na interface entre as fases líquida e gasosa, em oposição a corrosão somente da fase líquida nos eletrodos de disco. Também, os flanges e os discos foram confeccionados em materiais diferentes, e possuíam finalizações de superfície diferentes (BULLARD *et al*, 2002).

Assim, conclui-se que o uso do REL juntamente com as técnicas de RPL e HDA é uma excelente forma de monitorar a corrosão interna/externa das tubulações de gás. A taxa de corrosão obtidas pelas 3 técnicas é semelhante e aumenta com a presença de oxigênio e gás carbônico na fase líquida. A taxa de corrosão generalizada é maior na presença da interface gás/líquido (BULLARD *et al*, 2002).

Os sensores de ruído eletroquímico mostraram-se suficientemente sensíveis para detectar a corrosão dentro e fora das tubulações de gás, podendo ser utilizados para detectar mudanças nas condições corrosivas do processo (BULLARD *et al*, 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono em meios de bicarbonato de sódio e CO_2 foram aplicadas técnicas eletroquímicas de polarização linear (RPL), curvas de polarização (para se obter os coeficientes de Tafel), e ruído eletroquímico (REL).

A parte experimental da pesquisa foi dividida em duas seções: na primeira avaliou-se a taxa de corrosão do aço carbono através das técnicas tradicionais de voltametria linear; na segunda seção, avaliou-se a taxa de corrosão através da técnica de ruído eletroquímico (REL). Foram feitos ensaios tanto para o sistema estático (sem fluxo) como para o sistema com fluxo. No sistema com fluxo, escolheu-se fazer os ensaios com quatro vazões diferentes que correspondem a quatro velocidades da bomba peristáltica (40 rpm, 60 rpm, 80 rpm e 100 rpm).

4.1 ELETRODO

O material utilizado foi o aço carbono 1020, confeccionado em discos de 14,0 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura. Antes de iniciar as medidas os eletrodos foram lixados com lixa d'água (marca 3M) de granulometria 320, 400 e 600. Após o lixamento, os eletrodos foram lavados com água destilada, desengraxados em acetona e, então, secos.

4.2 ELETRÓLITO

O eletrólito utilizado foi uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,5 M, saturada com CO_2 , de acordo com as condições utilizadas por Videm e Koren. (VIDEM *et al*, 1993). Essa solução foi feita com água destilada e com o uso de

reagente analítico de pureza mínima de 99,7 %. O CO_2 utilizado possuía 99,9% de pureza.

Para se obter a solução nas condições propostas, a solução foi desaerada previamente através do borbulhamento de CO_2 por pelo menos 30 minutos contínuos. O borbulhamento foi feito durante a preparação da solução para os testes bem como no decorrer dos mesmos, para se manter uma atmosfera rica de CO_2 sobre o eletrólito. A única diferença é que o borbulhamento para o sistema sem fluxo foi feito diretamente na célula de fluxo, enquanto que para os sistemas com fluxo, o borbulhamento ocorreu no recipiente que continha a solução.

As condições do eletrólito foram acompanhadas durante todo o decorrer dos ensaios para o sistema com fluxo e apenas no início para os sistemas sem fluxo. O monitoramento das condições do eletrólito foi feito através da temperatura, pH (utilizando-se o pHmetro *WTW*, modelo 330i), e pela concentração de oxigênio [O_2], com o uso do oxímetro *Lutron*, modelo DO-5510.

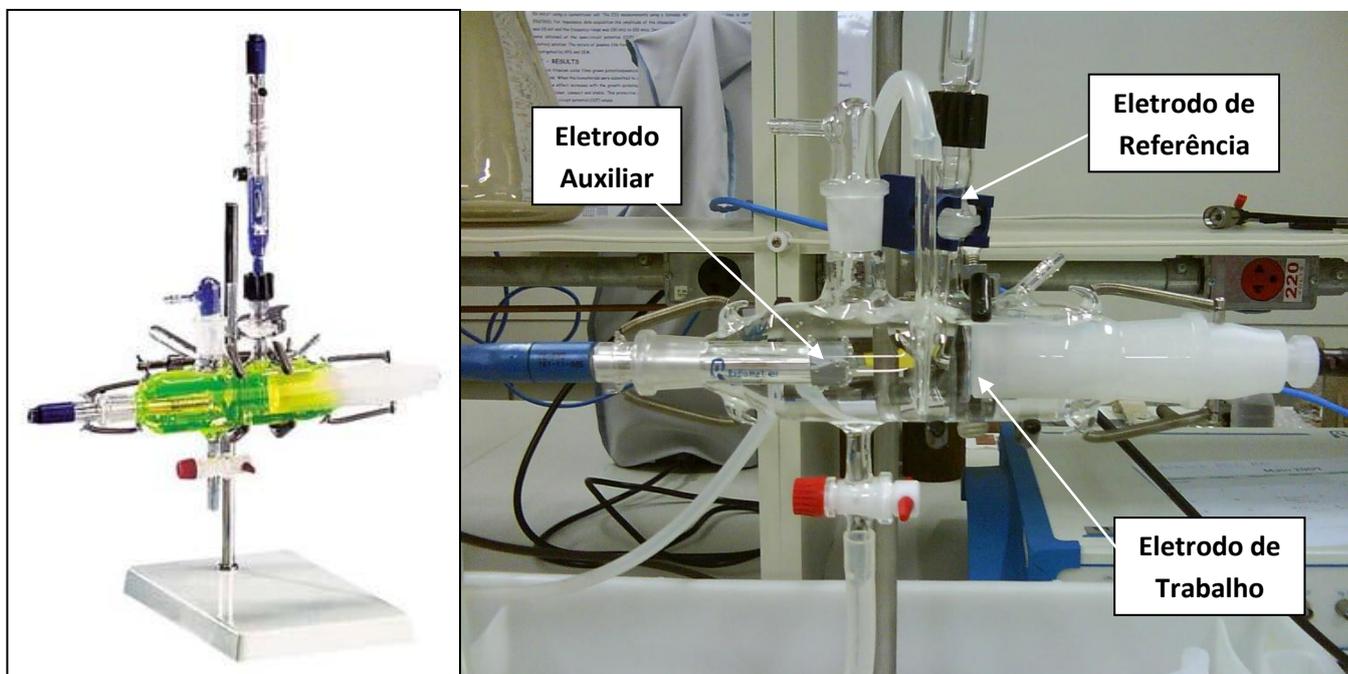


Fotografia 1- pHmetro e oxímetro utilizados no experimento.

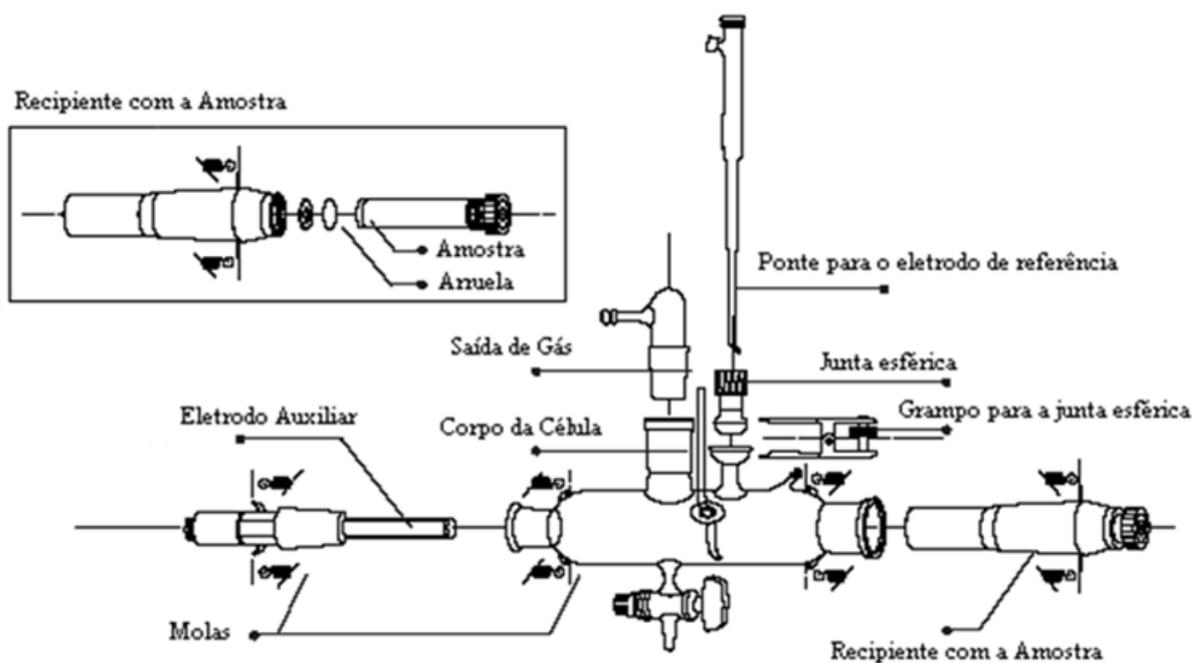
4.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Todos os ensaios foram realizados na célula de fluxo da *Radiometer Analytical*, modelo *C145/170* (célula de três eletrodos). Essa célula possui volume

efetivo de 250 ml, tem diâmetro para amostra de 1,4 cm, diâmetro ativo da amostra de 1,1 cm e área ativa de 0,95 cm². Essa célula pode ser visualizada a seguir.



Fotografia 2- Célula de Fluxo de três eletrodos utilizada nos experimentos.



Desenho 2- Célula de fluxo em corte.

A célula de fluxo é uma célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar. O eletrodo de trabalho já foi especificado anteriormente. O eletrodo auxiliar é um eletrodo de platina e foi adquirido juntamente com a célula de fluxo. Já para o eletrodo de referência, utilizou-se um eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), cujo potencial, com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é igual a +0,242 V à 25 °C. O ECS consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 , imerso em um eletrólito saturado com KCl (Hg/ Hg_2Cl_2 - KCl saturado).

Para os testes com o sistema em fluxo, foram utilizadas quatro velocidades diferentes: 40 rpm, 60 rpm, 80 rpm e 100 rpm. Para a obtenção dessas quatro velocidades, foi utilizada uma bomba peristáltica *Heidolph* (modelo PD5002), conforme fotografia 3.



Fotografia 3- Bomba peristáltica utilizada nos testes

4.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

4.4.1 Primeira parte dos experimentos: Aplicação das técnicas eletroquímicas tradicionais

Na primeira parte dos experimentos foram realizadas as seguintes medidas eletroquímicas: (GOMES, 2005)

- *Potencial de Circuito Aberto (OCP)*, conforme a norma ASTM G 59-97 (ASTM G 59-97, 2008).
- *Resistência a Polarização Linear (RPL)*, em intervalo suficiente para identificação do comportamento linear em torno do E_{corr} e com velocidade de varredura mínima para garantir o equilíbrio das reações (GOMES, 2005);
- *Polarização*, em intervalo suficiente para detectar comportamento linear referente ao controle por transferência de massa e com velocidade de varredura mínima para garantir o equilíbrio das reações (GOMES, 2005);
- *Polarização Anódica*, em intervalo suficiente para detectar o pico de passivação do sistema e com velocidade de varredura suficiente para não deslocar demasiadamente as reações do equilíbrio (GOMES, 2005);

As técnicas de polarização (onde se determinam os coeficientes de Tafel), e RPL (na qual se determina R_p), permitem a determinação de todos os parâmetros necessários para o cálculo da taxa de corrosão do aço carbono em meios contendo CO_2 .

Antes de cada medida eletroquímica, programou-se uma cronoamperometria no limite de potencial mais negativo para redução de óxidos formados na superfície do eletrodo de trabalho.

Todos os testes referidos anteriormente foram realizados através do equipamento *VoltaLab PGZ100*, com auxílio do software *VoltaMaster4*, da *Radiometer Analytical*. Este equipamento pode ser visualizado nas fotografias 4 e 5.



Fotografia 4- *VoltaLab PGZ100 utilizado nos testes.*



Fotografia 5- Aparato Experimental montado para a realização das medidas eletroquímicas.

Para a realização das medidas, foram utilizados os seguintes parâmetros:

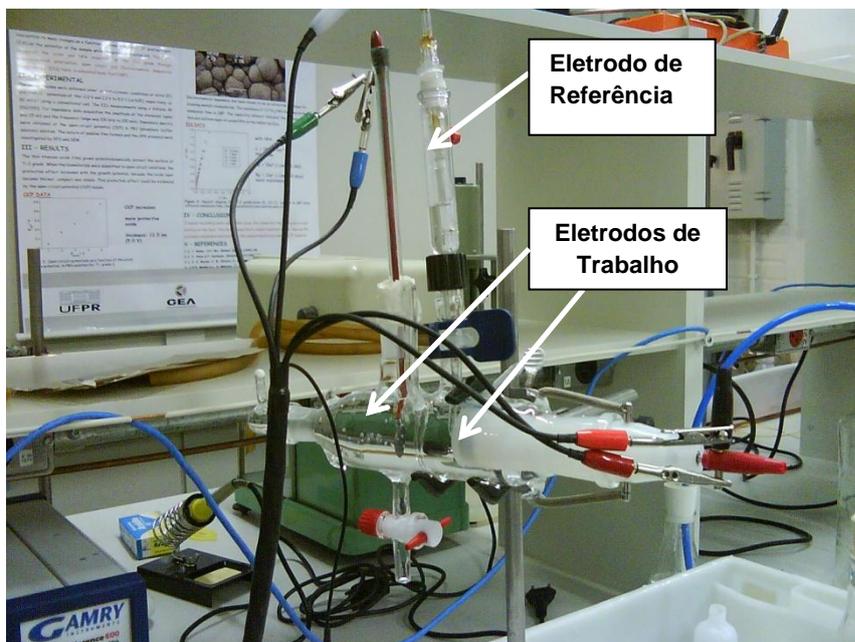
- *Potencial de Circuito Aberto (OCP)*: por 75 minutos.
- *Cronoamperometria*: 0,5 minuto no E_{corr} ,
1 minuto no menor potencial (a -1050 mV).
- *Polarização*: de -1050 mV a -550 mV em relação ao eletrodo de referência.
Velocidade de varredura de 0,1 mV/s.
- *Cronoamperometria*: 0,5 minuto no E_{corr} ,
1 minuto no menor potencial (a -850 mV).
- *Polarização Anódica*: de -850 mV a 200 mV em relação ao eletrodo de referência.
Velocidade de varredura de 1 mV/s.

Os valores dos parâmetros utilizados nos experimentos foram inicialmente obtidos de resultados anteriores e da consulta a bibliografia relativa ao comportamento eletroquímico do aço carbono em meios contendo bicarbonato de sódio e CO_2 . Através desses trabalhos, tinha-se idéia da provável faixa de trabalho da voltametria (faixa de potencial nas polarizações).

Todas as medidas efetuadas, tanto para o sistema estático como para o sistema com fluxo nas quatro velocidades, foram repetidas três vezes.

4.4.2 Segunda Parte dos Experimentos: Aplicação da técnica de Ruído Eletroquímico

Na segunda parte dos experimentos, foram realizadas as medidas de ruído eletroquímico. O eletrodo de trabalho utilizado foi o mesmo descrito anteriormente e foi aplicada a mesma rotina para a sua preparação. Também foi utilizada a célula de fluxo, mas agora supriu-se o eletrodo auxiliar e em seu lugar foi utilizado um segundo eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência continuou sendo o eletrodo de Calomelano Saturado (ECS). A montagem da nova célula pode ser vista na fotografia 6.



Fotografia 6- Configuração da Célula de Fluxo para as medidas de Ruído Eletroquímico.

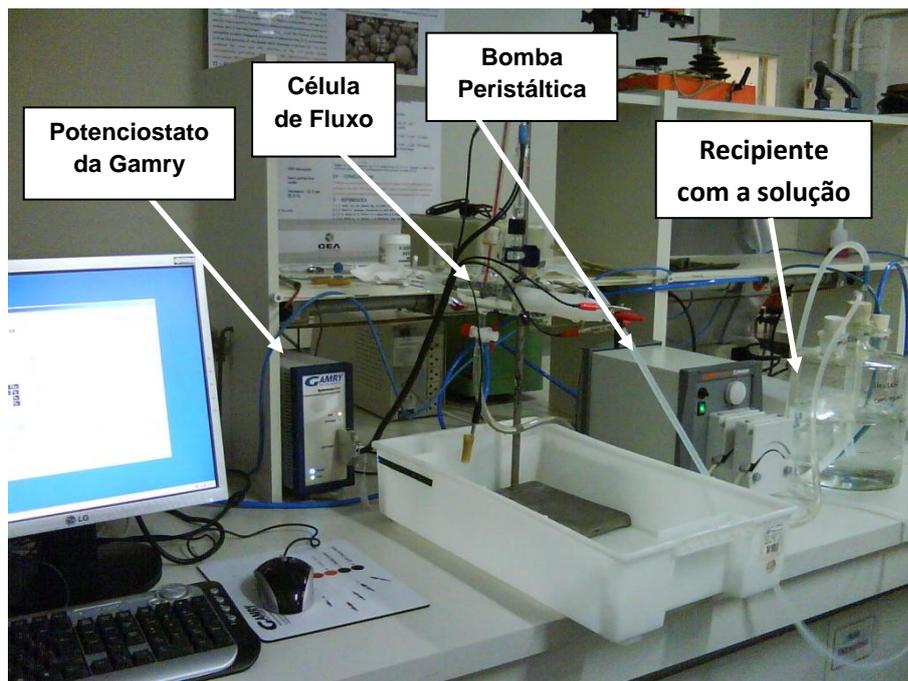
Para a realização dos testes utilizou-se o potenciostato da *Gamry Instruments* (*Gamry Reference 600*), o qual pode ser visualizado na fotografia 7. Para a aquisição e análise dos dados o software utilizado foi o ESA410 (Electrochemical Analyser System).



Fotografia 7- Potenciostato da Gamry Instruments utilizado na realização dos testes de ruído eletroquímico.

Para a realização da aquisição dos dados foi utilizada uma taxa de amostragem de 100 Hz conforme Wang (2005), e um tempo de monitoramento do potencial e da corrente de duas horas. Todos os experimentos com fluxo foram realizados em seqüência, obtendo-se um tempo total de medição de 8 horas (duas horas para cada velocidade da bomba peristáltica, iniciando-se da menor velocidade, 40 rpm, até se obter a maior velocidade, 100 rpm; ou seja, não houve troca da solução de bicarbonato nem lixamento das superfícies dos eletrodos durante a aquisição de dados para as diferentes velocidades como foi feito para as medidas por técnicas eletroquímicas tradicionais). Terminada a série de amostragem de 8 horas, repetiu-se o experimento de velocidade 40 rpm, para se avaliar a influência do tempo de exposição do eletrodo nas medidas. As medidas para as velocidades de 40 e 60 rpm foram realizadas em duplicatas. A medida de ruído eletroquímico para o sistema estático (sem fluxo) foi realizada separadamente das demais.

O aparato experimental montado para as medidas de ruído eletroquímico encontra-se na fotografia 8.



Fotografia 8- *Aparato experimental montado para a aquisição dos dados de ruído eletroquímico.*

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor visualização e entendimento dos resultados obtidos, este capítulo foi dividido em duas partes: na primeira, serão mostrados os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas tradicionais; na segunda parte, serão expostos os resultados obtidos para o sistema utilizando a técnica de ruído eletroquímico. Todas as medidas foram realizadas para o sistema estático e para o sistema com fluxo.

5.1 PRIMEIRA PARTE DOS EXPERIMENTOS: APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS TRADICIONAIS

5.1.1 Sistema Estático

5.1.1.1 Borbulhamento de CO_2

Após a preparação da solução de bicarbonato de sódio e antes de iniciar as medidas eletroquímicas foi necessário desaerar e saturar a solução com gás carbônico. Para isso, procedeu-se ao borbulhamento de CO_2 na solução por 30 minutos iniciais. Durante este período, acompanhou-se a variação de pH, a variação da temperatura e a variação da concentração de oxigênio da solução. Os resultados obtidos para as 3 medidas para o sistema sem fluxo estão expostos na tabela 2 e nas gráficos 9 e 10.

Tabela 2- Acompanhamento do Borbulhamento de CO_2 na solução de 0,5 M de NaHCO_3 para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.

t (min)	Medida 1			Medida 2			Medida 3		
	pH	T (°C)	[O ₂] mg/L	pH	T (°C)	[O ₂] mg/L	pH	T (°C)	[O ₂] mg/L
0	8,557	22,1	5,2	8,561	22,3	5	8,566	23,3	6,2
10	7,668	22,1	1,5	7,607	22,3	1	7,888	23,2	2,5
20	7,49	22,1	0,7	7,477	22,3	0,7	7,568	22,9	1,4
30	7,457	22	0,6	7,453	22,2	0,6	7,497	22,8	0,8

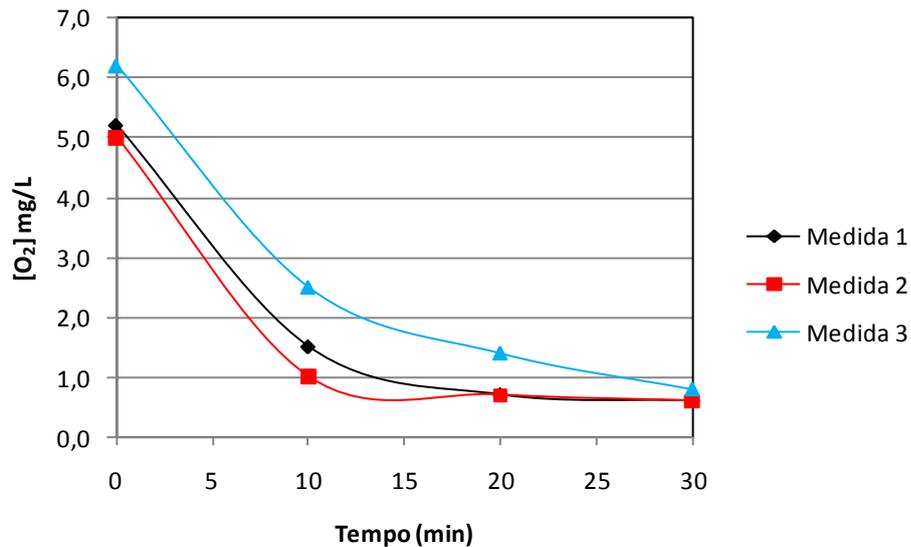


Gráfico 9- Acompanhamento da variação da [O₂] da solução de 0,5 M de NaHCO_3 para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.

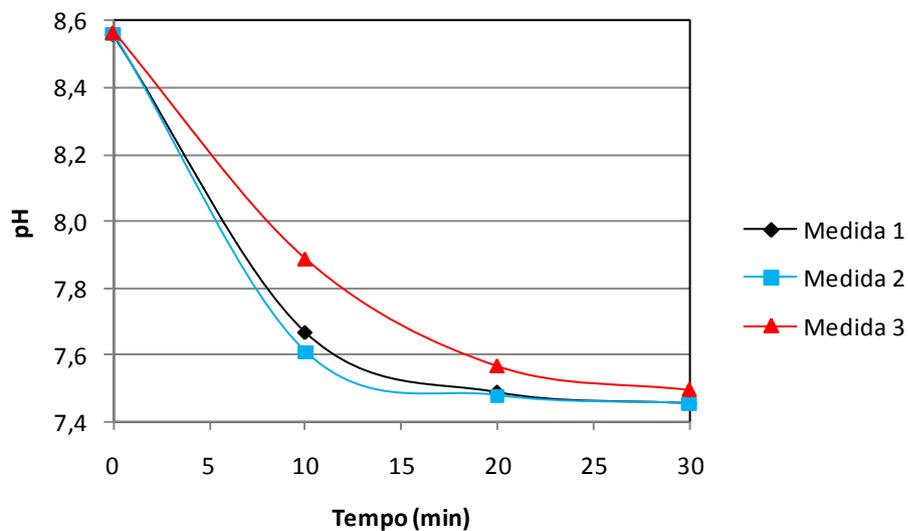


Gráfico 10- Acompanhamento da variação de pH da solução de 0,5 M de NaHCO_3 para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.

Com relação ao tempo mínimo de borbulhamento do CO_2 para desaerar a solução, pode-se verificar pela tabela 2 e figura 20 que, com 30 minutos de borbulhamento, a concentração de oxigênio cai bruscamente. Como o borbulhamento foi estendido enquanto a célula de fluxo e seus respectivos eletrodos eram montados, além de garantir a desaeração da solução, a mesma foi saturada com CO_2 antes das medidas eletroquímicas serem iniciadas. Durante a realização das mesmas, continuou-se com o borbulhamento de CO_2 , mas agora dentro da célula de fluxo.

Não foi possível a obtenção da concentração de O_2 dissolvido em ppb, pois a precisão do equipamento não permitia tal medida. Portanto, os valores de 0,0 ppm não significam que não haja O_2 dissolvido na solução. Ele só reflete que a quantidade de O_2 presente no meio é mínima. Assim, ainda há possibilidade de que o sistema esteja exposto à redução do O_2 , mesmo que a sua influência não se dê de modo tão significativo (JABALERA *et al*, 2006).

Os valores de pH medidos para a solução de NaHCO_3 0,5 M, com e sem CO_2 , estão de acordo com os valores publicados por Videm e Koren (FÓFANO *et al*, 2007). Entretanto, esses valores são do pH no seio da solução e não representam o pH na interface solução/metálico (JABALERA *et al*, 2006).

5.1.1.2 Medidas Eletroquímicas

Foram feitas medidas de potencial de circuito aberto (OCP), curvas de polarização e resistência a polarização linear (RPL). Os resultados dessas medidas são apresentadas nos gráficos 11 a 14.

Todos os experimentos foram repetidos três vezes para se obter resultados mais confiáveis.

Os valores de potencial de corrosão foram obtidos pelo valor médio de potencial nos últimos 5 minutos do experimento de potencial de circuito aberto.

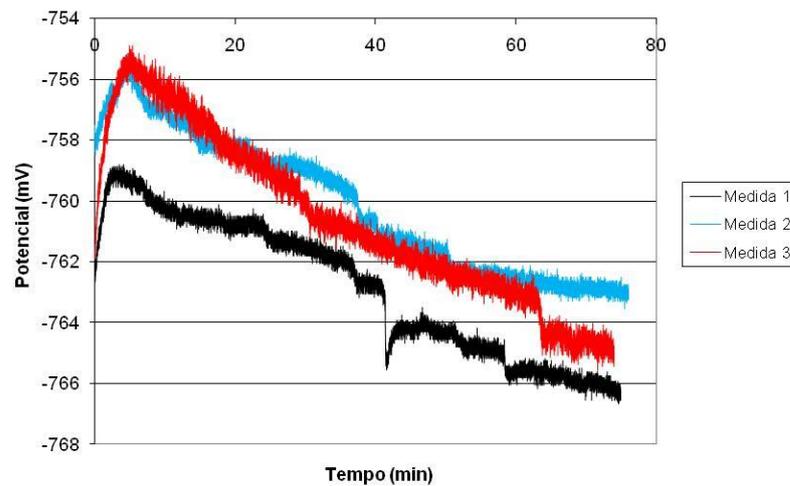


Gráfico 11- *Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO₃ utilizando-se o aparelho VoltaLab.*

Os valores do potencial de corrosão obtidos para as medidas 1, 2 e 3, foram, respectivamente: -766 mV, -763 mV e -765 mV, o que demonstram uma variação de 3 mV entre as medidas de OCP.

Após a realização das medidas de OCP, foram feitas curvas de cronoamperometria e polarização. As curvas de polarização foram feitas para se obter, posteriormente, os coeficientes de Tafel pelo método da extrapolação da reta de Tafel. As curvas de cronoamperometria e de polarização podem ser visualizadas nos gráficos 12 e 13.

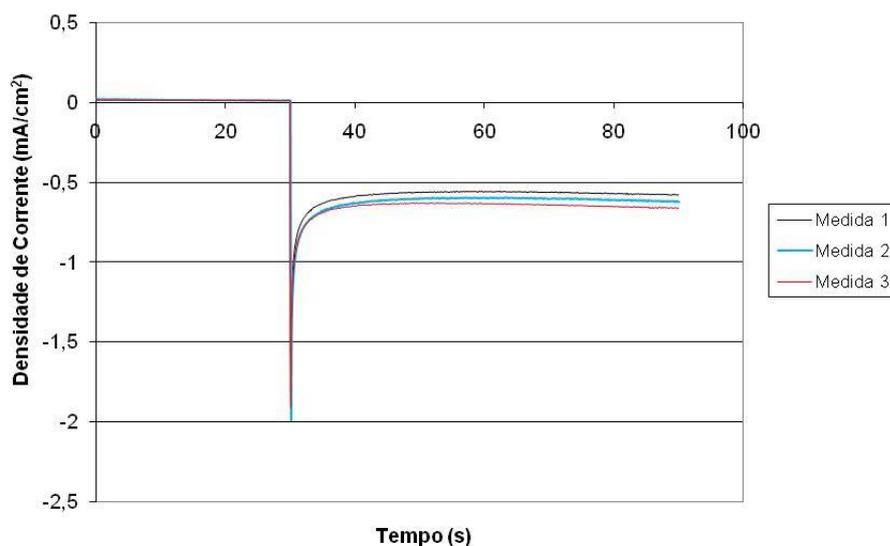


Gráfico 12- Curvas de Cronoamperometria obtidas antes da polarização para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO_3 .

Pelo gráfico 12, vê-se que a corrente se estabiliza em cerca de $-0,62 \text{ mA/cm}^2$ para as três medidas efetuadas.

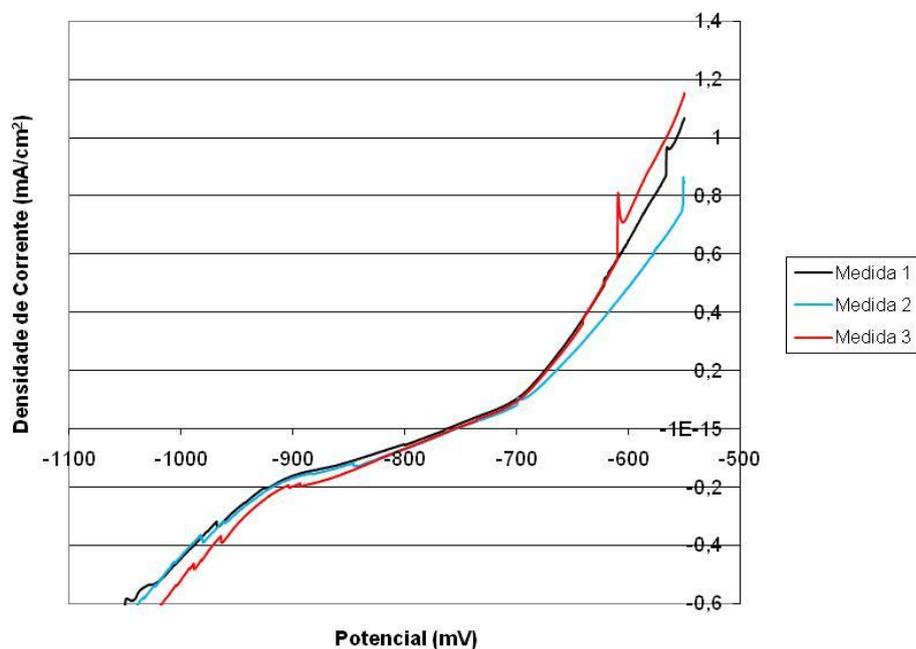


Gráfico 13- Curvas de Polarização obtidas com velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV/s}$ para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO_3 .

A curva de polarização (gráfico 13) indica um potencial de equilíbrio de cerca de -758 mV para as três medidas. Este valor constante é um indicativo de que o sistema se apresenta estável, pois o seu valor depende das características do sistema e da solução. As pequenas variações de densidade de corrente podem estar relacionadas à variações na área dos eletrodos utilizados (através do lixamento ou pela formação de bolhas nos eletrodos).

Foram obtidas, também, as curvas de polarização anódica para o sistema estático de forma a se observar o processo de passivação. O gráfico 14 representa a polarização anódica do sistema em estudo.

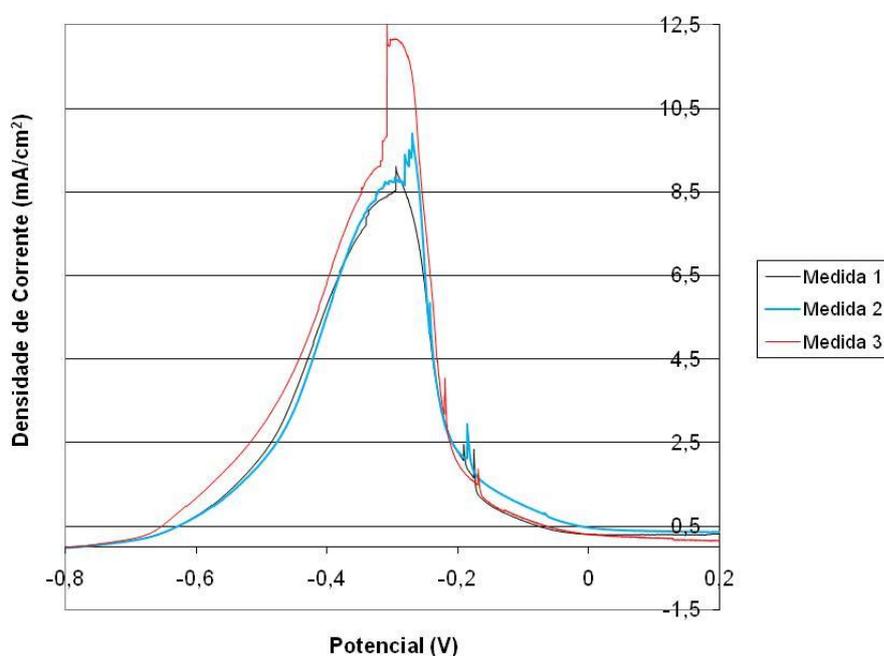


Gráfico 14- Curvas de Polarização Anódicas obtidas com velocidade de varredura de 1 mV/s para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO_3 .

Com o sistema estático, o potencial de pico de passivação, E_p , se manteve em torno de -0,30 V. O processo de passivação indicou a formação de uma barreira bastante protetiva com densidade de corrente de passivação (i_{pass}) de cerca de 0,33 mA/cm^2 .

Os coeficientes de Tafel foram obtidos através do tratamento das curvas de polarização, plotando-se E vs. \log/i . Para o cálculo desses coeficientes foi utilizado o programa *VoltaMaster 4*. Os gráficos 15, 16 e 17 mostram os resultados desses cálculos.

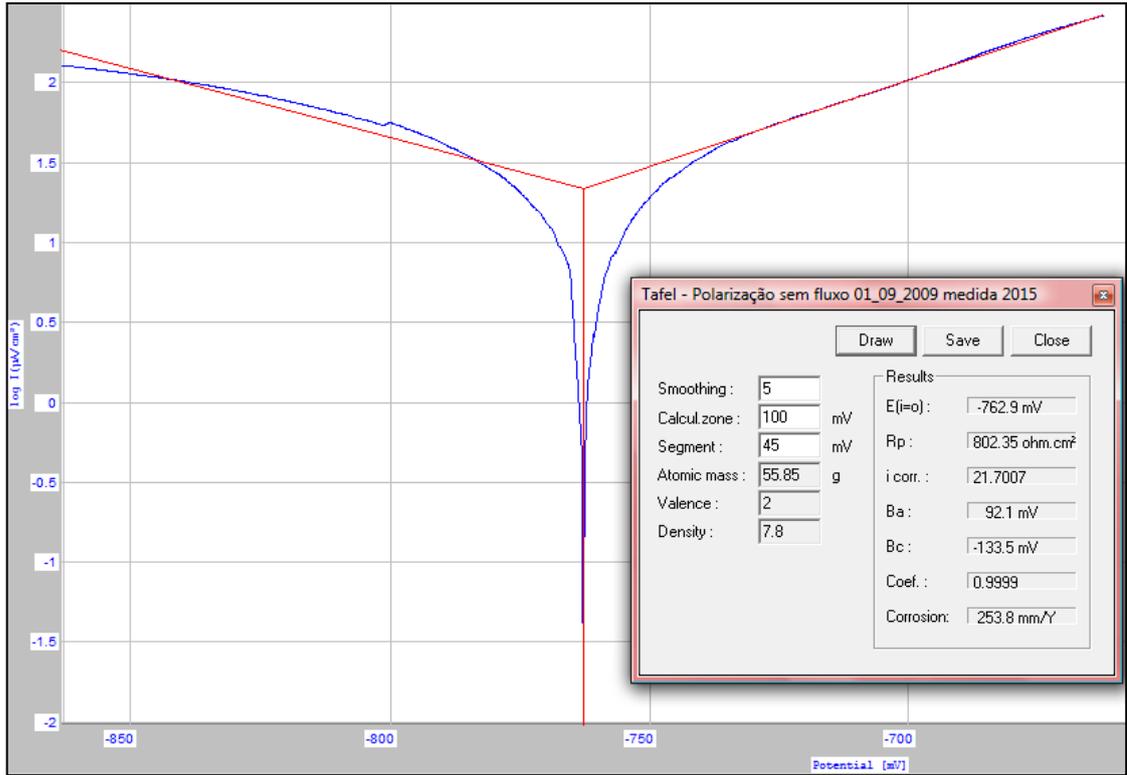


Gráfico 15- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab para o sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO₃. Dados da medida 1.

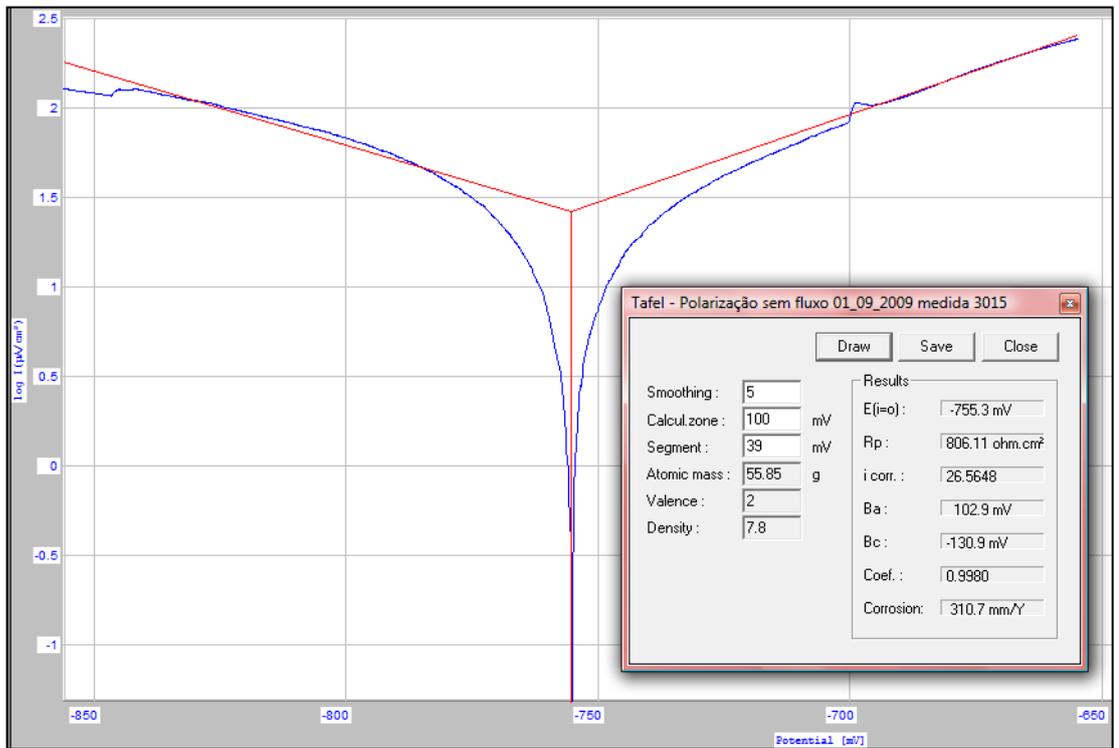


Gráfico 16- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab para o sistema estático com 0,5 M de NaHCO₃. Dados da medida 2.

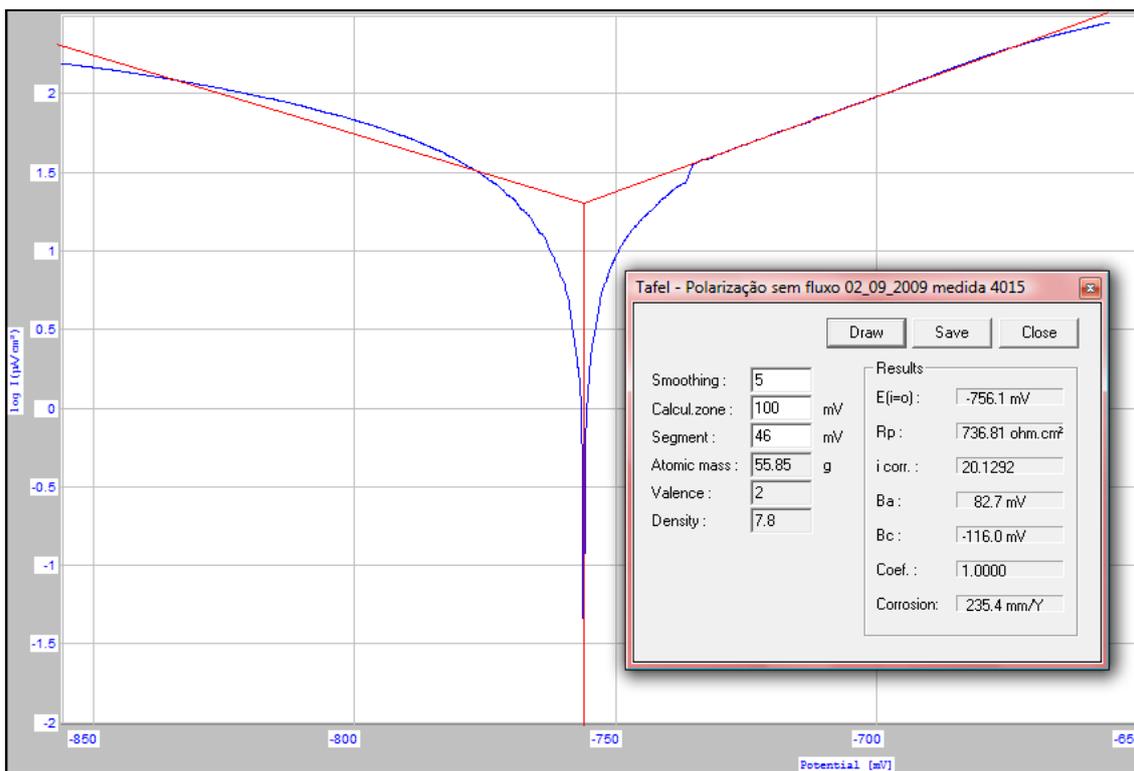


Gráfico 17- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa *VoltaMaster4* do software *VoltaLab* para o sistema estático com 0,5 M de NaHCO_3 . Dados da medida 3.

Na tabela 3, pode-se visualizar o resumo dos resultados obtidos pelo programa *VoltaMaster4* pelo método da extrapolação da reta de Tafel para o sistema estático:

Tabela 3- Resultados do programa *VoltaMaster4* do software *VoltaLab* para o Método de Tafel para as 3 medidas efetuadas com sistema estático com solução de 0,5 M de NaHCO_3 .

SEM VAZÃO				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
$E(i=0)$	-762,9	-755,3	-756,1	-758,1
R_p ohm.cm ²	802,35	806,11	736,81	781,76
i_{corr} (µA/cm ²)	21,7007	26,5648	20,1292	22,7982
Ba (mV/dec.)	92,1	102,9	82,7	92,6
Bc (mV/dec.)	-133,5	-130,9	-116,0	-126,8
Coef	0,9999	0,9980	1,0000	0,9993
corrosão (mm/ano)	0,2538	0,3107	0,2354	0,2666

Foi obtido um valor médio para B_a de 92 mV/dec. e para B_c de -126 mV/dec. . O valor de B_a está coerente com o esperado quando se considera a espécie Fe^{+2} e um $\alpha=0,33$. A taxa de corrosão obtida foi de 0,267 mm/ano e a densidade de corrente de troca de $23 \mu A/cm^2$. O valor de R_p obtido foi de 782 ohm.cm^2 .

Através do programa *VoltaMaster4* calculou-se, também, o valor de R_p pelo método da resistência a polarização linear. A seguir, pode-se visualizar as curvas de RPL nos gráficos figuras 18, 19 e 20.

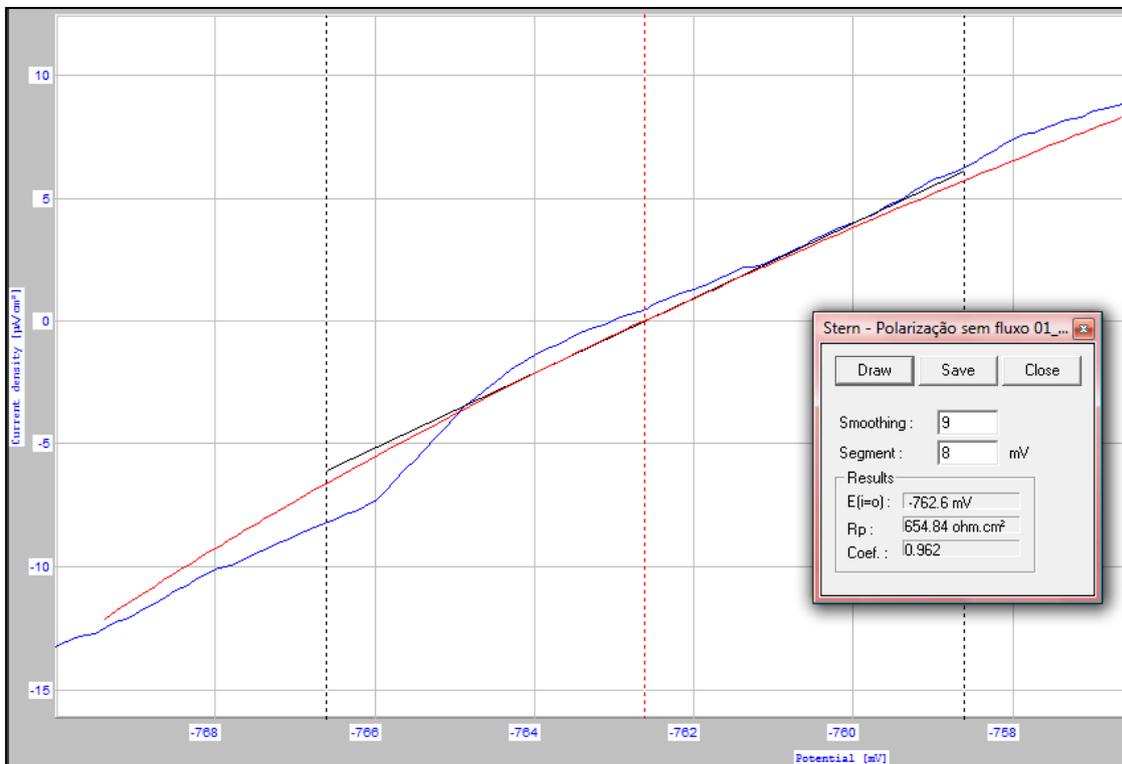


Gráfico 18- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa *VoltaMaster4* do software *VoltaLab* para o sistema estático com solução de 0,5 M de $NaHCO_3$. Medida 1.

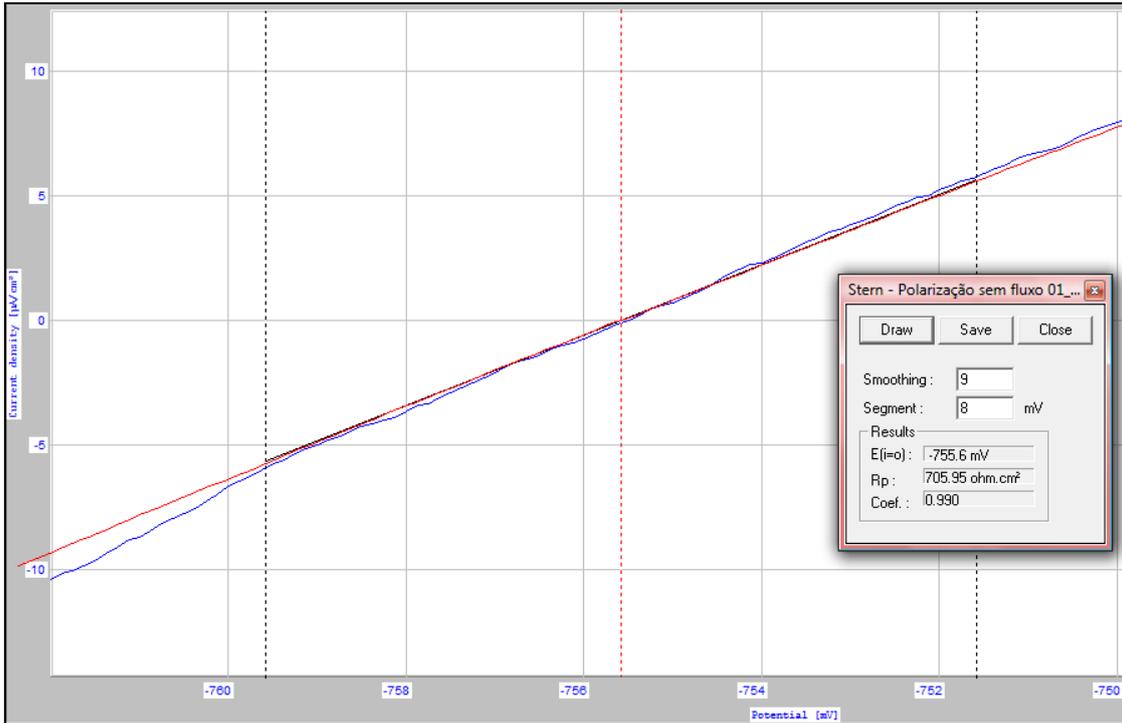


Gráfico 19- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab para o sistema estático com 0,5 M de NaHCO₃. Medida 2.

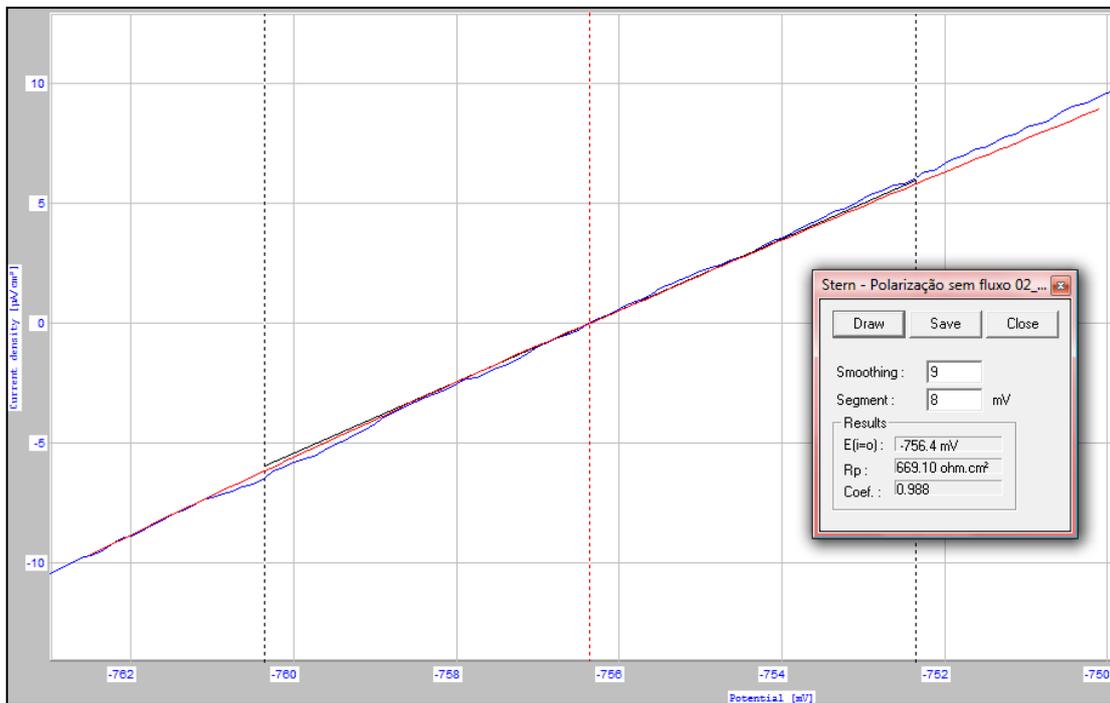


Gráfico 20- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do Software VoltaLab para o sistema estático com 0,5 M de NaHCO₃. Medida 3.

Na tabela 4, pode-se visualizar o resumo dos resultados obtidos pelo programa *VoltaMaster4* pelo método da resistência a polarização linear para o sistema estático:

Tabela 4- *Resumo dos Resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da Resistência a Polarização Linear para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.*

Sem Fluxo				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
E(i=0) mV	-762,6	-755,6	-756,4	-758,2
Rp ohm.cm²	654,84	705,95	669,10	676,63
Coef	0,9620	0,9900	0,9880	0,9800

Pela tabela 4, vê-se que o valor médio obtido para o Rp foi de 676 ohm.cm².

As discrepâncias entre os valores de Rp obtidos por Tafel e por RPL podem estar relacionados à contribuição do processo de formação de filme passivante na região em que se aplicou o método de Tafel. Com a formação de uma fina camada de óxido ou com a alteração da condutividade iônica do eletrólito na superfície do eletrodo, o valor da Rp pode-se tornar maior, conforme foi observado. O valor de Rp obtido por Tafel ficou acima do valor calculado por RPL: 782 ohm.cm² (Tafel) contra 676 ohm.cm² (RPL). Uma diferença superior a 15%.

Com o valor de Rp obtido pelo método da resistência a polarização linear, calculou-se a densidade de corrente de corrosão e a taxa de corrosão, utilizando-se as equações (42), (43) e (44). Assim, obteve-se uma densidade de corrente de corrosão de 34,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e uma taxa de corrosão igual a 0,3989 mm/ano. Esses valores apresentam variações quando comparados com os obtidos pelo método da extrapolação da reta de Tafel. A diferença entre as densidades de corrente de corrosão e das taxas de corrosão calculadas pelos dois métodos foi de cerca de 50%.

5.1.2 Sistema com Fluxo

Anteriormente ao início dos experimentos com fluxo, determinou-se a curva de calibração da bomba peristáltica *Heidolph* (modelo PD5002). Através dessa curva foi possível obter a vazão em mL/s para cada rotação da bomba (rpm). A curva de calibração é mostrada no gráfico 21.

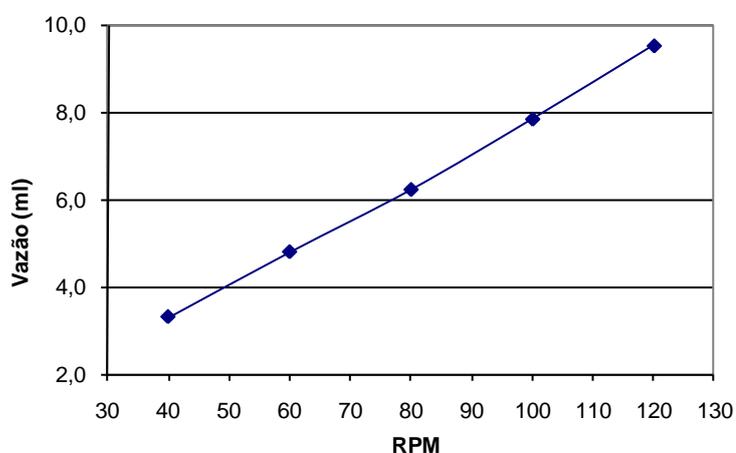


Gráfico 21- Curva de Calibração da Bomba Peristáltica utilizada para as medidas com o sistema em fluxo.

Dessa curva, obteve-se:

Tabela 5- Relação rpm e vazão em mL/s da bomba peristáltica utilizada para as medidas com o sistema em fluxo.

rpm	Vazão (mL/s)
40	3,3
60	4,8
80	6,2
100	7,8
120	9,5

Optou-se por realizar os experimentos em quatro vazões da bomba: 3,3 mL/s, 4,8 mL/s, 6,2 mL/s e 7,8 mL/s.

5.1.2.1 Vazão de 3,3 mL/s

5.1.2.1.1 Borbulhamento de CO₂

Em todos os ensaios com fluxo, o procedimento de borbulhamento de CO₂ com a finalidade de desaerar a solução e saturá-la com gás carbônico foi feito de forma muito semelhante ao procedimento utilizado nos ensaios sem fluxo. Porém, como o recipiente no qual a solução ficava estocada até ser bombeada para a célula de fluxo possuía volume muito superior ao volume da célula de fluxo, o borbulhamento foi realizado por cerca de 1 h. Entretanto, apenas os 35 primeiros minutos foram acompanhados. Nos 25 minutos restantes, o borbulhamento ocorreu de forma contínua até a célula de fluxo ser montada e estar pronta para o início das medidas eletroquímicas. Antes do início dessas medidas, efetuou-se uma última medição das condições da solução (pH, temperatura e concentração de oxigênio). Os resultados obtidos para o sistema com vazão de 3,3 mL/s estão expostos na tabela 6 e nos gráficos 22 e 23.

Tabela 6- Acompanhamento da desaeração da solução de 0,5 M de NaHCO₃ com CO₂ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 3,3 mL/s

t (min)	Medida 1			Medida 2			Medida 3		
	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L
0	8,250	23,7	4,5	8,224	23,6	4,5	8,331	23,6	4,3
5	7,825	23,7	3,4	7,907	23,6	4,1	8,015	23,6	3,7
10	7,640	23,7	2,0	7,740	23,6	3,0	7,772	23,6	2,5
15	7,551	23,7	1,4	7,642	23,6	2,2	7,620	23,6	1,8
20	7,502	23,7	1,0	7,571	23,6	1,6	7,548	23,6	1,2
25	7,470	23,7	0,8	7,521	23,6	1,1	7,506	23,6	0,9
30	7,453	23,6	0,6	7,489	23,6	0,9	7,477	23,6	0,6
35	7,441	23,6	0,5	7,466	23,6	0,6	7,460	23,6	0,6
Ao iniciar o experimento	7,433	23,6	0,4	7,448	23,5	0,6	7,447	23,6	0,5

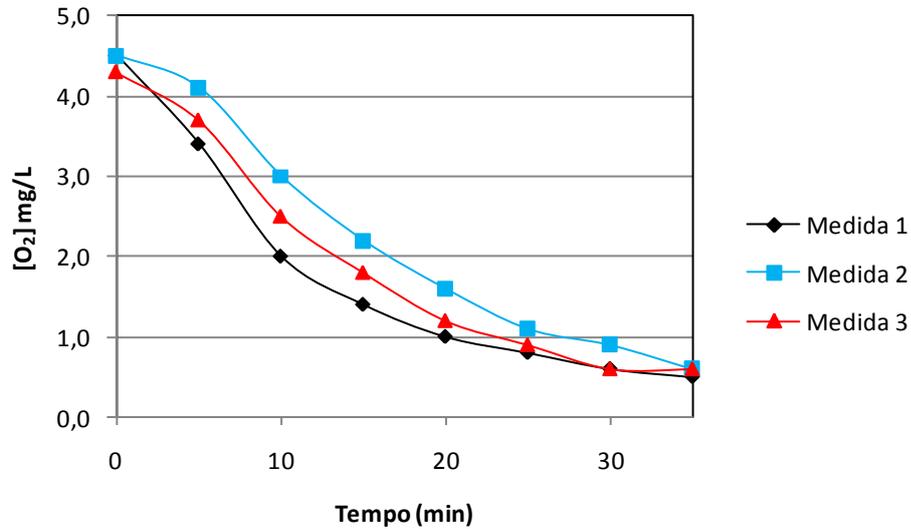


Gráfico 22- Acompanhamento da variação da $[O_2]$ da solução de 0,5 M de $NaHCO_3$ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 3,3 mL/s

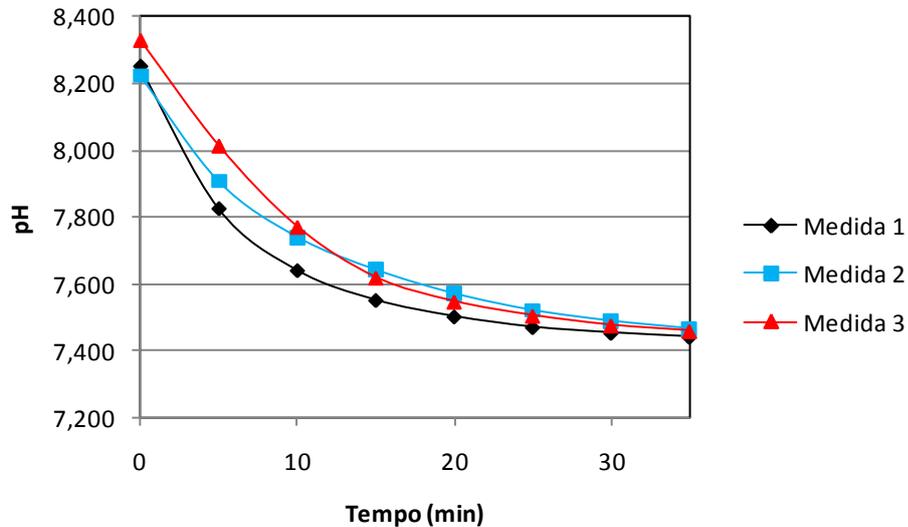


Gráfico 23- Acompanhamento da variação de pH da solução de 0,5 M de $NaHCO_3$ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 3,3 mL/s.

Com relação ao tempo mínimo de borbulhamento do CO_2 para desaerar a solução, pode-se verificar pela tabela 6 e pelo gráfico 22 que, com no mínimo 35 minutos de borbulhamento, a concentração de oxigênio cai bruscamente. Durante a realização das medidas eletroquímicas, continuou-se com o borbulhamento de CO_2 no recipiente que bombeava solução para a célula de fluxo.

5.1.2.1.2 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas efetuadas para todos os sistemas com fluxo foram as mesmas do sistema estático (sem fluxo): potencial de circuito aberto (OCP), curvas de cronoamperometria, curvas de polarização e resistência a polarização linear (RPL). Os resultados dessas medidas para a vazão de 3,3 mL/s podem ser visualizados nos gráficos 24, 25 e 26 a seguir.

Os valores de potencial de corrosão foram obtidos pelo valor médio de potencial nos últimos 5 minutos do experimento de potencial de circuito aberto.

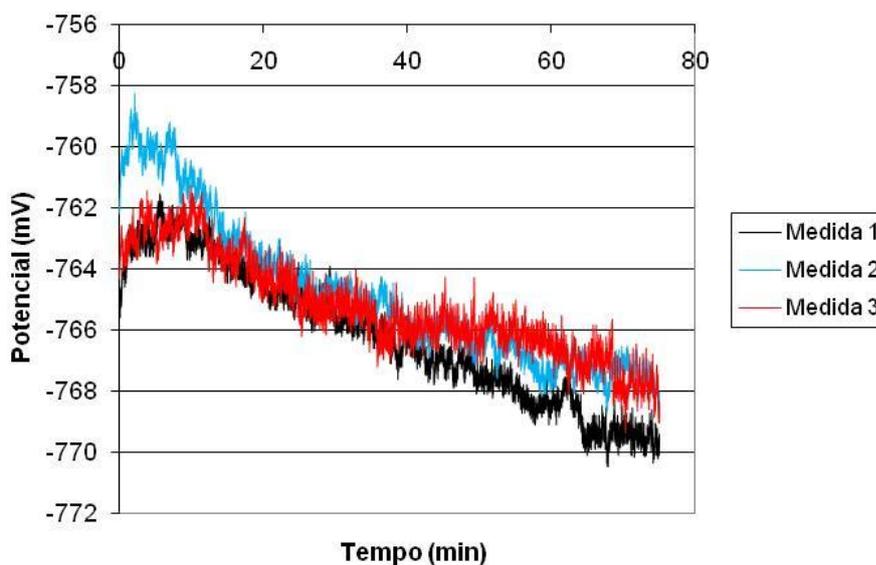


Gráfico 24- Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 3,3 mL/s.

Os valores do potencial de corrosão obtidos para as medidas 1, 2 e 3, foram, respectivamente: -769 mV, -768 mV e -768 mV, o que demonstram uma variação de 1 mV entre as medidas de OCP.

Após a realização das medidas de OCP, foram feitas curvas de cronoamperometria e, posteriormente, curvas de polarização para se obter os

coeficientes de Tafel pelo método da extrapolação da reta de Tafel. As curvas de cronoamperometria e polarização podem ser visualizadas nos gráficos 25 e 26.

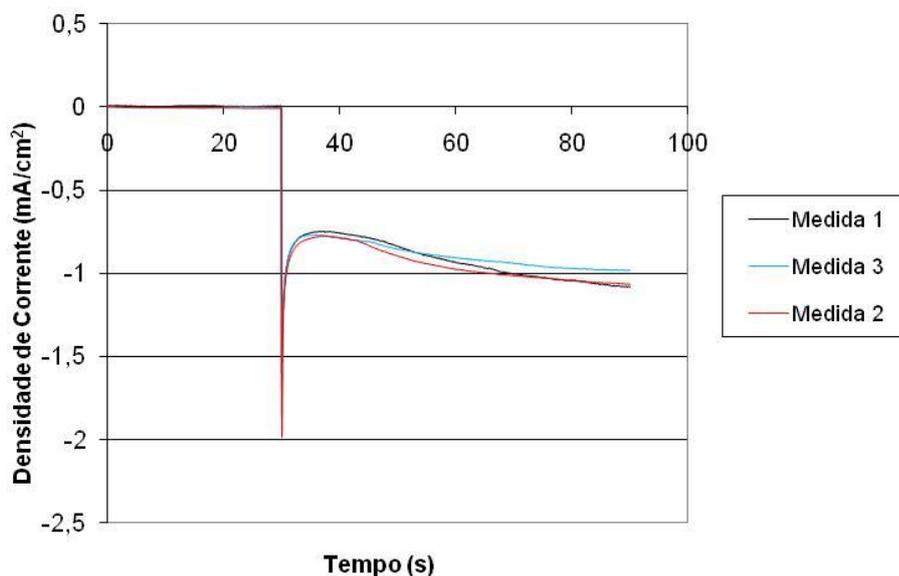


Gráfico 25- Curvas de Cronoamperometria obtida antes da polarização para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 3,3 mL/s.

Pelo gráfico 25, vê-se que a corrente se estabiliza em cerca de $-1,04 \text{ mA/cm}^2$ para as três medidas efetuadas.

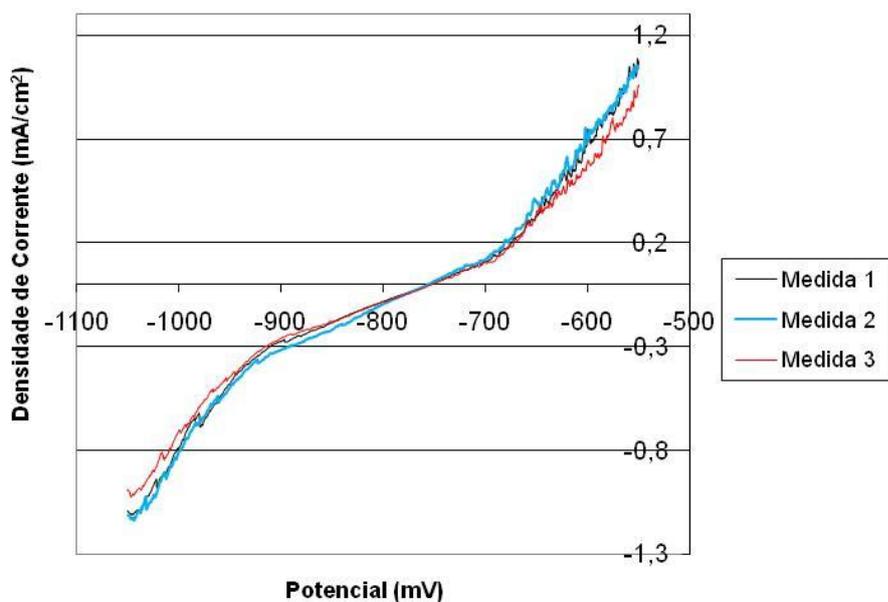


Gráfico 26- Curvas de Polarização obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 3,3 mL/s e velocidade de varredura de 0,1 mV/s.

A curva de polarização do gráfico 26 indica um potencial de equilíbrio de cerca de -755 mV para as três medidas. Este valor constante indica que o sistema se apresenta estável, já que o seu valor depende apenas das características do sistema e da solução. As pequenas variações de densidade de corrente podem ser explicadas por variações na área dos eletrodos utilizados (através do lixamento ou pela formação de bolhas nos eletrodos).

Também foram obtidas as curvas de polarização anódica para o sistema com vazão de 3,3 mL/s a fim de se observar o processo de passivação. Essas curvas podem ser visualizadas no gráfico 27.

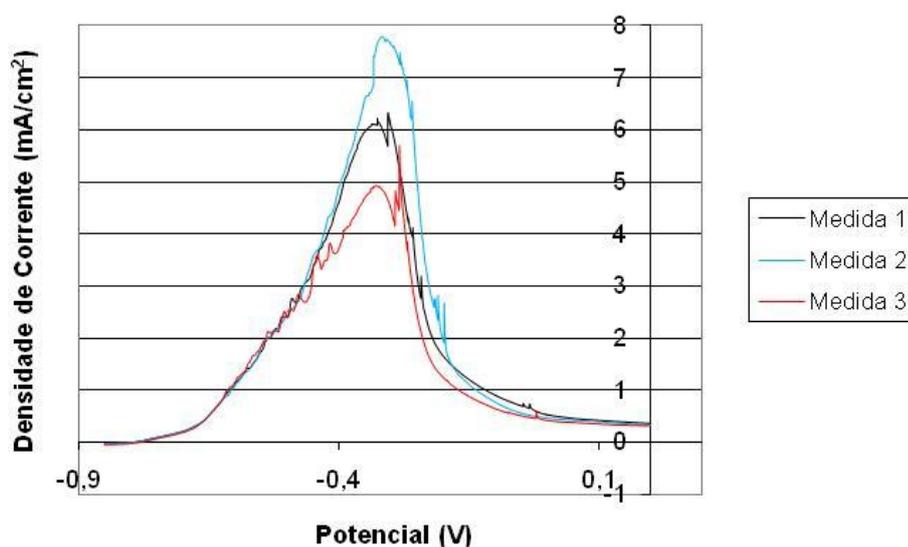


Gráfico 27- Curvas de Polarização Anódicas obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 3,3 mL/s com velocidade de varredura de 1 mV/s.

Para o sistema com fluxo de 3,3 mL/s, o potencial de pico de passivação, E_p , se manteve em torno de -0,33 V. O processo de passivação indicou a formação de uma barreira protetiva com densidade de corrente de passivação (i_{pass}) em torno de 0,32 mA/cm².

Os coeficientes de Tafel foram obtidos através do tratamento das curvas de polarização, colocando-se os dados E vs. \log/i em forma de gráfico. Para o cálculo desses coeficientes foi utilizado o programa *VoltaMaster 4*. Os resultados do método de Tafel se encontram nos gráficos 28, 29 e 30 a seguir.

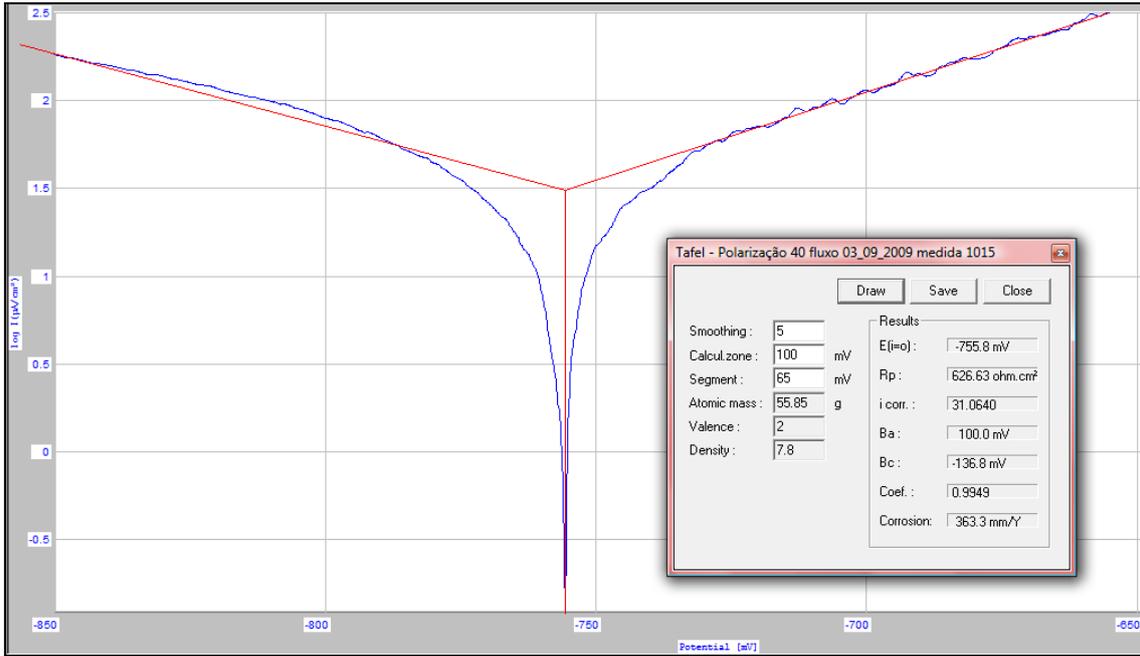


Gráfico 28- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 3,3 mL/s. Medida 1.

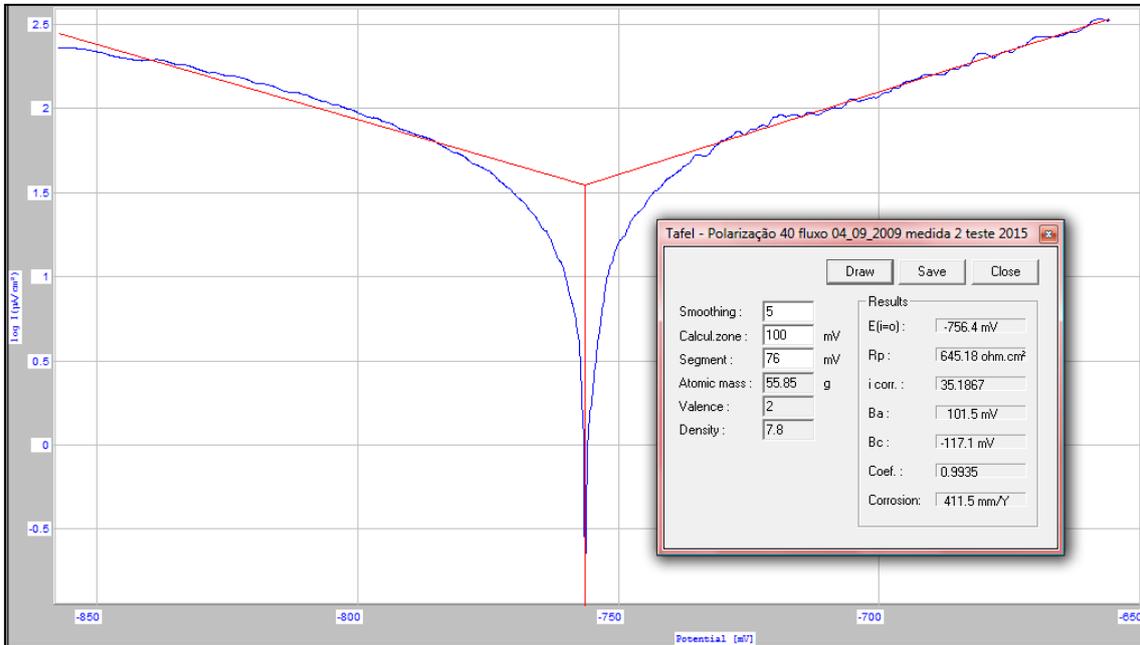


Gráfico 29- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 3,3 mL/s. Medida 2.

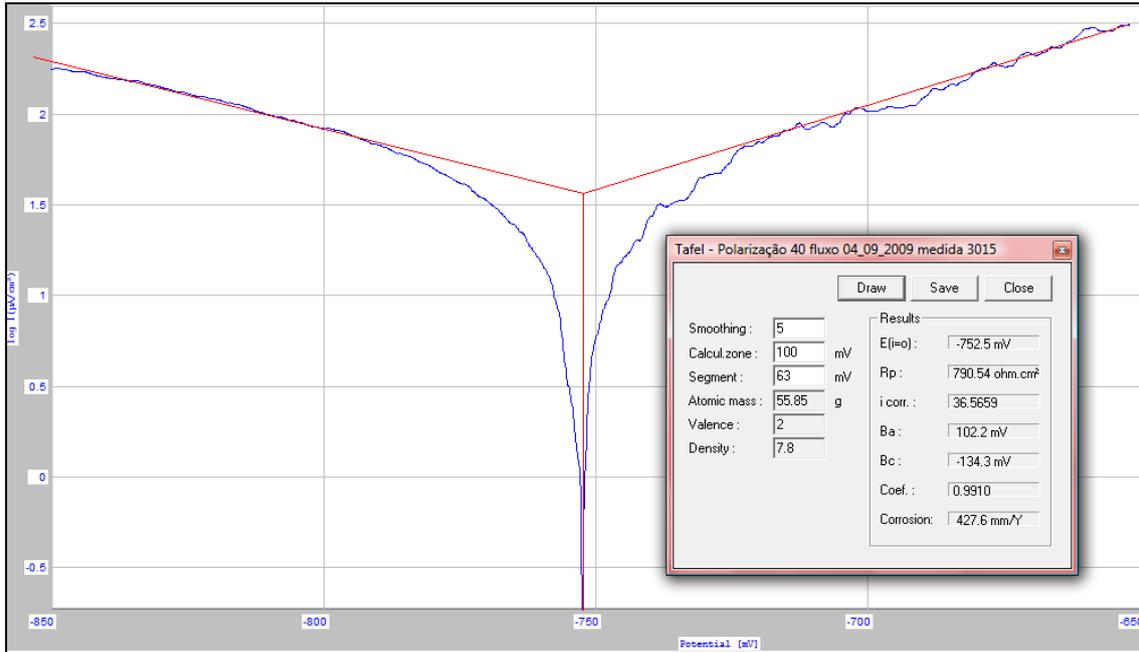


Gráfico 30- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa *VoltaMaster4* do software *VoltaLab*. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 3,3 mL/s. Medida 3.

A tabela 7 traz o resumo dos resultados obtidos pelo programa *VoltaMaster4* pelo método da extrapolação da reta de Tafel para o sistema com vazão de 3,3 mL/s.

Tabela 7- Resumo dos resultados obtidos pelo programa *VoltaMaster4* do software *VoltaLab* pelo método da extrapolação de Tafel para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 3,3mL/s.

	VAZÃO DE 3,3 ml/s			
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
E(i=0) mV	-755,8	-756,4	-752,5	-754,9
Rp ohm.cm²	626,63	645,18	790,54	687,45
i_{corr} (µA/cm²)	31,0640	35,1867	36,5659	34,2722
Ba (mV/dec.)	100,0	101,5	102,2	101,2
Bc (mV/dec.)	-136,8	-117,1	-134,3	-129,4
Coef	0,9949	0,9935	0,9910	0,9931
corrosão (mm/ano)	0,3633	0,4115	0,4276	0,4008

Através da tabela 7, percebe-se que foi obtido um valor médio para B_a de 101 mV/dec. e para B_c de -129 mV/dec. . O valor de B_a está coerente com o esperado

quando se considera a espécie Fe^{+2} e um $\alpha=0,30$. A taxa de corrosão obtida foi de 0,400 mm/ano e a densidade de corrente de troca de $34 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. O valor de R_p ficou em torno de $687 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$.

A densidade de corrente apresentou um aumento significativo passando de $23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o sistema estático, para $34 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ com o fluxo de 3,3 mL/s. A taxa de corrosão, conseqüentemente, aumentou de 0,267 mm/ano (sistema estático) para 0,400 mm/ano (fluxo de 3,3 mL/s). Estes resultados indicam a grande influência do fluxo em processos corrosivos do aço carbono em meio contendo CO_2 . Este fato também indica que a célula de fluxo utilizada está possibilitando o estudo da influência de processos de corrosão controlados por mecanismos de dissolução-precipitação.

Através do programa *VoltaMaster4* calculou-se o valor de R_p pelo método da resistência a polarização linear. Nos gráficos 31, 32 e 33, pode-se visualizar as curvas de RPL.

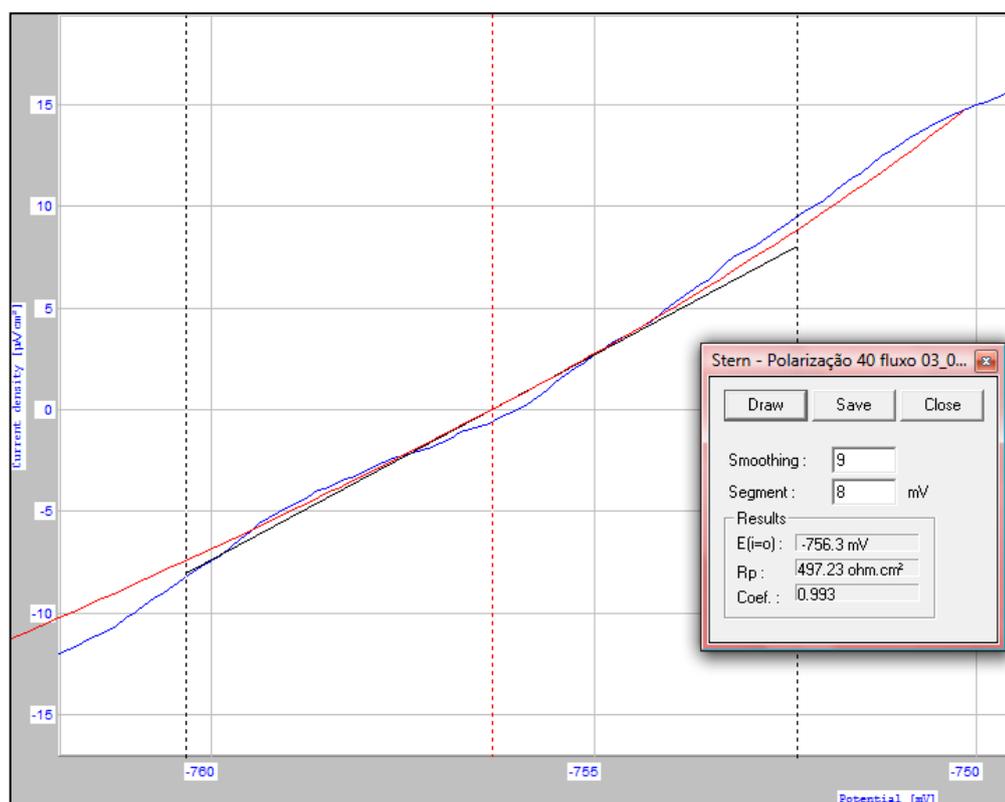


Gráfico 31- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa *VoltaMaster4* do software *VoltaLab*. Sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 3,3mL/s. Medida 1.

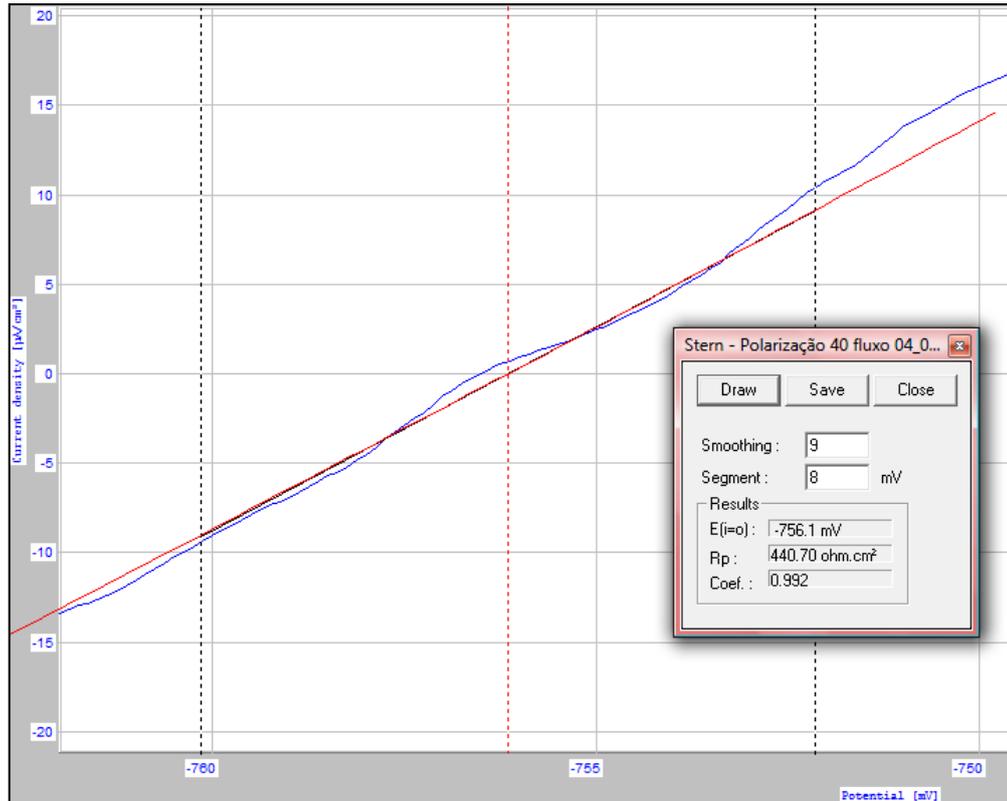


Gráfico 32- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 3,3mL/s. Medida 2.

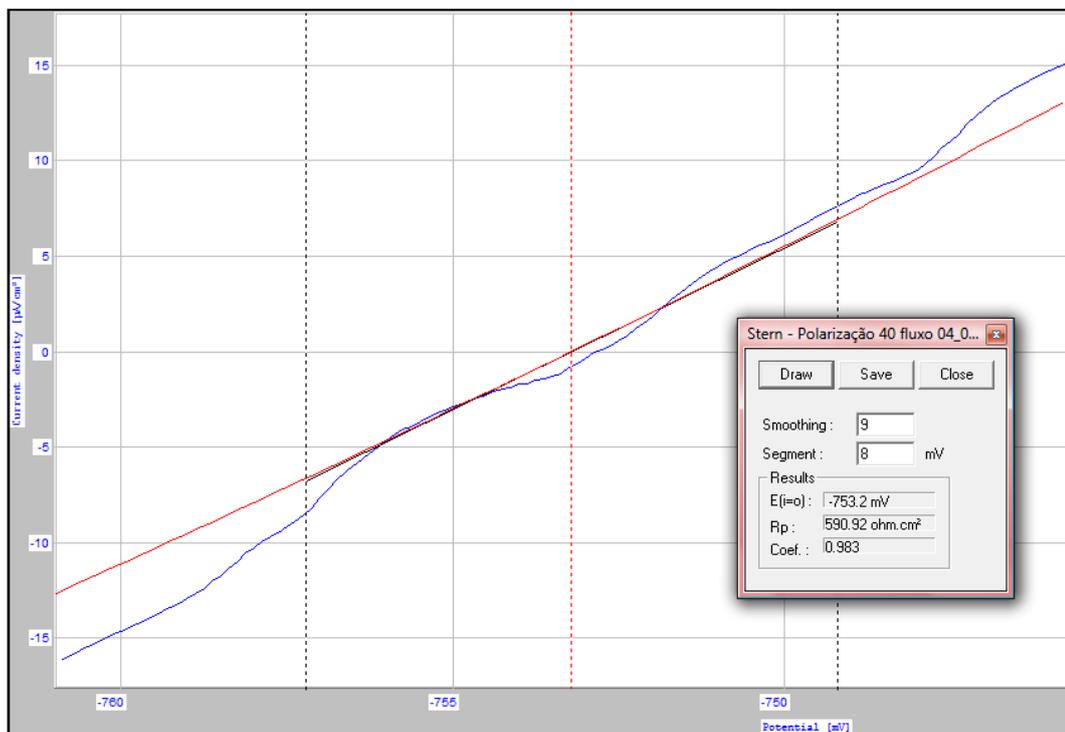


Gráfico 33- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 3,3mL/s. Medida 3.

Na tabela 8, pode-se visualizar o resumo dos resultados obtidos pelo programa *VoltaMaster4* pelo método da resistência a polarização linear para o sistema com vazão de 3,3 mL/s:

Tabela 8- *Resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da resistência a Polarização Linear para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 3,3mL/s.*

Vazão de 3,3 ml/s				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
E(i=0) mV	-765,3	-756,1	-753,2	-758,2
Rp ohm.cm²	497,23	440,70	590,92	509,62
Coef	0,9930	0,9920	0,9830	0,9893

Pela tabela 8, vê-se que o valor médio obtido para o Rp foi de cerca de 509 ohm.cm².

Novamente se observa um valor menor para o Rp obtido por polarização linear. O valor encontrado por polarização linear, 509 ohm.cm², apresenta uma diferença de 35% quando comparado ao Rp obtido por Tafel cujo valor foi de 687 ohm.cm². Estas discrepâncias nos resultados podem estar relacionadas à contribuição do processo de formação de filme passivante na região em que se aplicou o método de Tafel. Com a formação de uma fina camada de óxido ou da alteração da condutividade iônica do eletrólito na superfície do eletrodo, o valor da Rp pode-se tornar maior, conforme foi observado.

Com o valor de Rp obtido pelo método da resistência a polarização linear, calculou-se a densidade de corrente de corrosão e a taxa de corrosão, utilizando-se as equações (42), (43) e (44). Assim, obteve-se uma densidade de corrente de corrosão de 48,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e uma taxa de corrosão igual a 0,562 mm/ano. Esses valores apresentam variações de cerca de 40 % quando comparados com os obtidos pelo método da extrapolação da reta de Tafel.

5.1.2.2 Vazão de 4,8 mL/s

5.1.2.2.1 Borbulamento de CO₂

Os resultados obtidos para o sistema com vazão de 4,8 mL/s estão expostos na tabela 9 e nos gráficos 34 e 35.

Tabela 9- Acompanhamento da desaeração da solução de 0,5 M de NaHCO₃ com CO₂ para as 3 medidas efetuadas com vazão de 4,8 mL/s

t (min)	Medida 1			Medida 2			Medida 3		
	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L
0	8,235	20,2	4,3	8,349	21,1	5,0	8,291	21,7	5,0
5	7,893	20,2	4,1	7,960	21,1	4,4	7,965	21,7	4,7
10	7,706	20,0	3,2	7,720	21,1	3,0	7,763	21,7	3,7
15	7,546	20,0	2,0	7,558	21,1	2,3	7,618	21,7	2,6
20	7,474	20,0	1,4	7,508	21,1	1,8	7,515	21,7	1,9
25	7,450	20,0	1,3	7,457	21,1	1,3	7,453	21,7	1,4
30	7,414	20,0	1,0	7,420	21,1	1,0	7,415	21,7	1,0
35	7,389	20,0	0,9	7,402	21,1	0,9	7,397	21,7	0,9
Ao iniciar o experimento	7,374	20,0	0,8	7,389	21,0	0,8	7,384	21,6	0,8

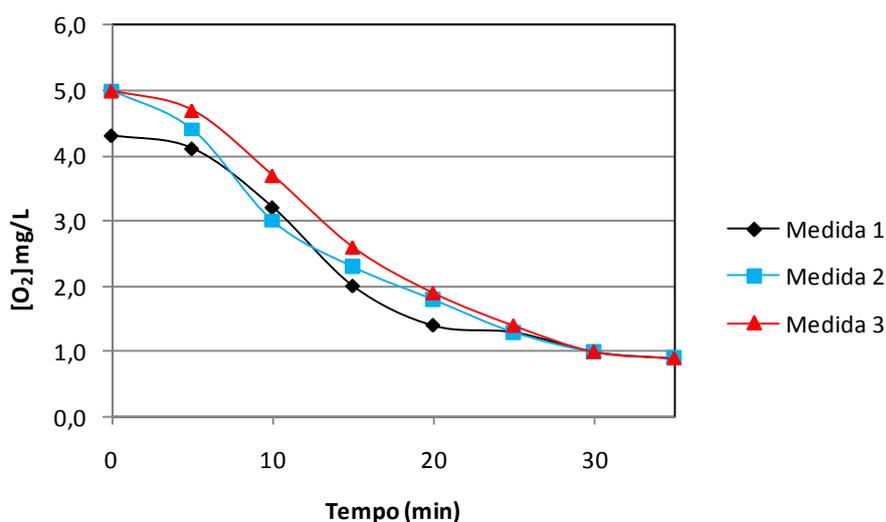


Gráfico 34- Acompanhamento da desaeração da solução de 0,5 M de NaHCO₃ com CO₂ para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 4,8 mL/s.

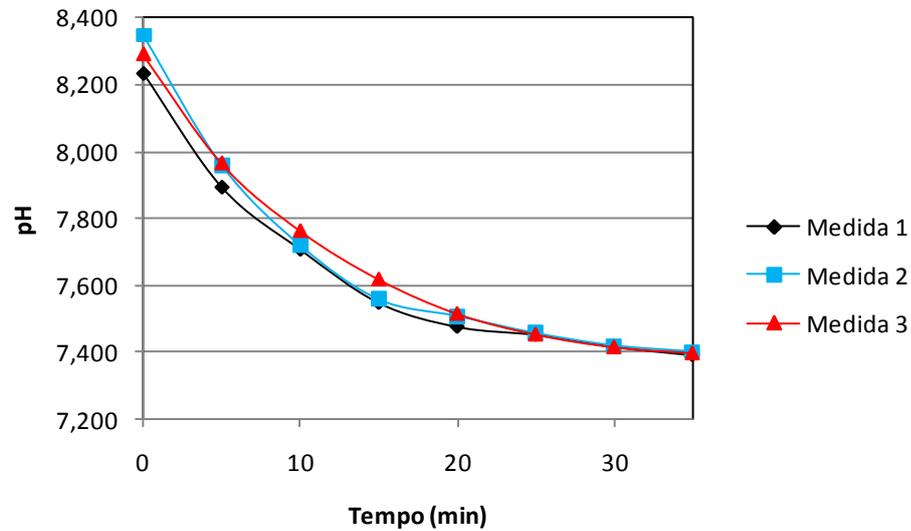


Gráfico 35- Acompanhamento da variação de pH da solução de 0,5 M de NaHCO_3 para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 4,8 mL/s.

Através da tabela 9 e dos gráficos 34 e 35, verifica-se que com 35 minutos de borbulhamento a concentração de oxigênio cai bruscamente. Durante a realização das medidas eletroquímicas, continuou-se com o borbulhamento de CO_2 no recipiente que bombeava solução para a célula de fluxo.

5.1.2.2.2 Medidas Eletroquímicas

Os resultados das medidas eletroquímicas para o sistema com fluxo de 4,8 mL/s podem ser visualizados nos gráficos 36, 37, 38 e 39.

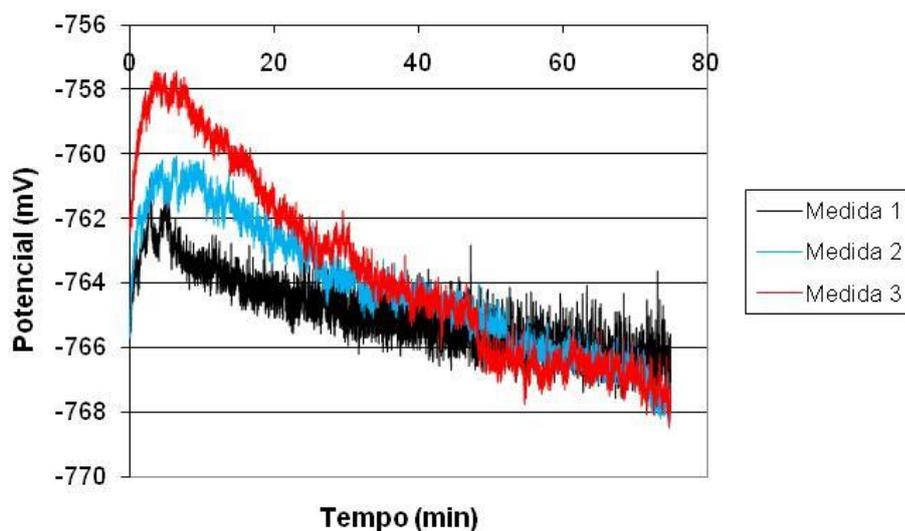


Gráfico 36- Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 4,8 mL/s.

Os valores do potencial de circuito aberto obtidos para o sistema em estudo foram de: -765 mV, -765 mV e -767 mV, para as medidas 1, 2 e 3, respectivamente. Estes valores mostram uma variação de apenas 2 mV entre as medidas efetuadas.

As curvas de cronoamperometria, polarização e polarização anódica podem ser vistas nos gráficos 37, 38 e 39 a seguir.

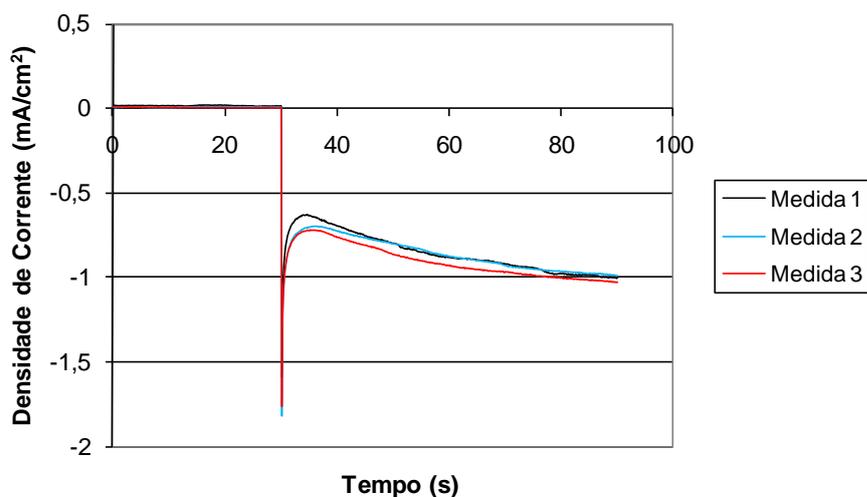


Gráfico 37- Curvas de Cronoamperometria obtidas antes da polarização para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com fluxo de 4,8 mL/s.

Através do gráfico 37, pode-se ver que a corrente se estabiliza em torno de $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ para as três medidas efetuadas, apresentando ligeira variação.

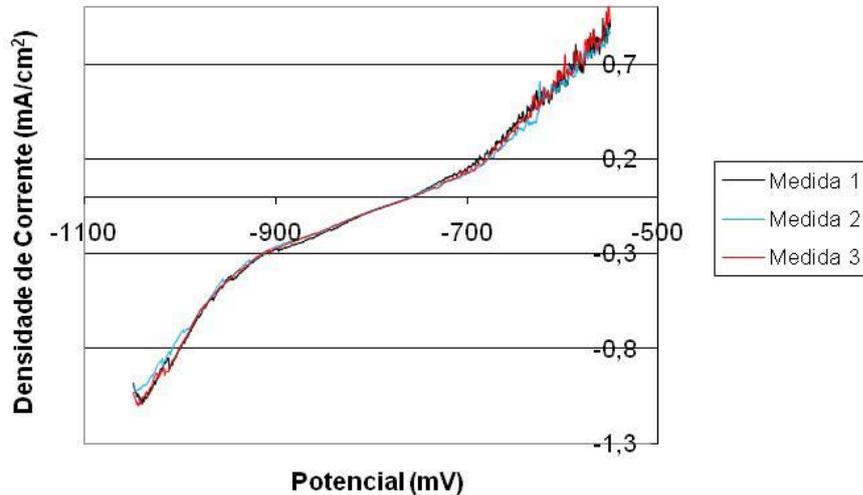


Gráfico 38- Curvas de Polarização obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 4,8 mL/s e velocidade de varredura de 0,1 mV/s.

As curvas de polarização (gráfico 38) indicam um potencial de equilíbrio de -758 mV para as três medidas. Este valor constante indica que o sistema é estável. As pequenas variações de densidade de corrente são devidas as variações na área dos eletrodos utilizados.

As curvas de polarização anódica, apresentadas no gráfico 39, possibilitam a observação do processo de passivação.

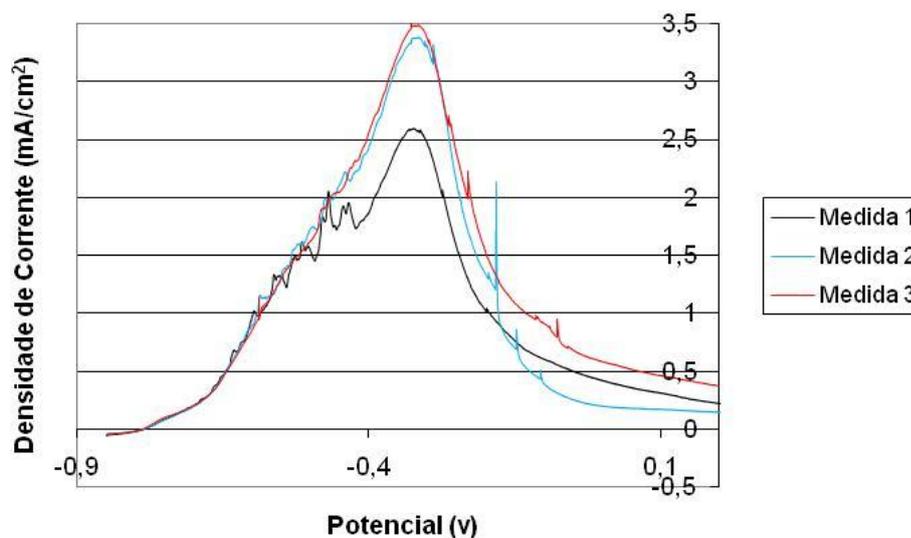


Gráfico 39- Curvas de Polarização Anódicas obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 4,8 mL/s e velocidade de varredura de 1 mV/s.

Para o sistema com vazão de 4,8 mL/s, o potencial de pico de passivação, E_p , se manteve em -0,32 V. O processo de passivação indicou a formação de uma barreira protetiva com densidade média de corrente de passivação de cerca de 0,24 mA/cm².

Os coeficientes de Tafel foram obtidos através do tratamento das curvas de polarização, plotando-se E vs. \log/i . Para o cálculo desses coeficientes foi utilizado o programa *VoltaMaster 4*. Os gráficos 40, 41 e 42 representam este processo.

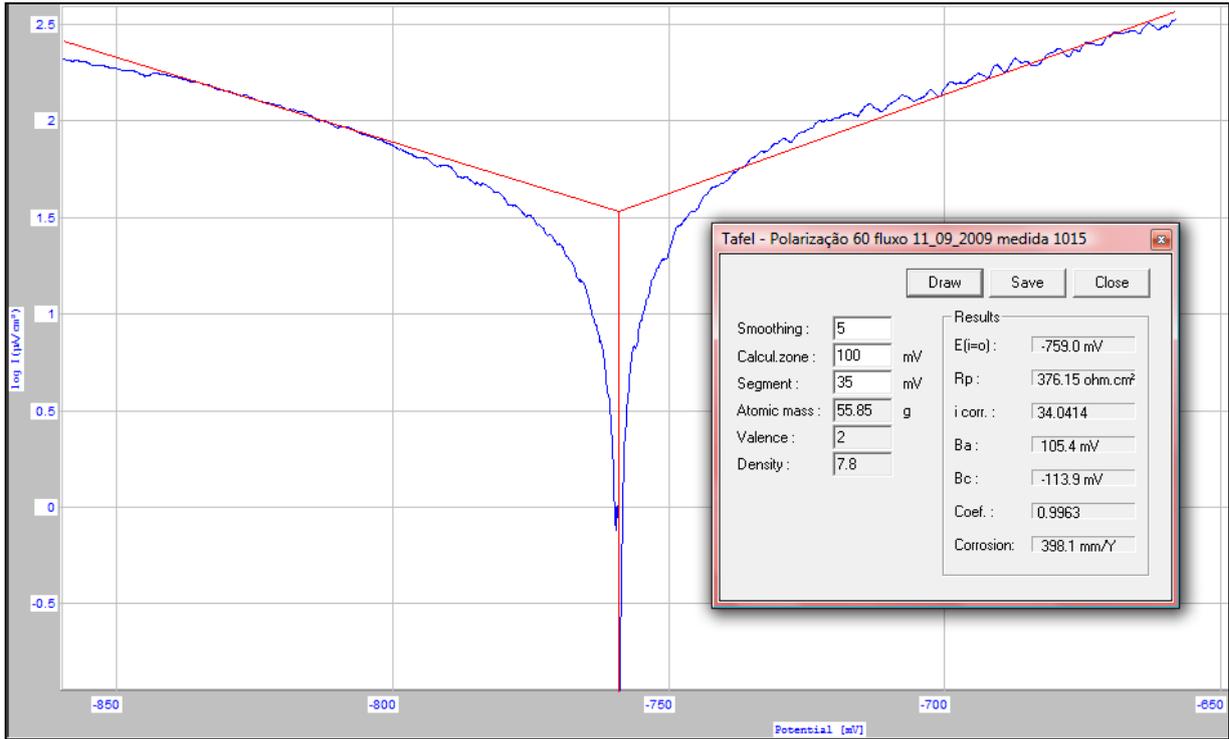


Gráfico 40- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 4,8 mL/s. Medida 1.

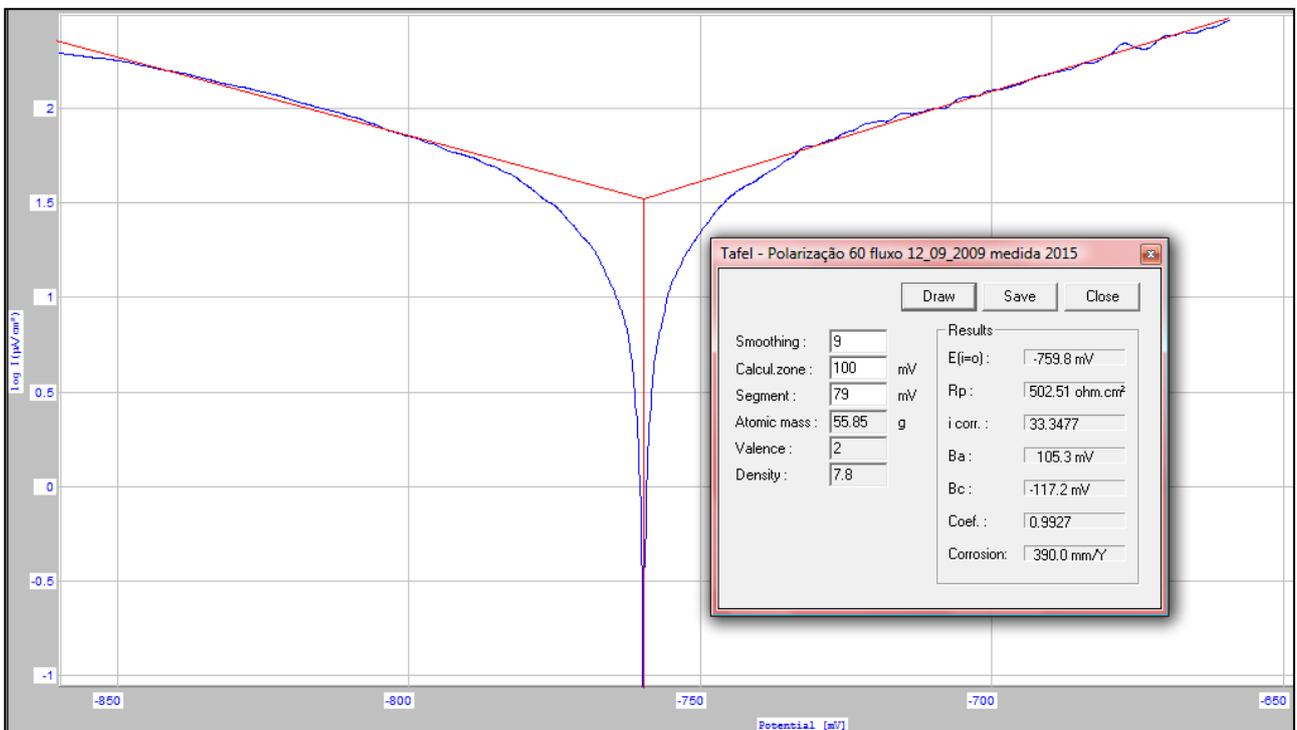


Gráfico 41- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 4,8 mL/s. Medida 2.

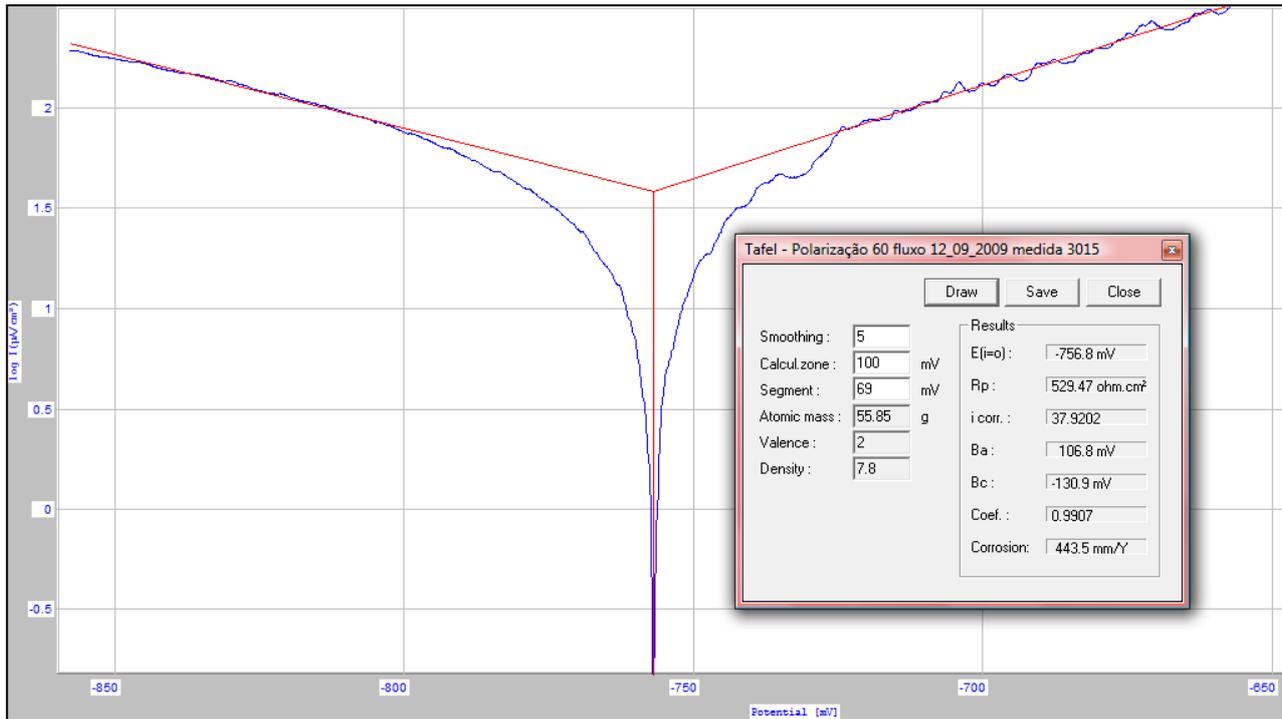


Gráfico 42- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software Voltalab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 4,8 mL/s. Medida 3.

Na tabela 10, pode-se visualizar o resumo dos resultados obtidos pelo programa *VoltaMaster4* pelo método da extrapolação da reta de Tafel para o sistema com vazão de 4,8 mL/s.

Tabela 10- Resumo dos resultados obtidos pelo programa *VoltaMaster4* do software *VoltaLab* pelo método da extrapolação da Reta de Tafel para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com fluxo de 4,8 mL/s.

VAZÃO DE 4,8 ml/s				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
E(i=0)	-759	-759,7	-756,8	-758,5
Rp ohm.cm²	376,15	597,84	529,47	501,15
i_{corr} (µA/cm²)	34,0414	33,2866	37,9202	35,0827
Ba (mV/dec.)	105,4	105,2	106,8	105,8
Bc (mV/dec.)	-113,9	-117,5	-130,9	-120,8
Coef	0,9963	0,9921	0,9907	0,9930
corrosão (mm/ano)	0,3981	0,3893	0,4435	0,4103

Visualizando-se a tabela 10, pode-se ver que foi obtido um valor médio de B_a de 106 mV/dec., e para o B_c de -121 mV/dec.. O valor de B_a está coerente com o esperado quando se considera a espécie Fe^{2+} e um $\alpha=0,29$. A taxa de corrosão obtida foi de 0,410 mm/ano e a densidade de corrente de troca, de $35 \mu A/cm^2$. O valor do R_p ficou em torno de 501 ohm.cm^2 .

Os resultados obtidos tanto para a densidade de corrente quanto para a taxa de corrosão se mostram coerentes com o aumento do fluxo.

Através do programa *VoltaMaster4* calculou-se o valor de R_p pelo método da resistência a polarização linear. Nos gráficos 43, 44 e 45, pode-se visualizar as curvas de RPL.

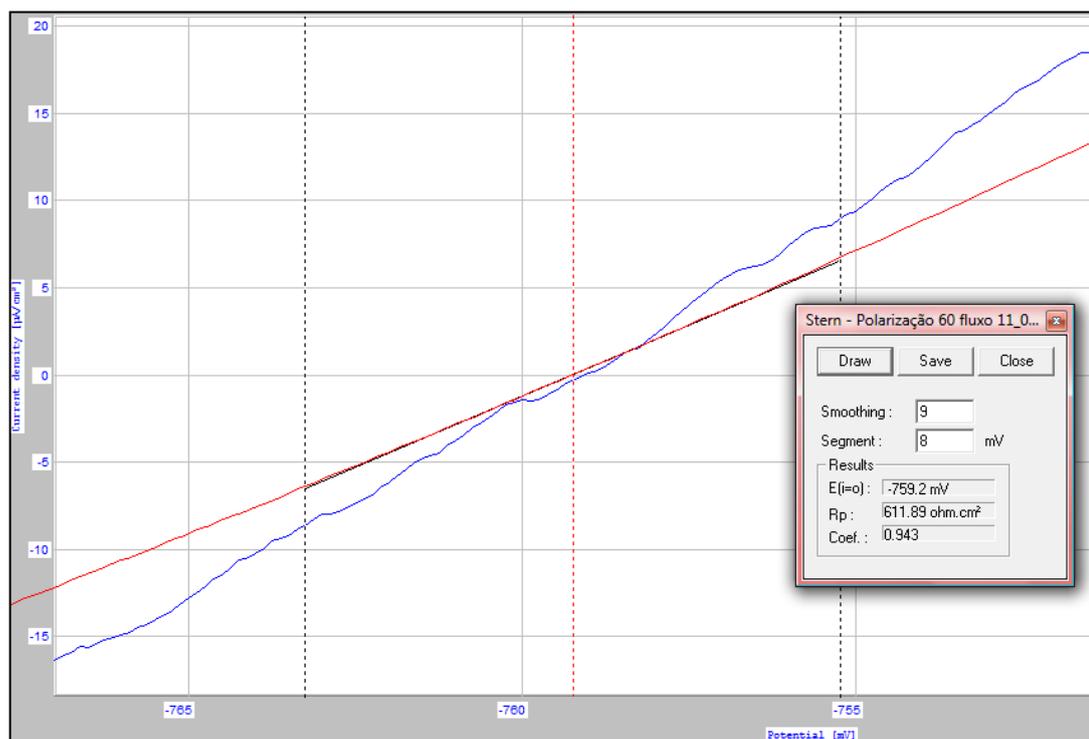


Gráfico 43- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa *VoltaMaster4* do software *VoltaLab*. Sistema 0,5 M de $NaHCO_3$ com vazão de 4,8 mL/s. Medida 1.

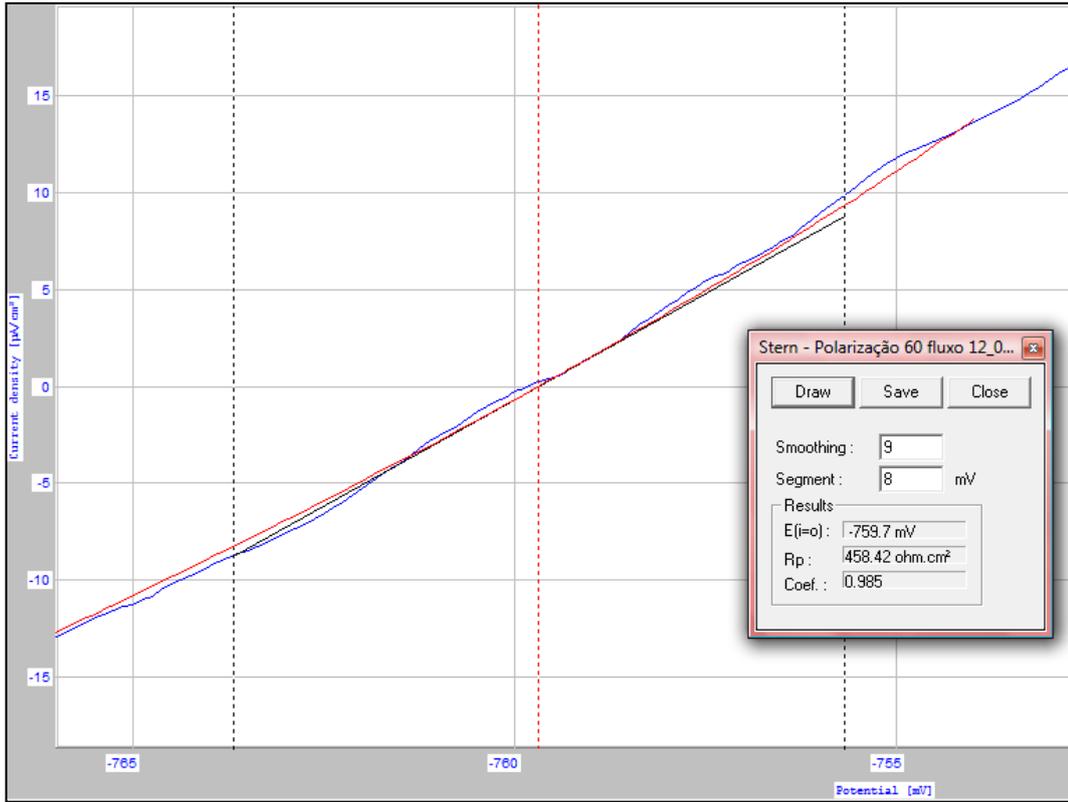


Gráfico 44- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 4,8 mL/s. Medida 2.

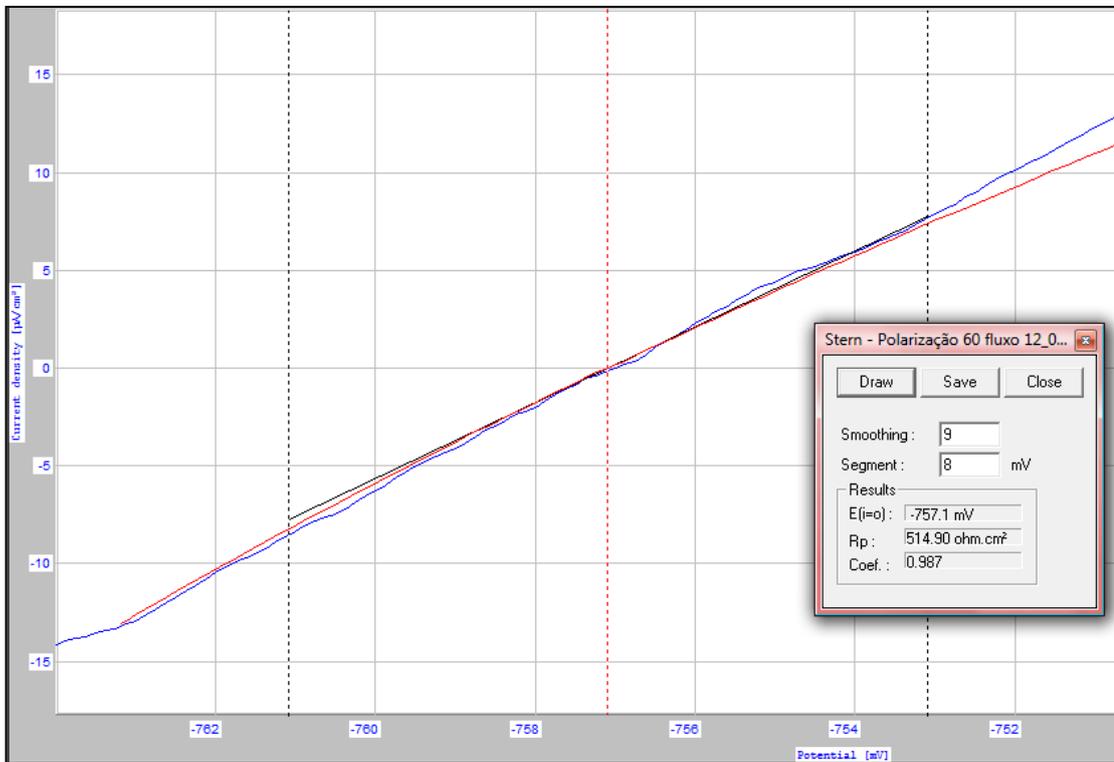


Gráfico 45- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 4,8 mL/s. Medida 3.

A tabela 11 mostra o resumo dos resultados obtidos pelo programa *VoltaMaster4* pelo método da resistência a polarização linear para o sistema com vazão de 4,8 mL/s.

Tabela 11- *Resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da Resistência a Polarização Linear para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 4,8 mL/s.*

Vazão de 4,8 ml/s				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
E(i=0) mV	-759,2	-759,7	-757,1	-758,7
Rp ohm.cm²	611,98	458,42	514,90	528,43
Coef	0,9430	0,9850	0,9870	0,9717

Pela tabela 11, vê-se que o valor obtido para a Rp foi de 528 ohm.cm², valor superior ao encontrado pelo método da extrapolação da reta de Tafel, cujo valor foi de 501 ohm.cm². A discrepância entre os valores ficou em torno de 5%.

Com o valor de Rp obtido pelo método da resistência a polarização linear, calculou-se a densidade de corrente de corrosão e a taxa de corrosão, utilizando-se as equações (42), (43) e (44). Obteve-se uma densidade de corrente de corrosão de 46,34 µA/cm² e uma taxa de corrosão igual a 0,538 mm/ano. Esses valores apresentam variações de cerca de 31% quando comparados com os obtidos pelo método da extrapolação da reta de Tafel.

5.1.2.3 Vazão de 6,2 mL/s

5.1.2.3.1 Borbulhamento de CO₂

Os resultados obtidos para o sistema com vazão de 6,2 mL/s estão expostos na tabela 12 e nos gráficos 46 e 47.

Tabela 12- Acompanhamento da desaeração da solução 0,5 M de NaHCO_3 com CO_2 para as 3 medidas efetuadas com vazão de 6,2 mL/s

t (min)	Medida 1			Medida 2			Medida 3		
	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L
0	8,219	21,7	4,8	8,452	21,2	5,9	8,260	20,1	5,3
5	7,911	21,7	4,8	8,088	21,2	4,8	7,810	20,1	4,4
10	7,728	21,7	3,6	7,780	21,2	3,0	7,624	20,2	2,9
15	7,598	21,7	2,7	7,624	21,2	2,1	7,528	20,2	2,0
20	7,519	21,7	1,8	7,541	21,2	1,6	7,473	20,2	1,3
25	7,455	21,7	1,4	7,493	21,2	1,1	7,444	20,2	1,0
30	7,430	21,7	1,0	7,465	21,1	0,9	7,425	20,2	0,8
35	7,410	21,7	0,8	7,448	21,1	0,8	7,414	20,2	0,7
Ao iniciar o experimento	7,395	21,6	0,7	7,432	21,0	0,7	7,404	20,2	0,7

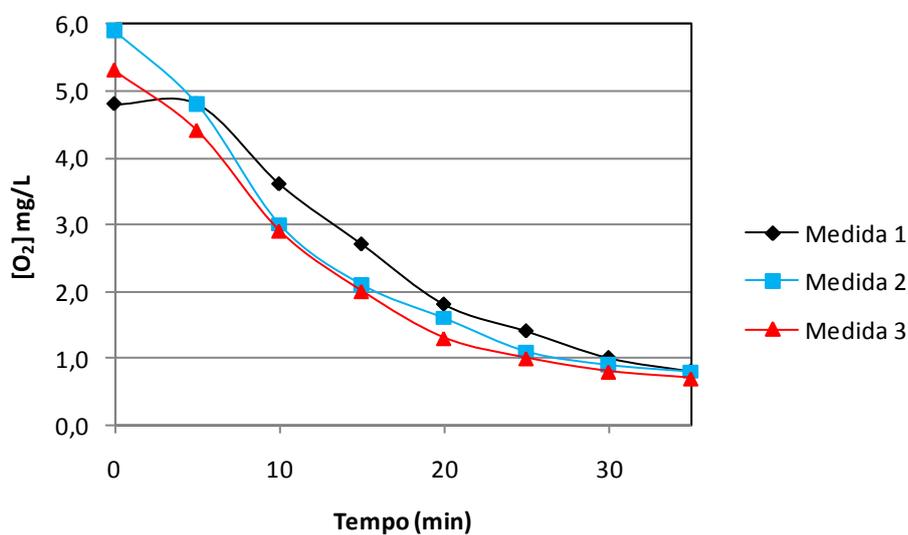


Gráfico 46- Acompanhamento da desaeração da solução 0,5 M de NaHCO_3 com CO_2 para as 3 medidas efetuadas com vazão de 6,2 mL/s.

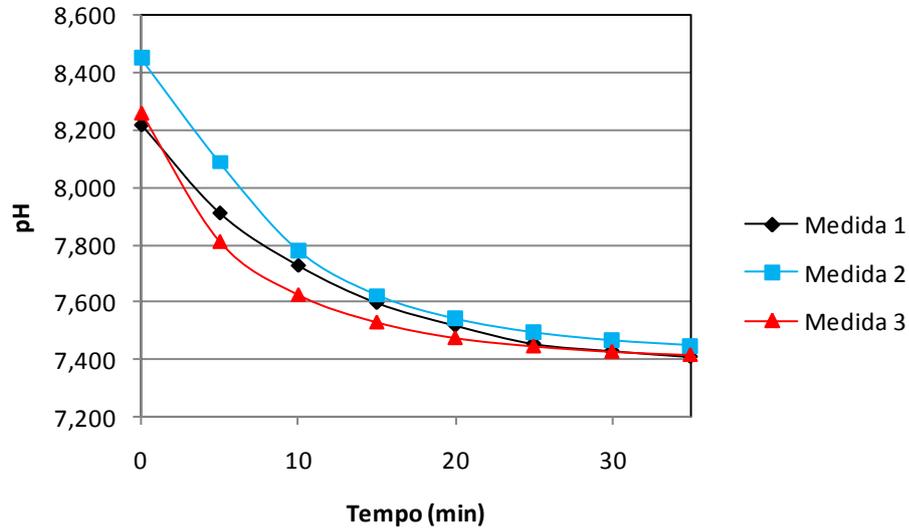


Gráfico 47- Acompanhamento da variação de pH da solução 0,5 M de NaHCO_3 para as 3 medidas efetuadas com vazão de 6,2 mL/s.

Novamente, pode-se verificar que com 35 minutos de borbulhamento a concentração de oxigênio cai bruscamente. Durante a realização das medidas eletroquímicas, continuou-se com o borbulhamento de CO_2 no recipiente que bombeava solução para a célula de fluxo.

5.1.2.3.2 Medidas Eletroquímicas

Os resultados das medidas eletroquímicas para o sistema com vazão de 6,2 mL/s podem ser vistos nos gráficos 48, 49, 50 e 51.

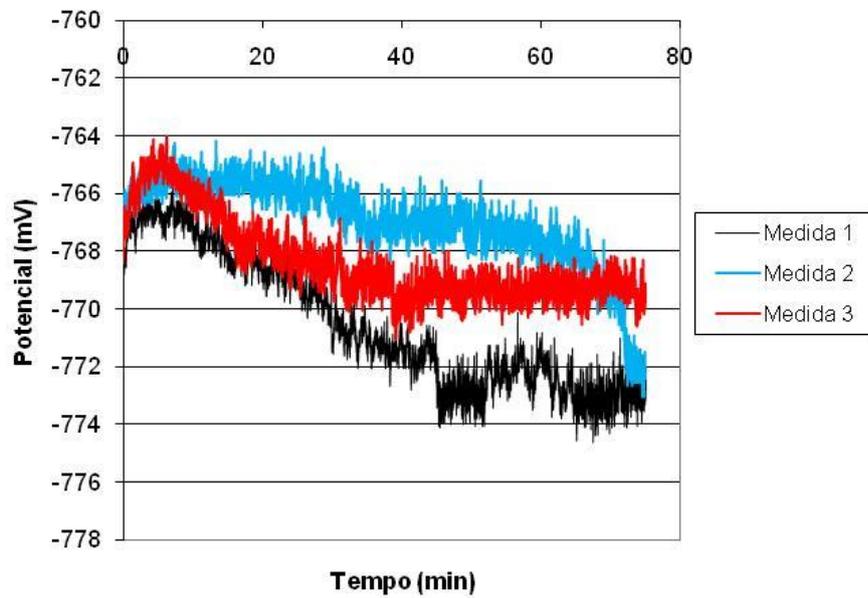


Gráfico 48- Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 6,2 mL/s.

Os valores do potencial de corrosão obtidos foram: -773 mV, -768 mV e -769 mV, para as medidas 1, 2 e 3, respectivamente. Isto demonstra uma variação de 5 mV entre as medidas efetuadas.

As curvas de cronoamperometria, polarização e polarização anódica são mostradas nos gráficos 49, 50 e 51 a seguir.

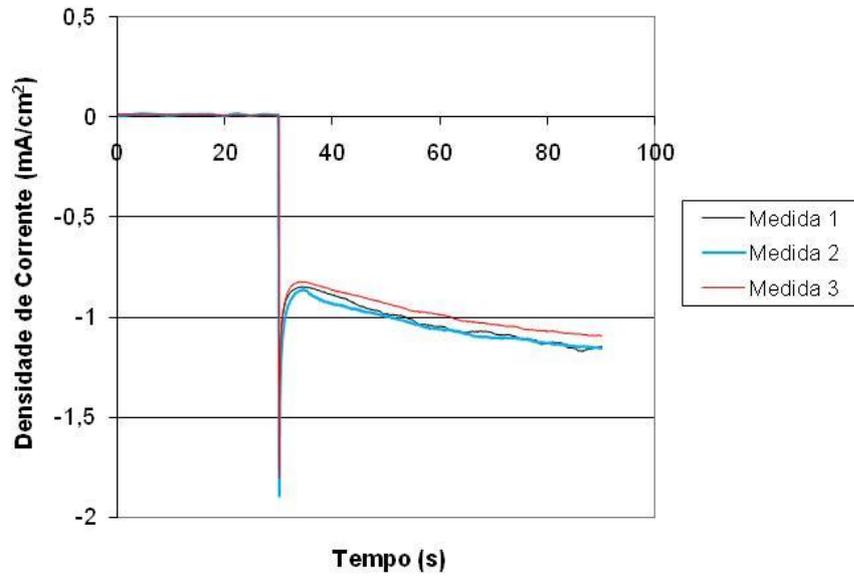


Gráfico 49- Curvas de Cronoamperometria obtidas antes da polarização para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 6,2 mL/s.

Com o auxílio do gráfico 49, vê-se que a corrente se estabiliza em torno de -1,1 mA/cm^2 para as três medidas efetuadas, apresentando leves desvios.

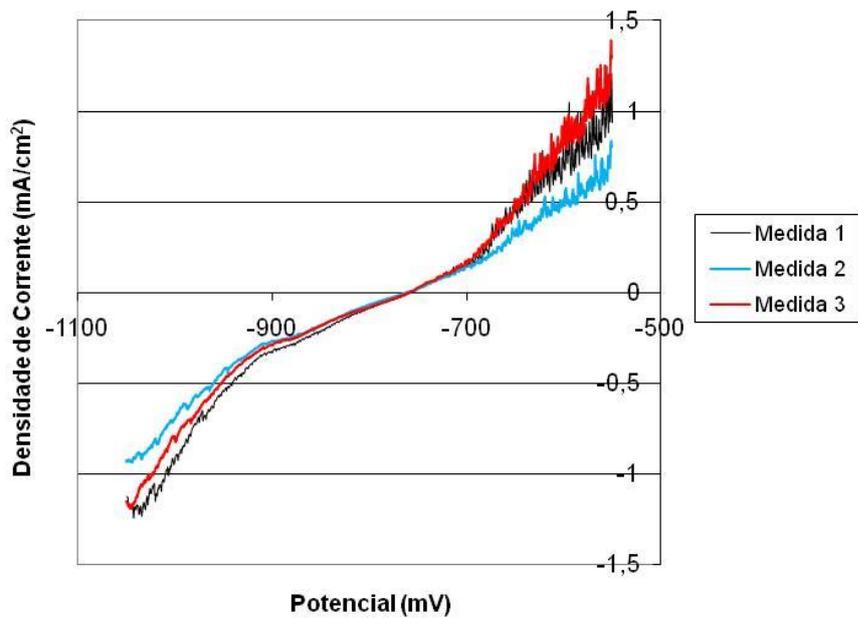


Gráfico 50- Curvas de Polarização obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 6,2 mL/s e velocidade de varredura de 0,1 mV/s.

As curvas de polarização do gráfico 50 indicam um potencial de equilíbrio de -759 mV para as três medidas efetuadas. Este valor constante indica que o sistema é estável. As variações de densidade de corrente podem ser relacionadas às variações na área dos eletrodos utilizados para os testes.

As curvas de polarização anódica do gráfico 51 nos mostram informações relativas ao processo de passivação.

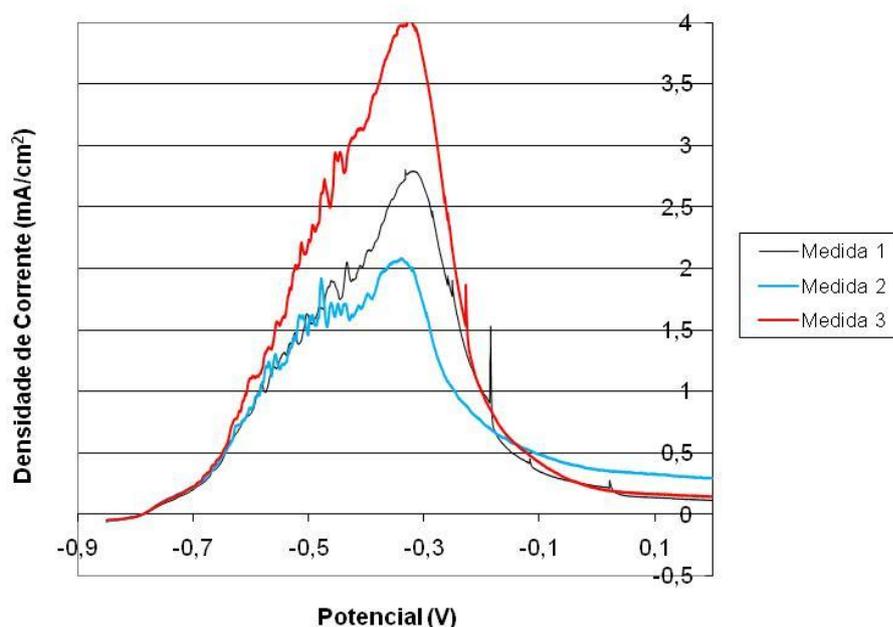


Gráfico 51- Curvas de Polarização Anódicas obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com fluxo de 6,2 mL/s e velocidade de varredura de 1 mV/s.

Com o auxílio do gráfico 51, pode-se ver que o potencial de pico de passivação, E_p , se manteve em torno de -0,33 V. O processo de passivação indicou a formação de uma barreira com densidade de corrente de passivação, i_{pass} , de 0,20 mA/cm^2 .

Os coeficientes de Tafel foram obtidos através do tratamento das curvas de polarização, plotando-se E vs. $\log|i|$. Para o cálculo desses coeficientes foi utilizado o programa *VoltaMaster 4*. As curvas de Tafel podem ser vistas nos gráficos 52, 53 e 54.

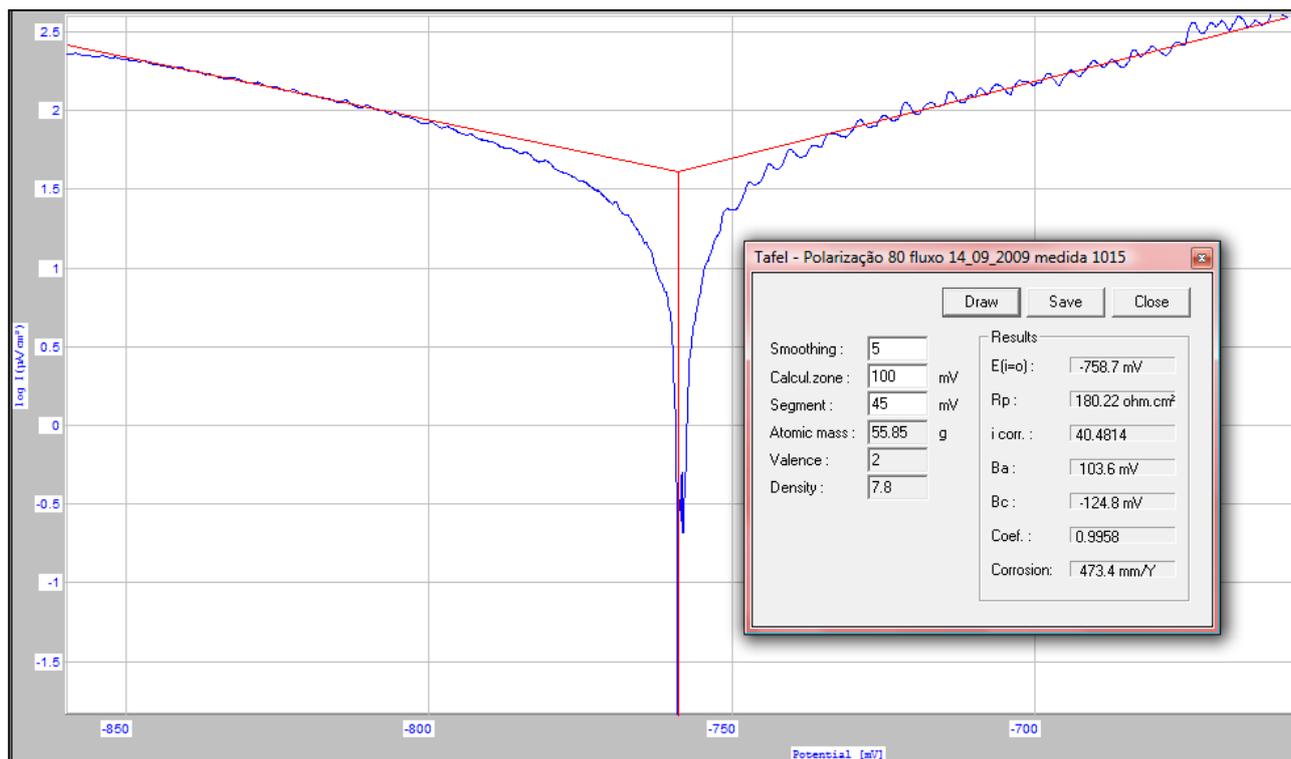


Gráfico 52- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 6,2 mL/s. Medida 1.

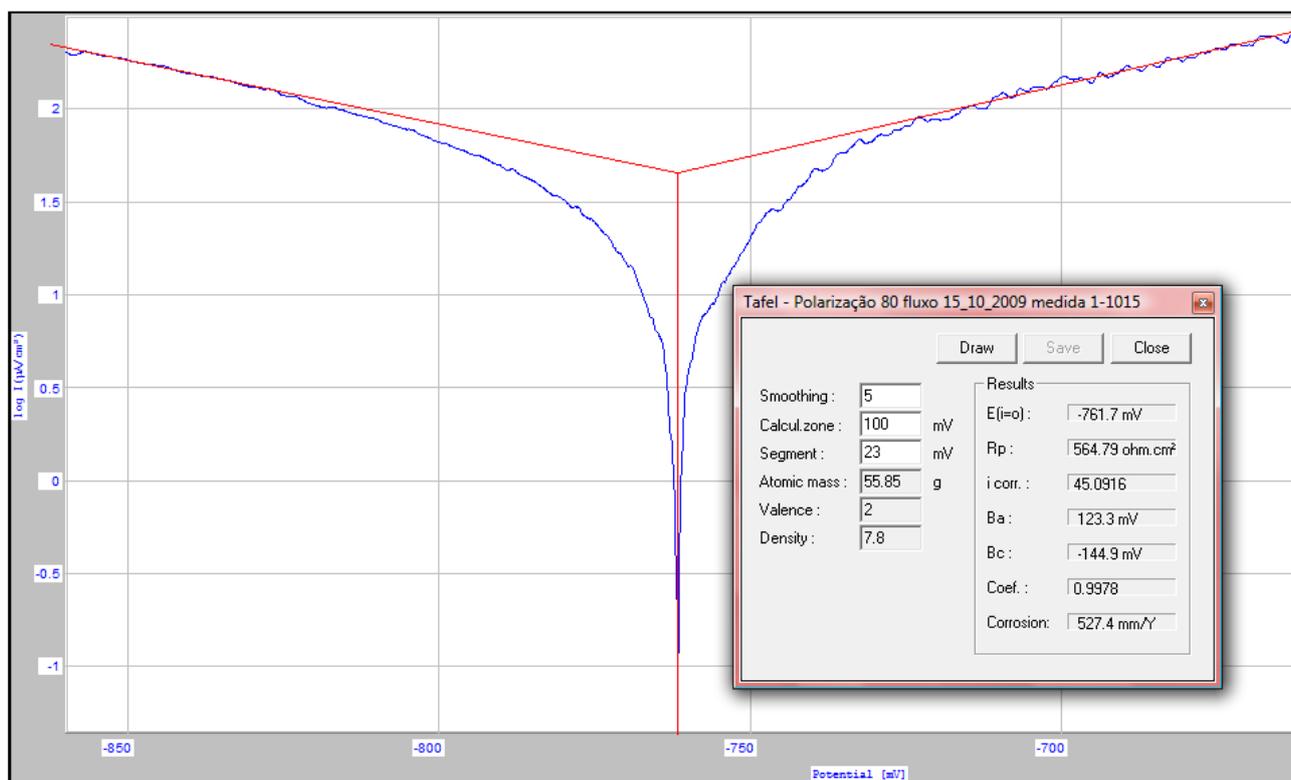


Gráfico 53- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 6,2 mL/s. Medida 2.

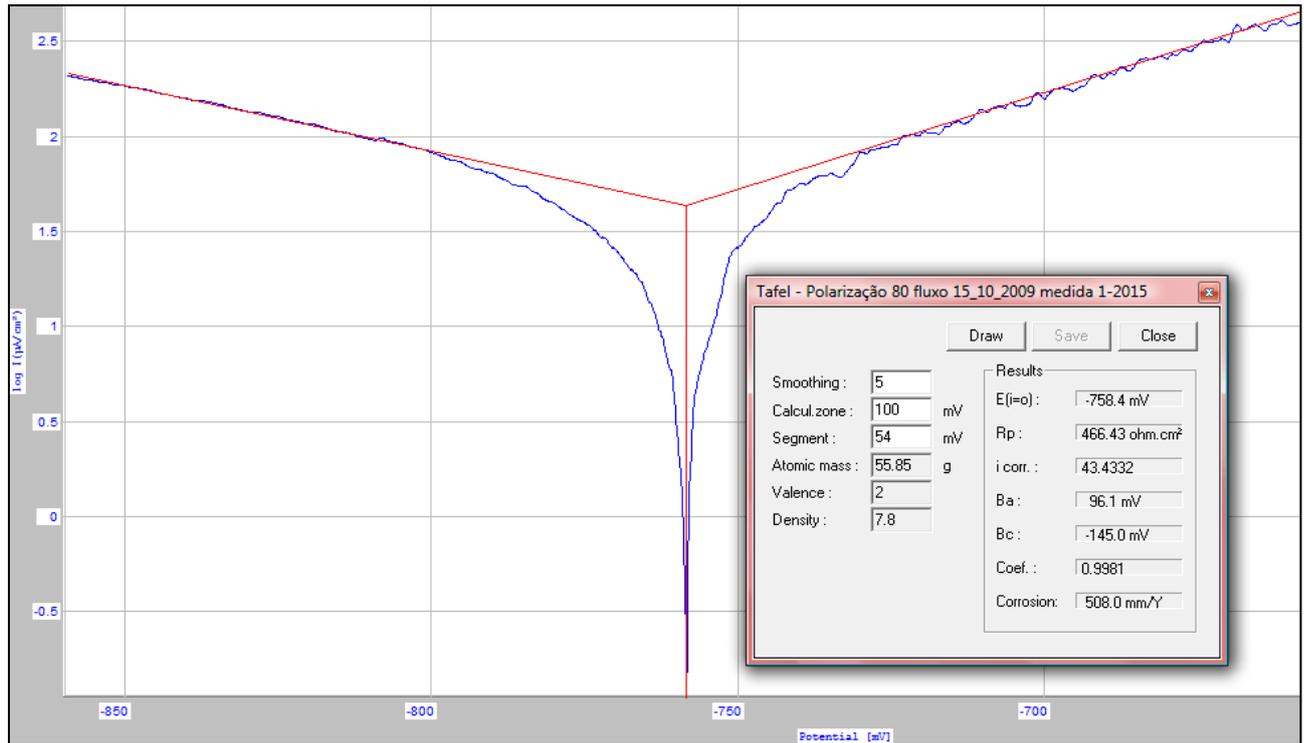


Gráfico 54- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 6,2 mL/s. Medida 3.

Na tabela 13, está exposto o resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 pelo método da extrapolação da Reta de Tafel para o sistema com vazão de 6,2 mL/s:

Tabela 13- Resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da extrapolação da Reta de Tafel para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 6,2 mL/s.

	VAZÃO DE 6,2 ml/s			
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
$E(i=0)$	-758,7	-761,7	-758,4	-759,6
R_p ohm.cm ²	485,27	564,79	466,43	505,50
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	40,4814	45,0916	43,4332	43,0021
Ba (mV/dec.)	103,6	123,3	96,1	107,7
Bc (mV/dec.)	-124,8	-144,9	-145	-138,2
Coef	0,9958	0,9978	0,9981	0,9972
corrosão (mm/ano)	0,4734	0,5274	0,5080	0,5029

Com o auxílio da tabela 13, pode-se perceber que o valor médio obtido para B_a foi de 108 mV/dec. e para B_c de -138 mV/dec. . O valor de B_a está coerente com o esperado quando se considera a espécie Fe^{2+} e um $\alpha=0,28$. A taxa de corrosão obtida foi de 0,503 mm/ano e a densidade de corrente de troca, $43,0 \mu A/cm^2$. O valor de R_p foi de $505,5 \text{ ohm.cm}^2$.

Aqui, novamente, os resultados obtidos tanto para a densidade de corrente quanto para a taxa de corrosão se mostram coerentes com o aumento do fluxo.

Através do programa *VoltaMaster4* calculou-se o valor de R_p pelo método da resistência a Polarização Linear. Os gráficos 55, 56 e 57 nos mostram as curvas de RPL.

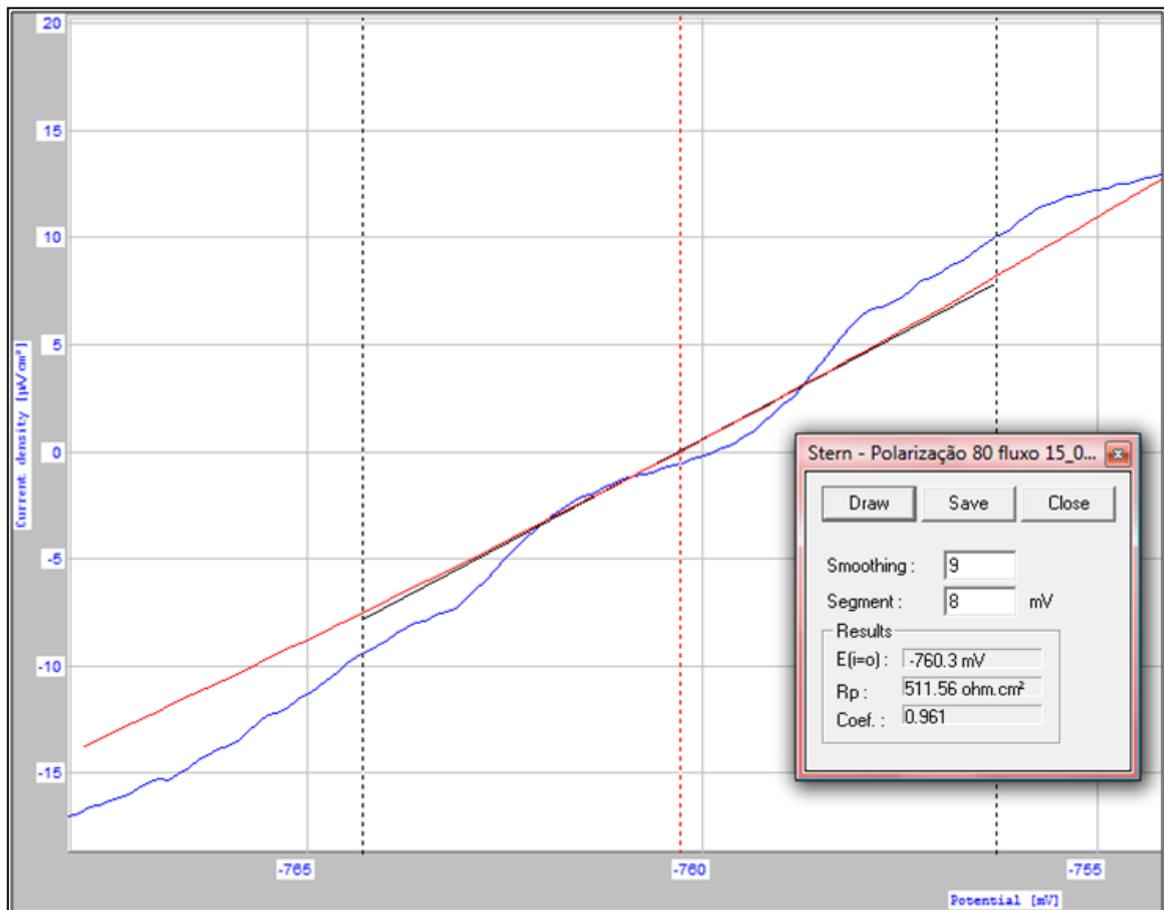


Gráfico 55- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa *VoltaMaster4* do software *VoltaLab*. Sistema 0,5 M de $NaHCO_3$ com vazão de 6,2 mL/s. Medida 1.

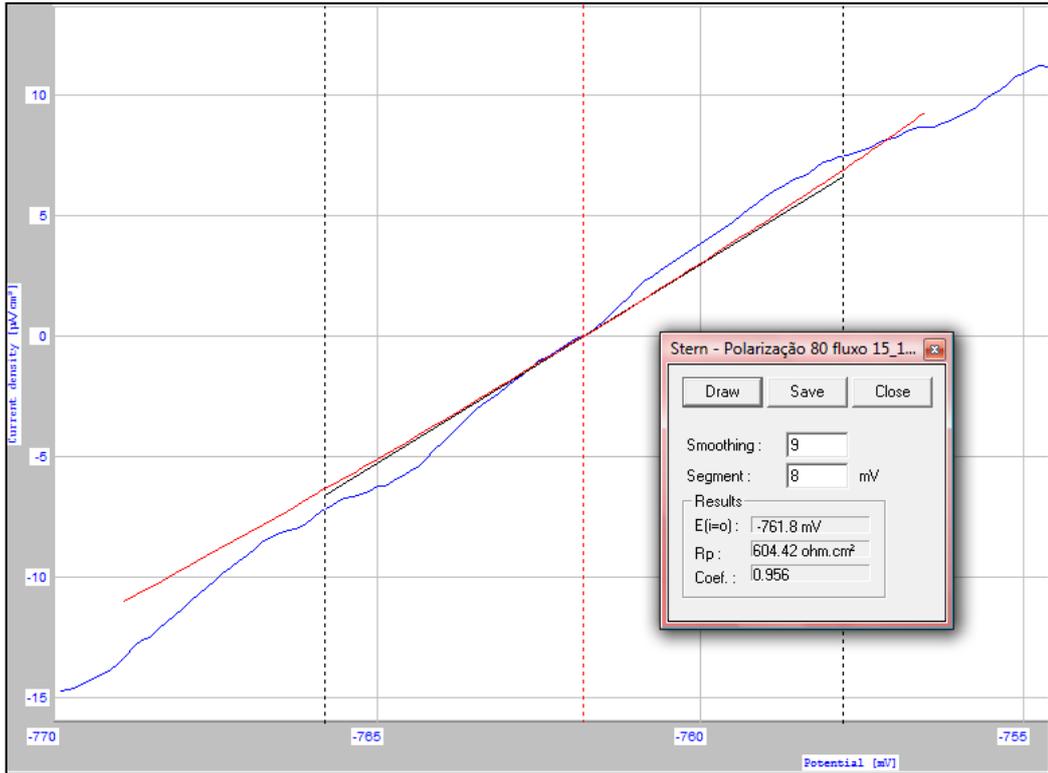


Gráfico 56- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 6,2 mL/s. Medida 2.

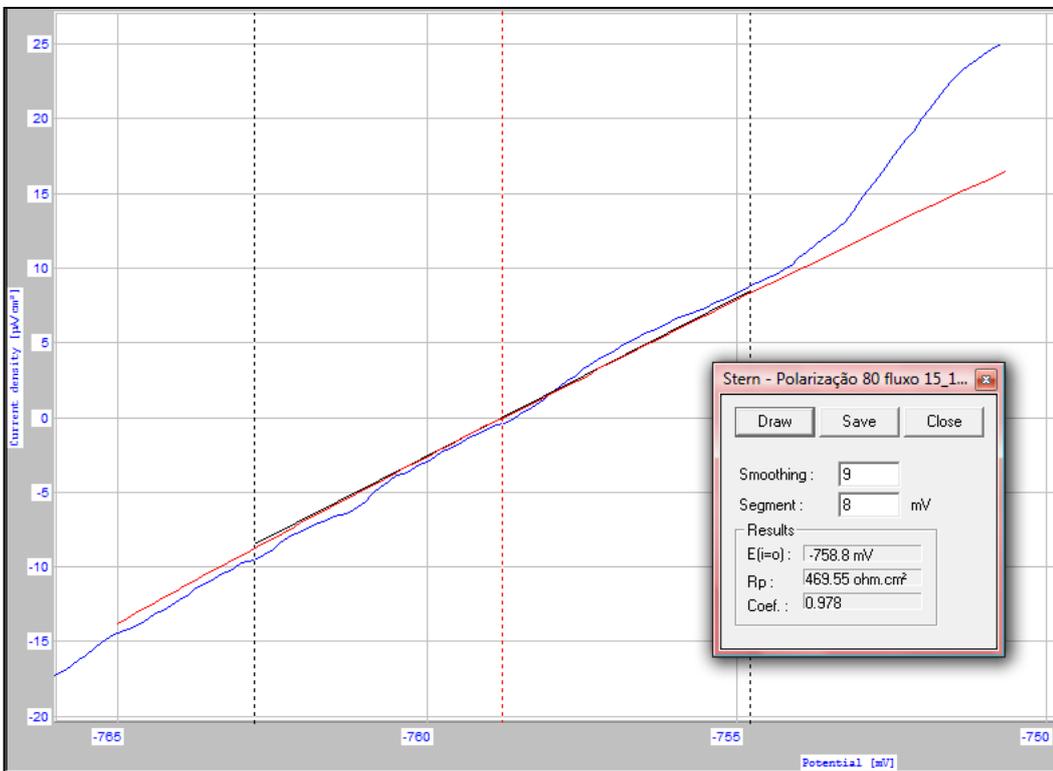


Gráfico 57- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 6,2 mL/s. Medida 3.

A tabela 14 traz o resumo dos resultados obtidos pelo programa *VoltaMaster4* pelo método da Resistência a Polarização Linear para o sistema com vazão de 6,2 mL/s:

Tabela 14- *Resumo dos Resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da Resistência a Polarização Linear para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 6,2 mL/s.*

Vazão de 6,2 ml/s				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
E(i=0) mV	-760,3	-761,8	-758,8	-760,3
Rp ohm.cm²	511,56	604,42	469,55	528,51
Coef	0,961	0,956	0,978	0,965

Pela tabela 14, vê-se que o valor médio obtido para a Rp foi de 528,5 ohm.cm². Este valor foi superior ao encontrado pelo método da extrapolação da reta de Tafel, cujo valor ficou em torno de 505 ohm.cm². A discrepância entre esses valores foi de 4,6%.

Com o valor de Rp obtido pelo método da resistência a polarização linear, calculou-se a densidade de corrente de corrosão e a taxa de corrosão, utilizando-se as equações (42), (43) e (44). Obteve-se uma densidade de corrente de corrosão de 49,73 µA/cm² e uma taxa de corrosão igual a 0,577 mm/ano. Esses valores apresentam variações de cerca de 15 % quando comparados com os obtidos pelo método da extrapolação da reta de Tafel.

5.1.2.4 Vazão de 7,8 mL/s

5.1.2.4.1 Borbulhamento de CO₂

Os resultados obtidos para o sistema com vazão de 7,8 mL/s estão expostos na tabela 15 e nos gráficos 58 e 59.

Tabela 15- Acompanhamento da desaeração da solução de 0,5 M de NaHCO_3 com CO_2 para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 7,8 mL/s.

t (min)	Medida 1			Medida 2			Medida 3		
	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L	pH	T(°C)	[O ₂] mg/L
0	8,343	21,2	5,5	8,280	21,1	5,3	8,258	21,2	5,4
5	7,900	21,3	3,9	7,824	21,1	4,5	7,948	21,2	4,0
10	7,661	21,4	2,3	7,546	21,1	2,0	7,700	21,2	2,4
15	7,544	21,4	1,7	7,489	21,1	1,3	7,559	21,2	1,8
20	7,480	21,4	1,1	7,440	21,1	1,0	7,490	21,1	1,0
25	7,443	21,3	0,9	7,417	21,1	0,9	7,433	21,1	0,8
30	7,423	21,3	0,7	7,407	21,1	0,8	7,411	21,1	0,7
35	7,416	21,2	0,7	7,398	21,1	0,7	7,391	21,1	0,6
Ao iniciar o experimento	7,407	21,2	0,6	7,392	21,1	0,7	7,388	21,1	0,6

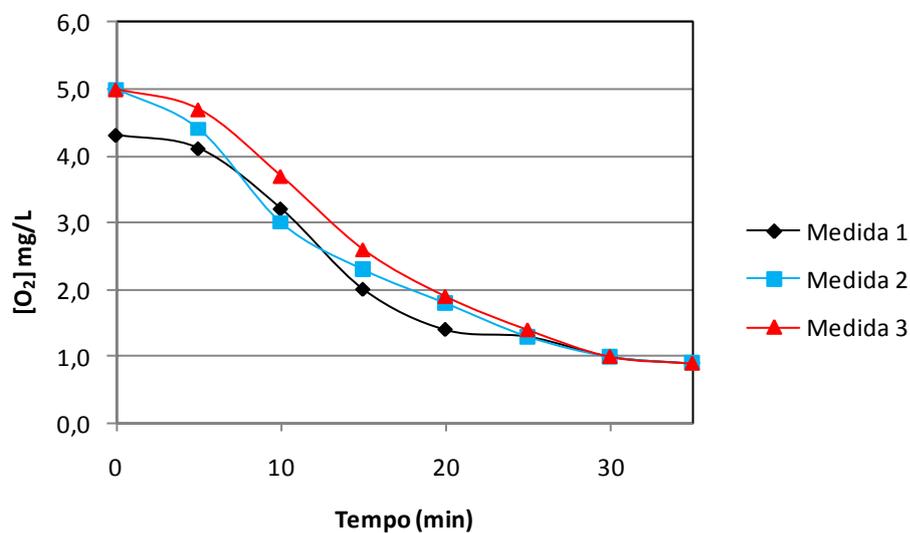


Gráfico 58- Acompanhamento da desaeração da solução de 0,5 M de NaHCO_3 com CO_2 para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 7,8 mL/s.

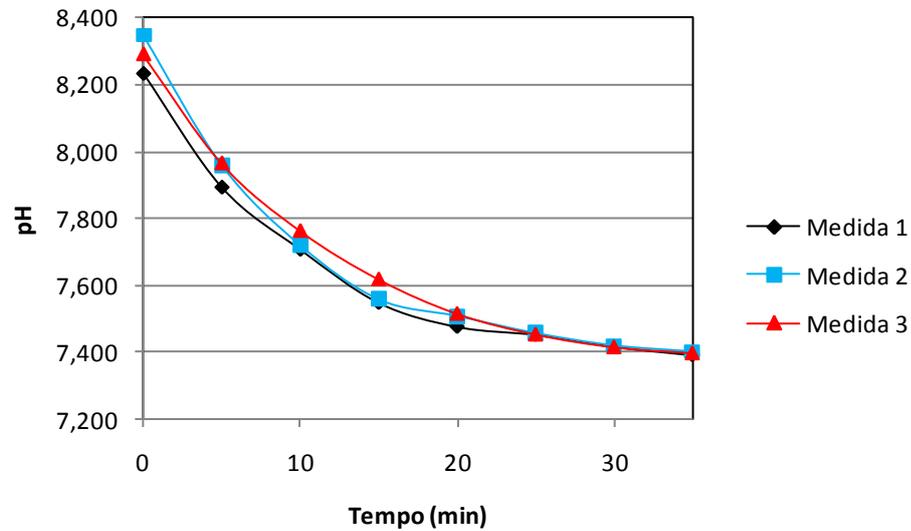


Gráfico 59- Acompanhamento da variação de pH da solução de 0,5 M de NaHCO_3 para as 3 medidas efetuadas para o sistema com vazão de 7,8 mL/s.

Verifica-se que, com 35 minutos de borbulhamento, a concentração de oxigênio cai bruscamente. Durante a realização das medidas eletroquímicas, continuou-se com o borbulhamento de CO_2 no recipiente que bombeava solução para a célula de fluxo.

5.1.2.4.2 Medidas Eletroquímicas

Os resultados das medidas eletroquímicas para o sistema com vazão de 7,8 mL/s podem ser vistos nos gráficos 60, 61, 62 e 63.

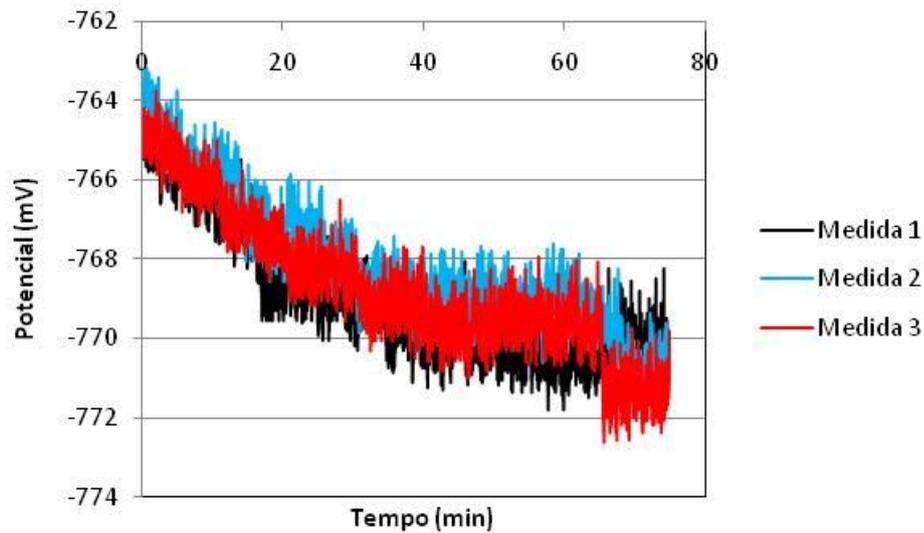


Gráfico 60- Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 7,8 mL/s.

Os valores do potencial de corrosão obtidos foram: -770 mV, -770 mV e -771 mV, para as medidas 1, 2 e 3, respectivamente. Isto demonstra uma variação de 1 mV entre as medidas efetuadas.

As curvas de cronoamperometria, polarização e polarização anódica são mostradas nos gráficos 61, 62 e 63 a seguir.

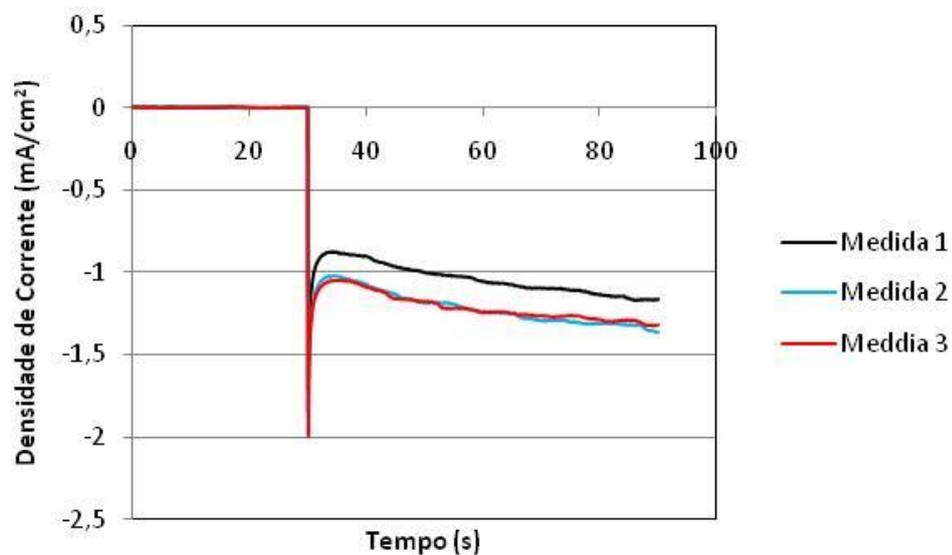


Gráfico 61- Curvas de Cronoamperometria obtidas antes da polarização para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 7,8 mL/s.

Pela figura anterior, pode-se ver que a corrente estabiliza em torno de $-1,30 \text{ mA/cm}^2$ para as três medidas efetuadas, apresentando alguns desvios.

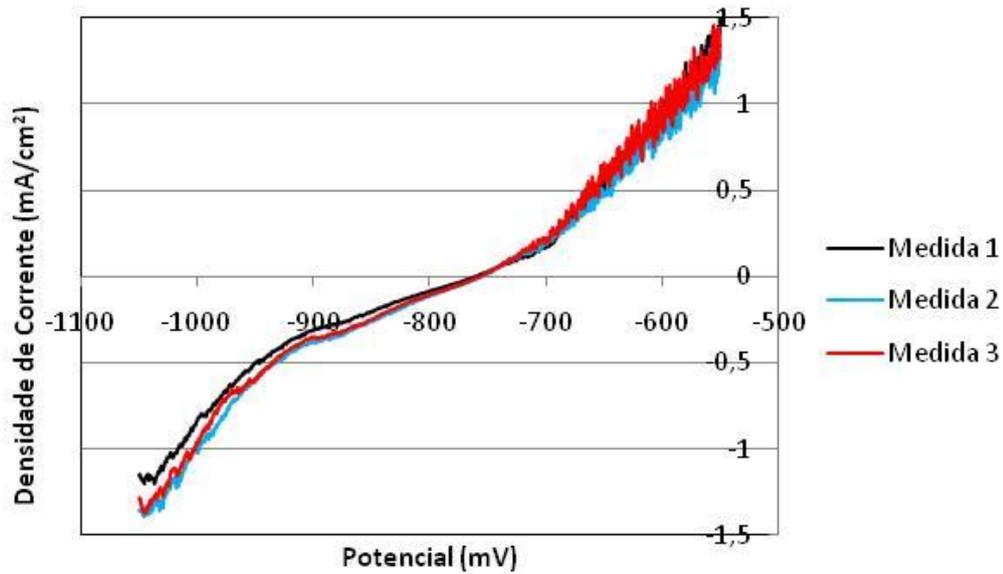


Gráfico 62- Curvas de Polarização obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 7,8 mL/s e velocidade de varredura de 0,1 mV/s.

As curvas de polarização do gráfico 62 indicam um potencial de equilíbrio de -756 mV para as três medidas efetuadas. Este valor constante indica que o sistema é estável. As variações de densidade de corrente podem ser relacionadas às variações na área dos eletrodos utilizados para os testes.

As curvas de polarização anódica do gráfico 63 trazem informações a respeito do processo de passivação.

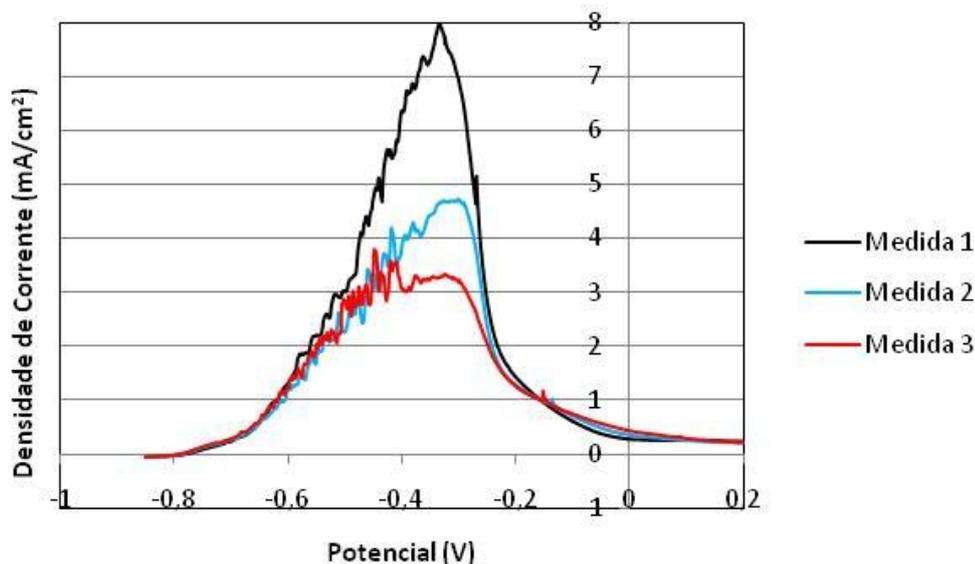


Gráfico 63- Curvas de Polarização Anódicas obtidas para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com fluxo de 7,8 mL/s e velocidade de varredura de 1 mV/s.

Com o auxílio do gráfico 63, pode-se ver que o potencial de pico de passivação, E_p , se manteve em torno de -0,31 V. O processo de passivação indicou a formação de uma barreira com densidade de corrente de passivação, i_{pass} , de 0,20 mA/cm^2 .

Os coeficientes de Tafel foram obtidos através do tratamento das curvas de polarização, plotando-se E vs. \log/i . Para o cálculo desses coeficientes foi utilizado o programa *VoltaMaster 4*. As curvas de Tafel podem ser vistas nos gráficos 64, 65 e 66.

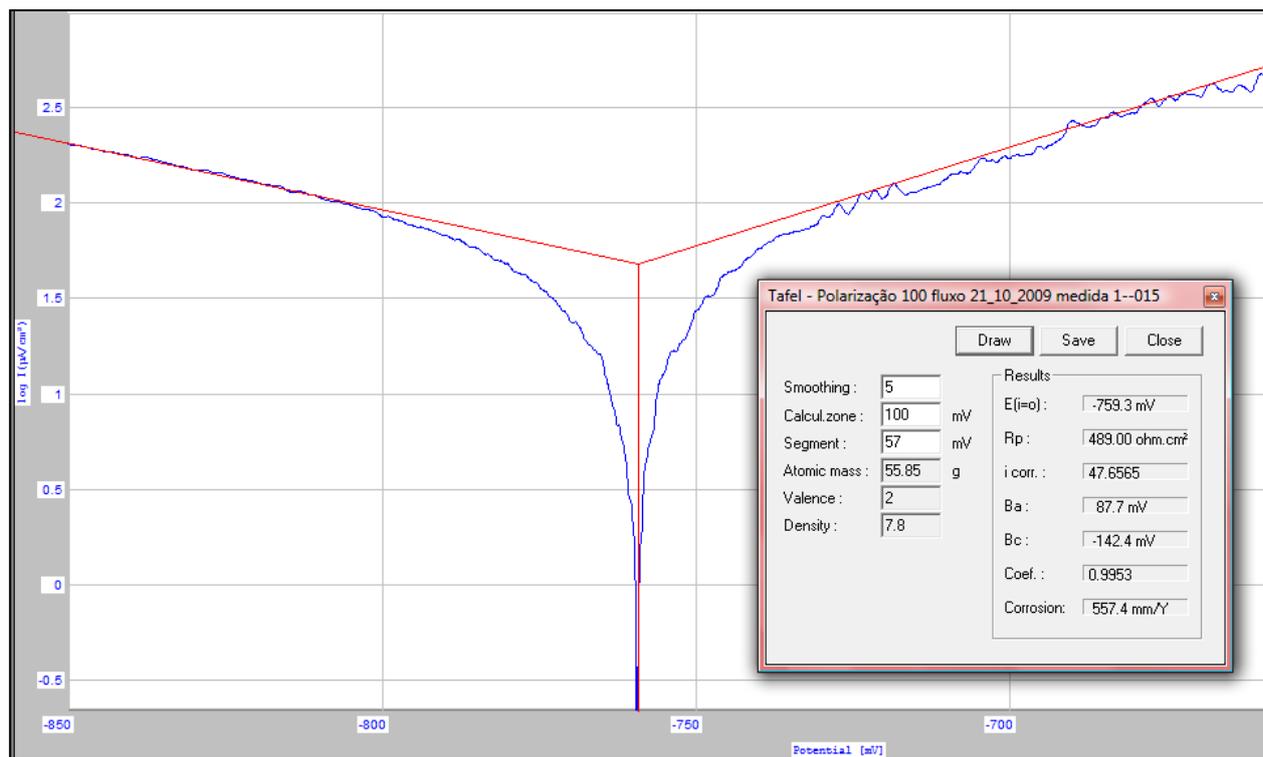


Gráfico 64- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 7,8 mL/s. Medida 1.

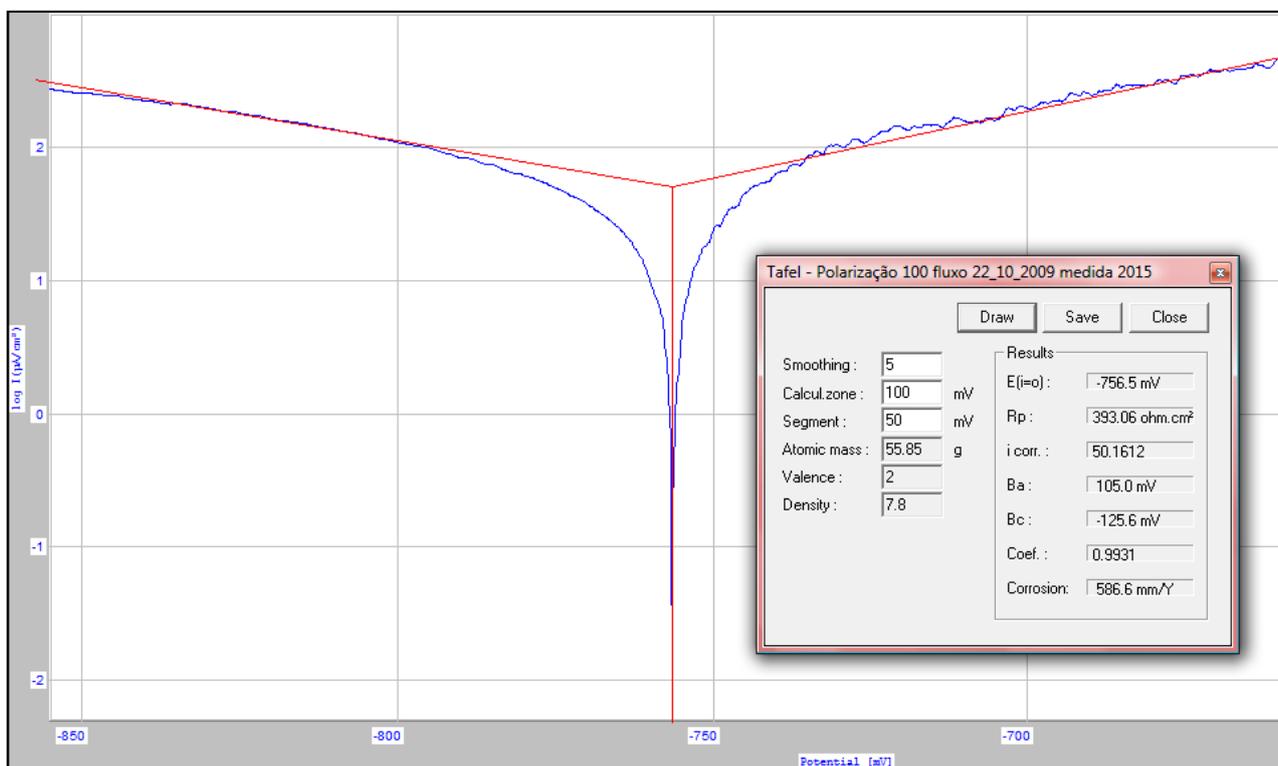


Gráfico 65- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 7,8 mL/s. Medida 2.

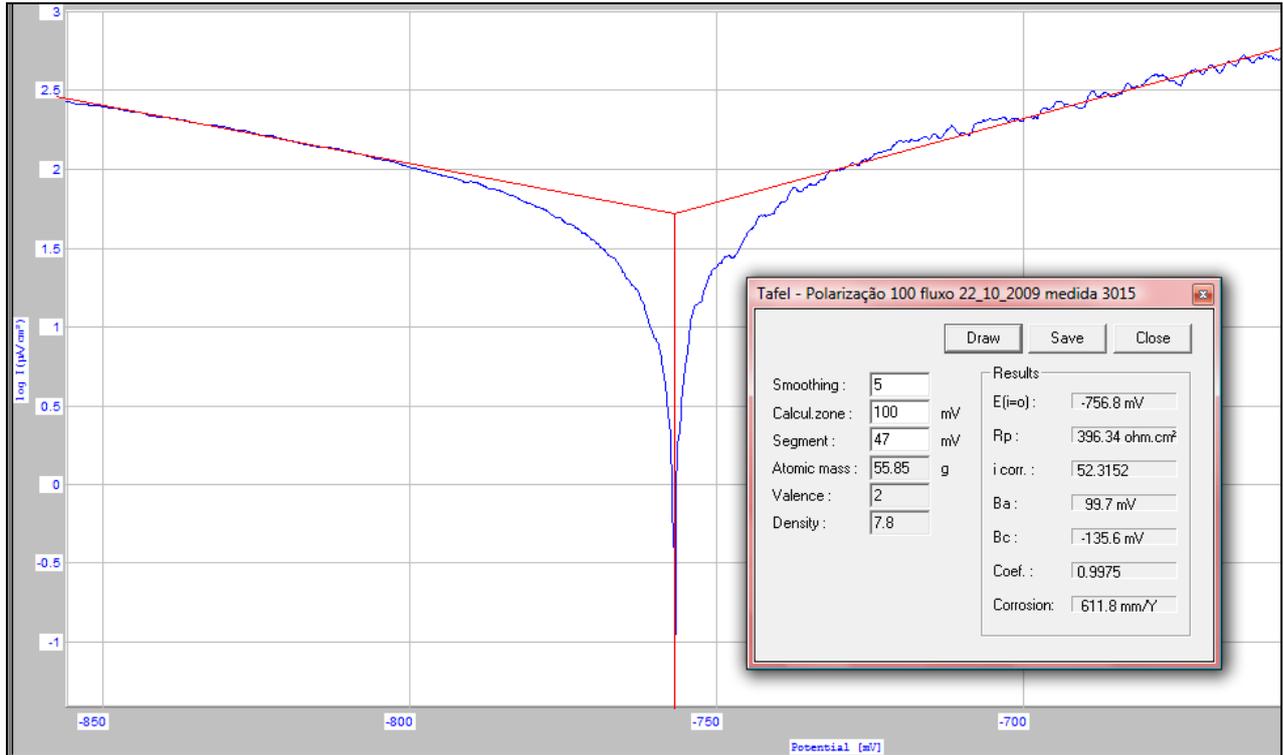


Gráfico 66- Método da extrapolação da reta de Tafel calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Dados para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 7,8 mL/s. Medida 3.

Na tabela 16, está exposto o resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 pelo método da extrapolação da Reta de Tafel para o sistema com vazão de 7,8 mL/s:

Tabela 16- Resumo dos resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da extrapolação da Reta de Tafel para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 7,8 mL/s.

VAZÃO DE 7,8 ml/s				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
E(i=0)	-759,3	-756,5	756,8	-253,0
Rp ohm.cm ²	489,0	393,1	396,3	426,1
i _{corr} (µA/cm ²)	47,6565	50,1612	52,3152	50,0443
Ba (mV/dec.)	87,7	105,0	99,7	97,5
Bc (mV/dec.)	-134,4	-125,6	-135,6	-131,9
Coef	0,9953	0,9931	0,9975	0,9953
corrosão (mm/ano)	0,5574	0,5866	0,6118	0,5853

Com o auxílio da tabela 16, pode-se perceber que o valor médio obtido para B_a foi de 97,5 mV/dec. e para B_c de -131,9 mV/dec. . O valor de B_a está coerente com o esperado quando se considera a espécie Fe^{2+} e um $\alpha=0,30$. A taxa de corrosão obtida foi de 0,585 mm/ano e a densidade de corrente de troca, 50,0 $\mu A/cm^2$. O valor de R_p foi de 426,1 $ohm.cm^2$.

Aqui, novamente, os resultados obtidos tanto para a densidade de corrente quanto para a taxa de corrosão se mostram coerentes com o aumento do fluxo.

Através do programa *VoltaMaster4* calculou-se o valor de R_p pelo método da resistência a Polarização Linear. Os gráficos 67, 68 e 69 nos mostram as curvas de RPL.

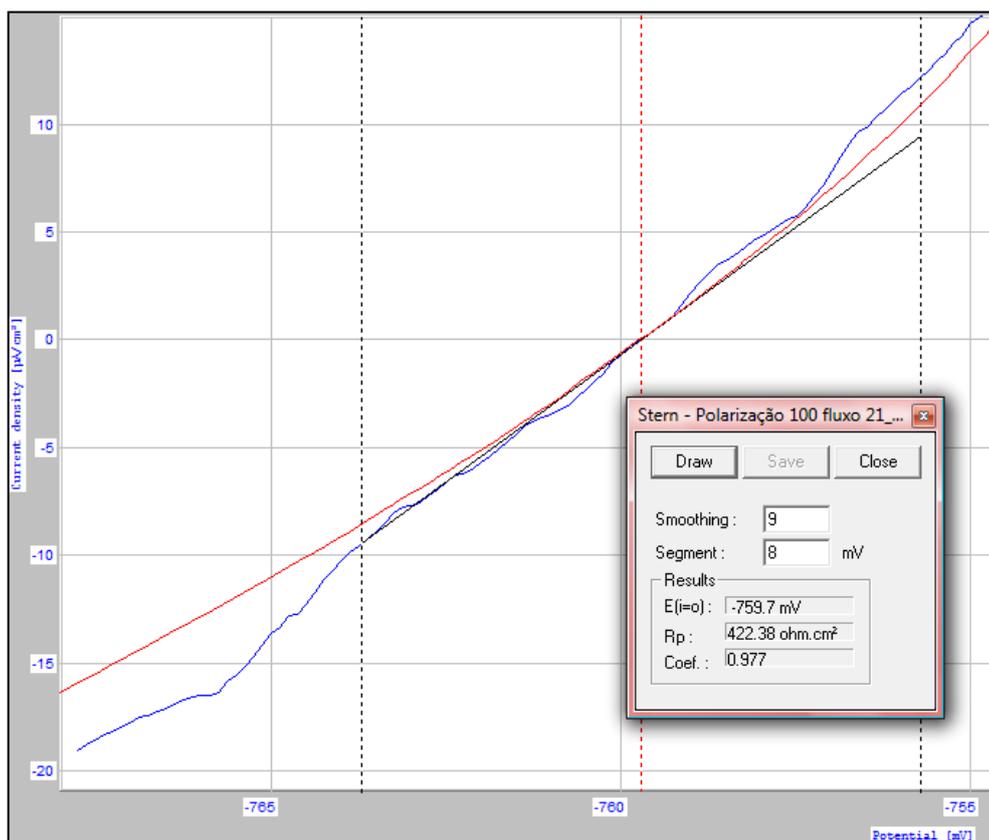


Gráfico 67- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa *VoltaMaster4* do software *VoltaLab*. Sistema 0,5 M de $NaHCO_3$ com vazão de 7,8 mL/s. Medida 1.

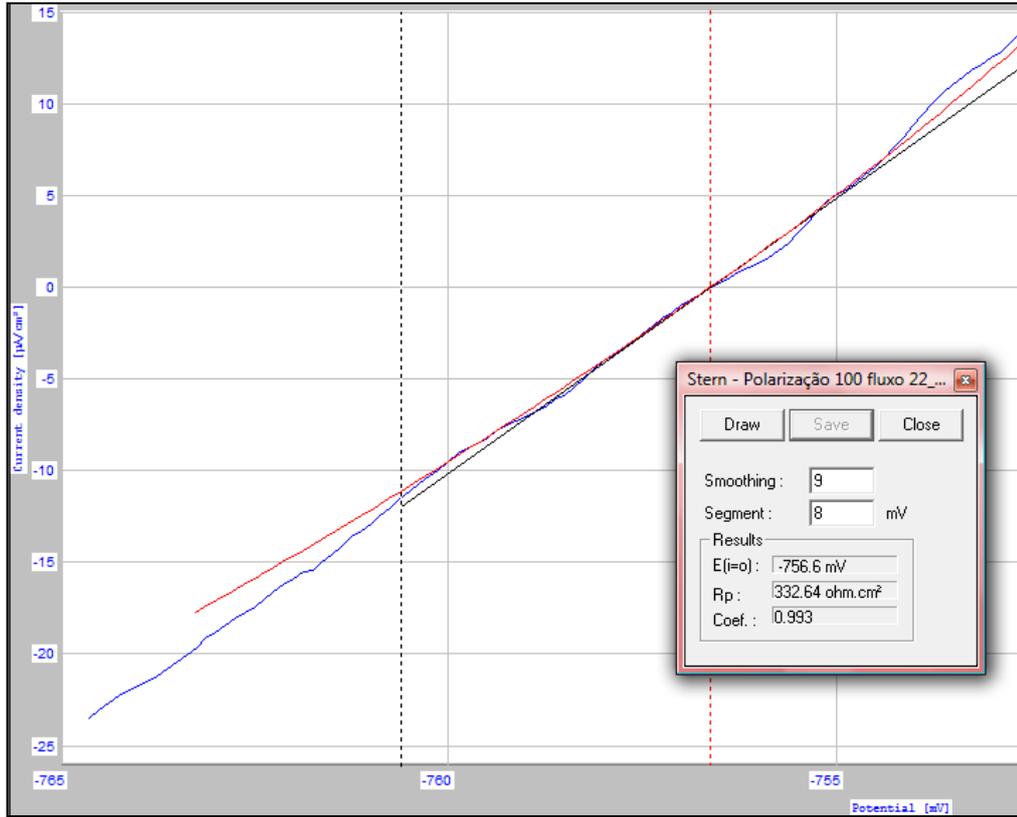


Gráfico 68- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 7,8 mL/s. Medida 2.

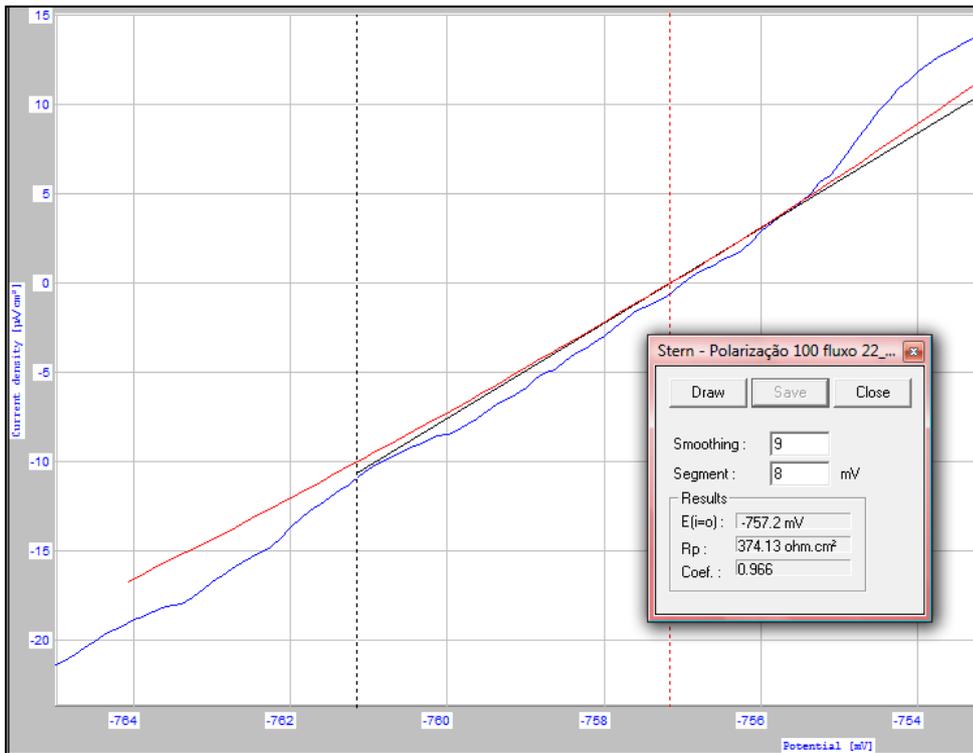


Gráfico 69- Método da resistência a polarização linear calculada pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab. Sistema 0,5 M de NaHCO_3 com vazão de 7,8 mL/s. Medida 3.

A tabela 17 traz o resumo dos resultados obtidos pelo programa *VoltaMaster4* pelo método da Resistência a Polarização Linear para o sistema com vazão de 7,8 mL/s:

Tabela 17- *Resumo dos Resultados obtidos pelo programa VoltaMaster4 do software VoltaLab pelo método da Resistência a Polarização Linear para as 3 medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com vazão de 7,8 mL/s.*

Vazão de 7,8 ml/s				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
E(i=0) mV	-759,7	-756,6	-757,2	-757,8
Rp ohm.cm²	422,38	332,64	374,13	376,38
Coef	0,977	0,993	0,966	0,979

Pela tabela 17, vê-se que o valor médio obtido para a Rp foi de 376,38 ohm.cm². Este valor foi inferior ao encontrado pelo método da extrapolação da reta de Tafel, cujo valor ficou em torno de 426 ohm.cm². A discrepância entre esses valores foi de 13,1%.

Com o valor de Rp obtido pelo método da resistência a polarização linear, calculou-se a densidade de corrente de corrosão e a taxa de corrosão, utilizando-se as equações (42), (43) e (44). Obteve-se uma densidade de corrente de corrosão de 64,67 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e uma taxa de corrosão igual a 0,751 mm/ano. Esses valores apresentam variações de cerca de 28% quando comparados com os obtidos pelo método da extrapolação da reta de Tafel.

5.1.3 Comparação entre os Resultados para o Sistema Estático e Com Fluxos

Na tabela 18, pode-se ver os resultados (avaliados pelo Método da Extrapolação da Reta de Tafel) dos coeficientes de Tafel, da densidade de corrente, da resistência a polarização e da taxa de corrosão obtidos para os sistemas com e sem fluxo.

Tabela 18- Resumo dos resultados obtidos para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com e sem fluxo, avaliados pelo Método da Extrapolação da Reta de Tafel.

	B _a (mV/dec.)	B _c (mV/dec.)	i _{corr} (μA/cm ²)	Rp ohm.cm ²	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem Vazão	92,6	-126,8	22,7982	781,7567	0,2666
Vazão de 3,3ml/s	101,2	-129,4	34,2722	687,4500	0,4008
Vazão de 4,8 ml/s	105,8	-120,8	35,0827	501,1533	0,4103
Vazão de 6,2 ml/s	107,7	-138,2	43,0021	505,4967	0,5029
Vazão de 7,8 ml/s	97,5	-131,9	50,0443	426,1333	0,5853

A tabela 19 traz o resumo dos resultados obtidos pelo Método da Resistência a Polarização Linear para os diversos sistemas estudados.

Tabela 19- Resumo dos resultados obtidos para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ com e sem fluxo, avaliados pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

	E(i=0) mV	Rp ohm.cm ²	i _{corr} (μA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem Vazão	-758,2	676,63	34,3367	0,3989
Vazão de 3,3 ml/s	-758,2	509,62	48,3947	0,5622
Vazão de 4,8 ml/s	-758,7	528,43	46,3396	0,5384
Vazão de 6,2 ml/s	-760,3	528,51	49,7300	0,5777
Vazão de 7,8 ml/s	-757,8	376,38	64,6743	0,7514

Na tabela 20, pode-se visualizar um quadro comparativo entre os resultados da taxa de corrosão e da resistência a polarização, obtidos pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

Tabela 20- Comparação entre os resultados obtidos pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear para o sistema 0,5 M de NaHCO₃.

Teste/ Parâmetro	Método da Extrapolação da reta de Tafel		Método da Resistência a Polarização Linear	
	Rp ohm.cm ²	Taxa de corrosão (mm/ano)	Rp ohm.cm ²	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem Vazão	781,76	0,2666	676,63	0,3989
Vazão de 3,3 ml/s	687,45	0,4008	509,62	0,5622
Vazão de 4,8 ml/s	501,15	0,4103	528,43	0,5384
Vazão de 6,2 ml/s	505,50	0,5029	528,51	0,5777
Vazão de 7,8 ml/s	426,13	0,5853	376,38	0,7514

Na tabela 21, são apresentados, na forma de um quadro comparativo, todos os demais resultados obtidos (potencial de corrosão E_{corr}, valor da estabilização da densidade de corrente da cronoamperometria, potencial de equilíbrio E_{eq}, potencial de passivação E_p obtido pela polarização anódica, densidade de corrente de passivação i_{pass}, valor de α, e as diferenças entre os valores de Rp e da taxa de

corrosão obtidas pelos dois métodos utilizados no estudo), para o sistema estático e para os sistemas com vazão.

Tabela 21- Comparação dos resultados obtidos para os sistemas 0,5 M de NaHCO₃ com e sem fluxo.

Teste	E_{corr} (mV)*	Estabilização da corr. de Crono antes da polarização (mA/cm ²)	Potencial de Equilíbrio E_{eq} (mV)	E_p (V)	i_{pass} (mA/cm ²)	α	Diferença entre os valores de R_p **	Diferença entre os valores da taxa de corrosão (TC) **
Sem Fluxo	-765,0	-0,62	-758,0	-0,30	-0,33	0,33	15,0%	50%
Fluxo 3,3 ml/s	-768,0	-1,04	-755,0	-0,33	-0,32	0,30	35,0%	40%
Fluxo 4,8 ml/s	-766,0	-1,00	-758,0	-0,32	-0,24	0,29	5,0%	31%
Fluxo 6,2 ml/s	-770,0	-1,10	-759,0	-0,33	-0,20	0,28	4,6%	15%
Fluxo 7,8 ml/s	-770,0	-1,30	-756,0	-0,31	-0,20	0,3	13,1%	28%

* valor médio

** Calculados pelos Método da Extrapolação da reta de Tafel e Método da Resistência a Polarização Linear

O gráfico 70 mostra as discrepâncias entre os resultados obtidos para a taxa de corrosão pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

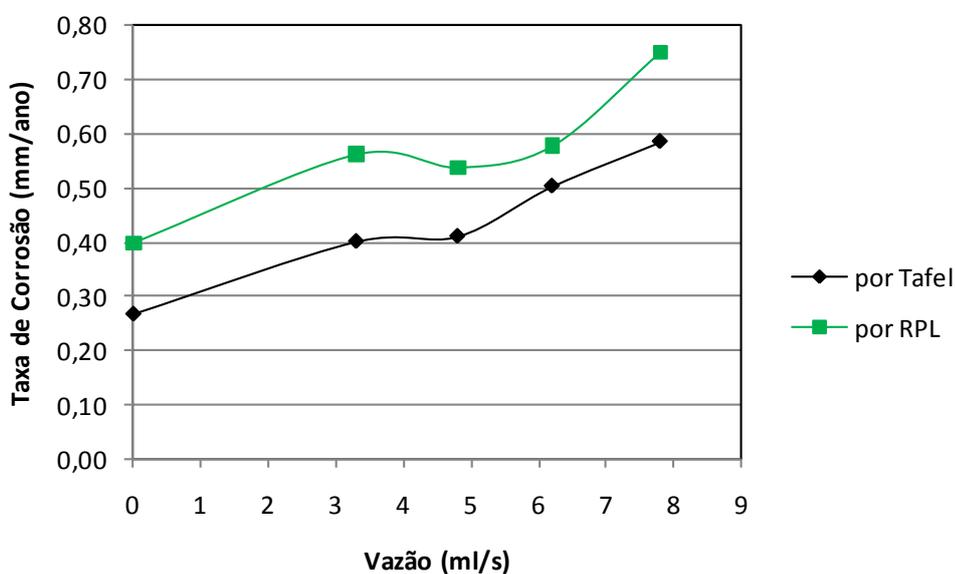


Gráfico 70- Taxas de corrosão obtidas pelos métodos da Extrapolação da reta de Tafel e por RPL para o sistema 0,5 M de NaHCO₃.

Observa-se que, tanto por RPL quanto pelo método de Tafel, há uma tendência de aumento da taxa de corrosão com o aumento do fluxo. No caso dos dados obtidos por Tafel, os resultados, entretanto, apresentam-se mais coerentes, aumentando-se continuamente.

No gráfico 72, podem-se ver as diferenças entre a corrente de corrosão obtida pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel e pelo Método da Resistência a Polarização Linear.

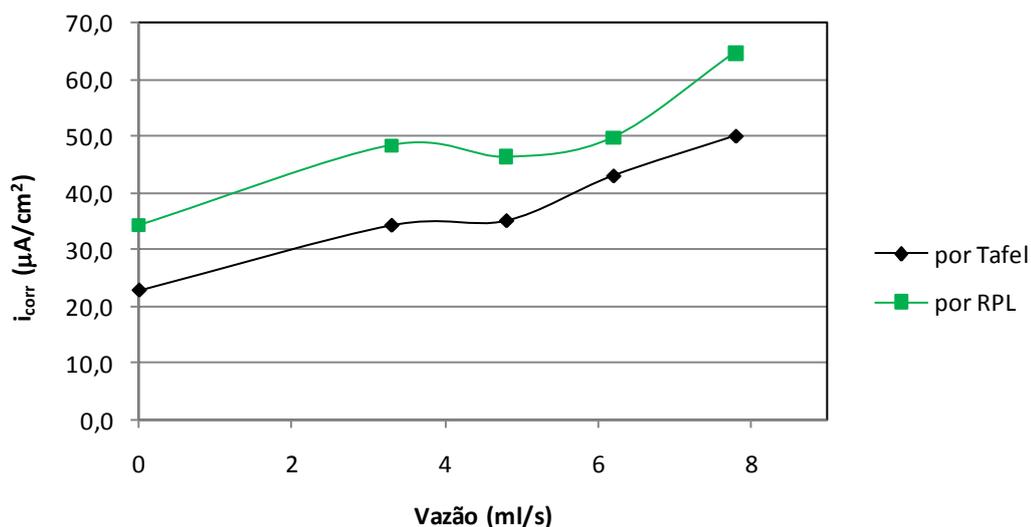


Gráfico 71- Correntes de corrosão obtidas pelo método da Extrapolação da reta de Tafel e por RPL para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 .

Visualizando-se o gráfico 71, pode-se notar a mesma tendência comentada anteriormente para a taxa de corrosão. Pelos dois métodos utilizados neste trabalho, vê-se que existe uma tendência ao aumento da corrente de corrosão com o aumento do fluxo. Entretanto, esse aumento é mais pronunciado nos dados avaliados por Tafel.

Por fim, o gráfico 72 traz a comparação entre os valores avaliados para a resistência a polarização (R_p) obtida pelos dois métodos já citados anteriormente.

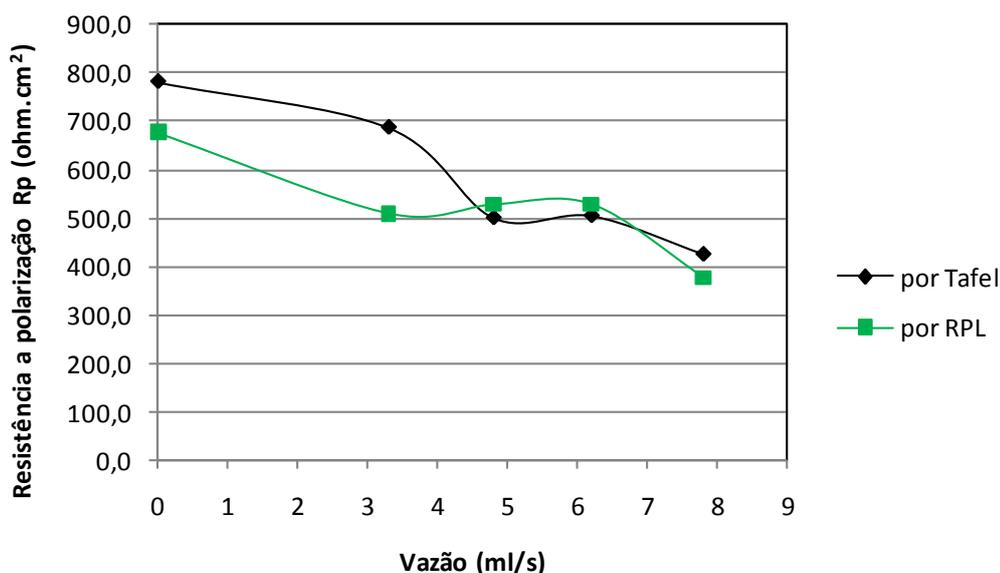


Gráfico 72- Resistências a polarização linear obtidas pelo método da Extrapolação da reta de Tafel e por RPL para o sistema 0,5 M de NaHCO₃.

Observando-se o gráfico 72, vê-se que o aumento do fluxo induz a uma redução no valor da resistência a polarização, o que indica um aumento na corrosividade do meio. A redução, novamente, mostra-se mais coerente para os dados calculados por Tafel. Para os dados obtidos por RPL, há um pequeno aumento do valor da resistência a polarização para os fluxos mais altos de 4,8 mL/s e 6,2 mL/s.

5.2 SEGUNDA PARTE DOS EXPERIMENTOS: APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

5.2.1 Sistema Estático

Nesta segunda parte dos experimentos o procedimento para desaerar e saturar a solução de bicarbonato de sódio com CO₂ foi realizado da mesma forma à efetuada na primeira parte dos experimentos (houve um período de borbulhamento

de uma hora). O resultado do monitoramento do potencial e da corrente no tempo para o sistema estático (sem fluxo) encontra-se no gráfico 73.

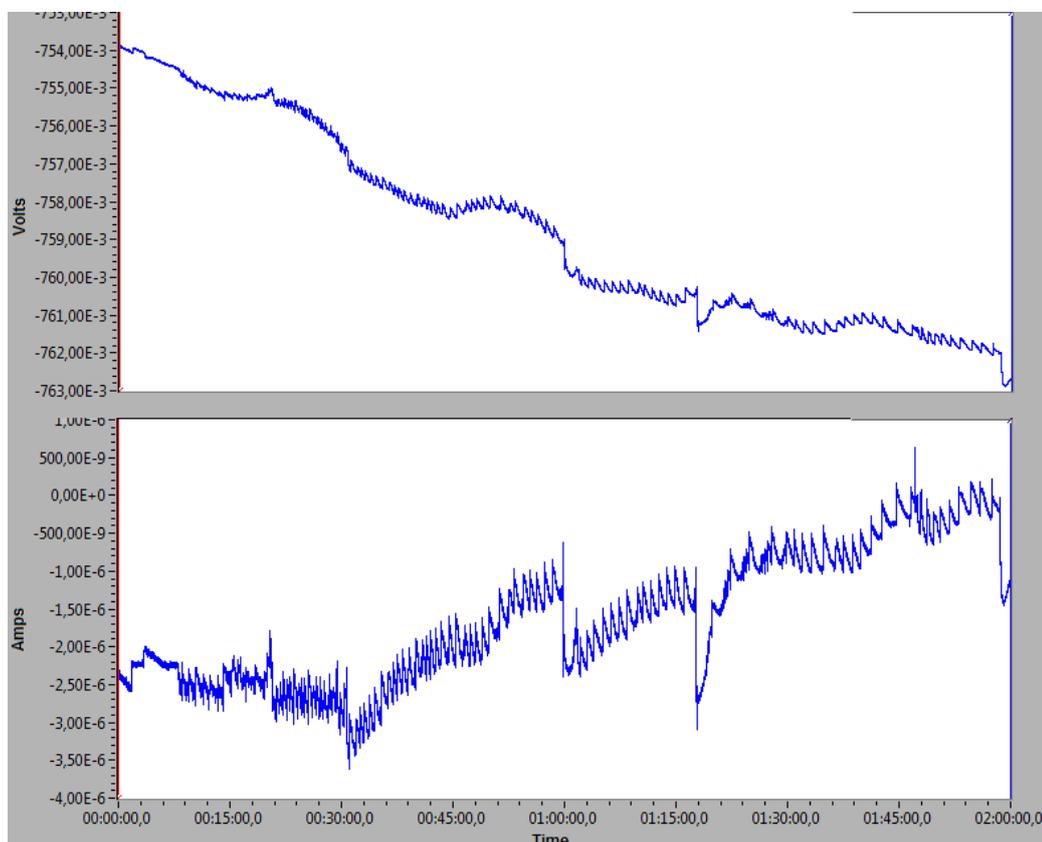


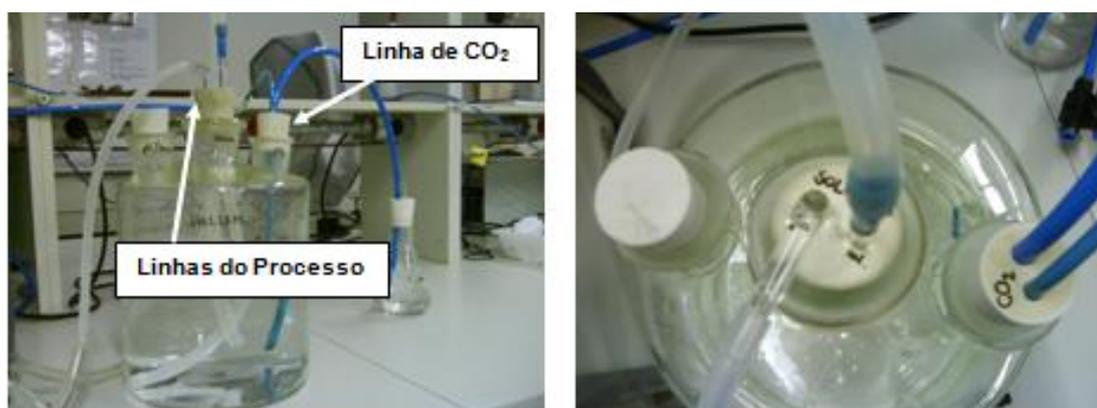
Gráfico 73- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 estático (sem fluxo).

Observando-se o gráfico 73 percebe-se tendência de estabilização da corrente em valores próximos a zero bem como o deslocamento do potencial para valores mais negativos com o tempo de imersão do eletrodo na solução de bicarbonato de sódio. Tal fato pode estar relacionado à destruição da camada de óxido formada sobre o eletrodo. A não estabilização dos valores de corrente e potencial indica que o tempo de experimento foi insuficiente para a destruição completa desta camada passivante.

Os pequenos picos formados durante a medição podem ter sido advindos da formação de pequenas bolhas de hidrogênio na superfície dos eletrodos, como foi verificado durante inspeção visual.

5.2.2 Sistema Com Fluxo

Para o sistema com fluxo, o procedimento para desaerar e saturar a solução de bicarbonato de sódio com CO_2 foi realizado de modo semelhante a efetuada na primeira parte dos experimentos. No entanto, como os experimentos foram realizados em seqüência, foi feita apenas uma vez o borbulhamento inicial para desaerar e saturar a solução (o que durou cerca de 40 minutos). Passado este tempo e verificada as condições da solução de bicarbonato de sódio para se ter certeza que a mesma estava desaerada e saturada, o borbulhamento foi mantido constante durante a realização de todas as medidas. A fotografia 9 mostra o esquema do recipiente montado para a realização das medidas com fluxo.



Fotografia 9- Esquema do recipiente utilizado para as medidas efetuadas nos sistemas com fluxo.

5.2.2.1 Vazão de 3,3 mL/s

Os resultados do monitoramento do potencial e da corrente no tempo para a vazão de 3,3 mL/s (40 rpm) encontram-se nas figuras abaixo. A figura 86 representa a primeira medida efetuada para o sistema na vazão de 3,3 mL/s. O gráfico 74 representa a repetição das medidas para a vazão de 3,3 mL/s após o término da seqüência de 8 horas de experimentos. O gráfico 75 representa a “duplicata” da primeira medida.

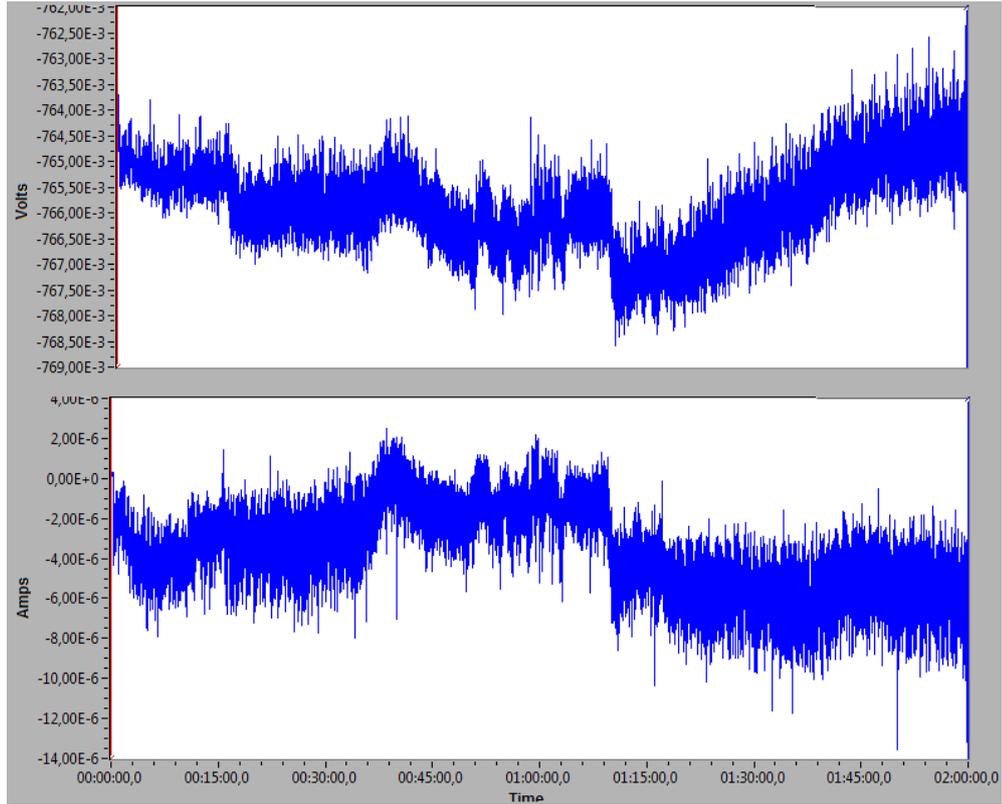


Gráfico 74- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 na vazão de 3,3 mL/s para o primeiro experimento.

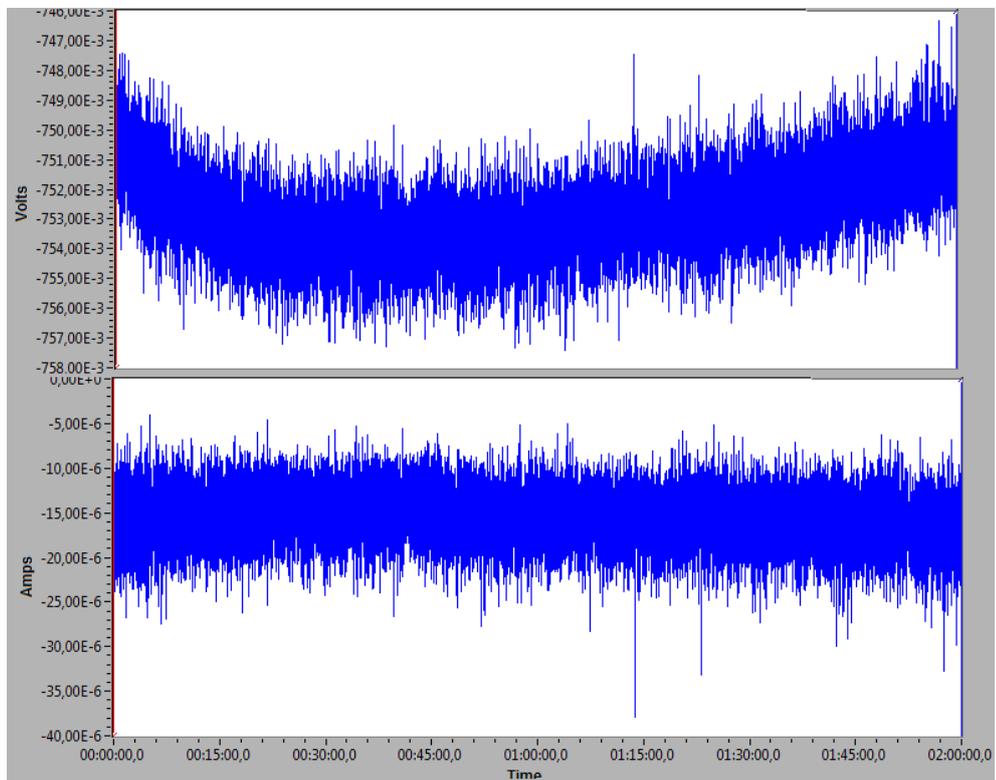


Gráfico 75- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 na vazão de 3,3 mL/s para o experimento realizado após a seqüência de 8 horas de experimentos.

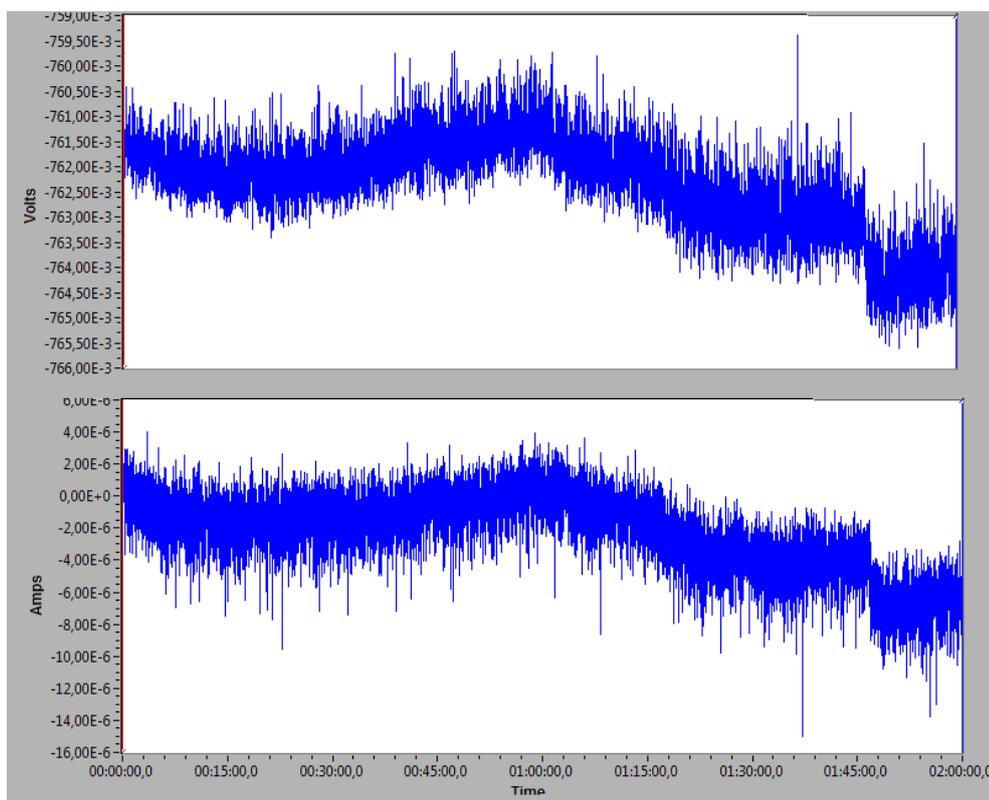


Gráfico 76- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 na vazão de 3,3 mL/s para o experimento em “duplicata”.

5.2.2.2. Vazão de 4,8 mL/s

Os resultados do monitoramento do potencial e da corrente no tempo para a vazão de 4,8 mL/s (60 rpm) encontram-se nos gráficos 77 e 78 abaixo. O primeiro gráfico representa a primeira medida efetuada para o sistema na vazão de 4,8 mL/s. O segundo gráfico representa a “duplicata” da primeira medida.

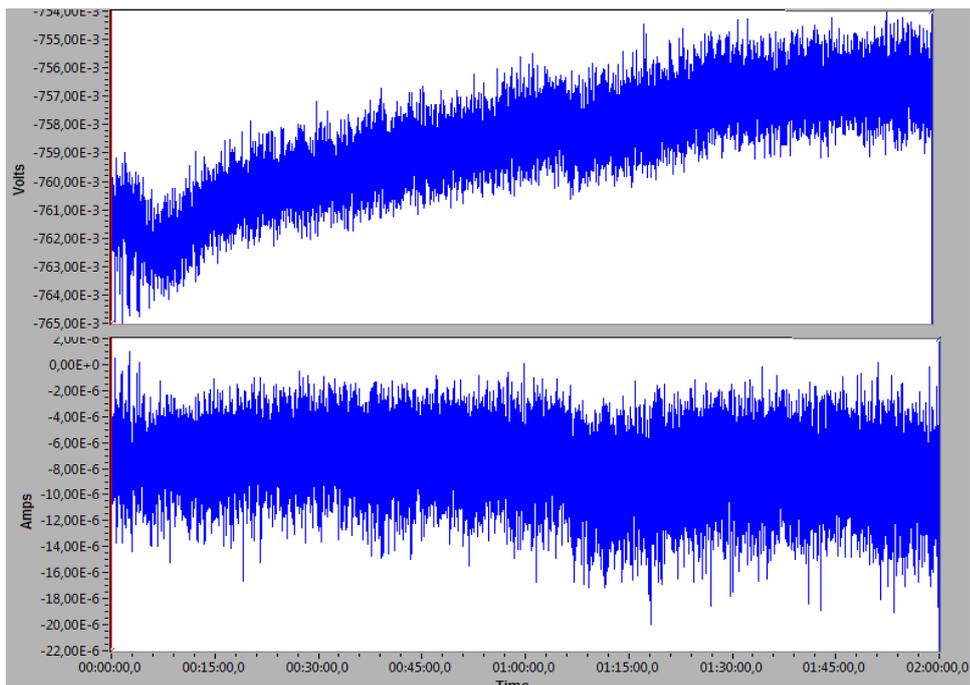


Gráfico 77- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 4,8 mL/s para o primeiro experimento.

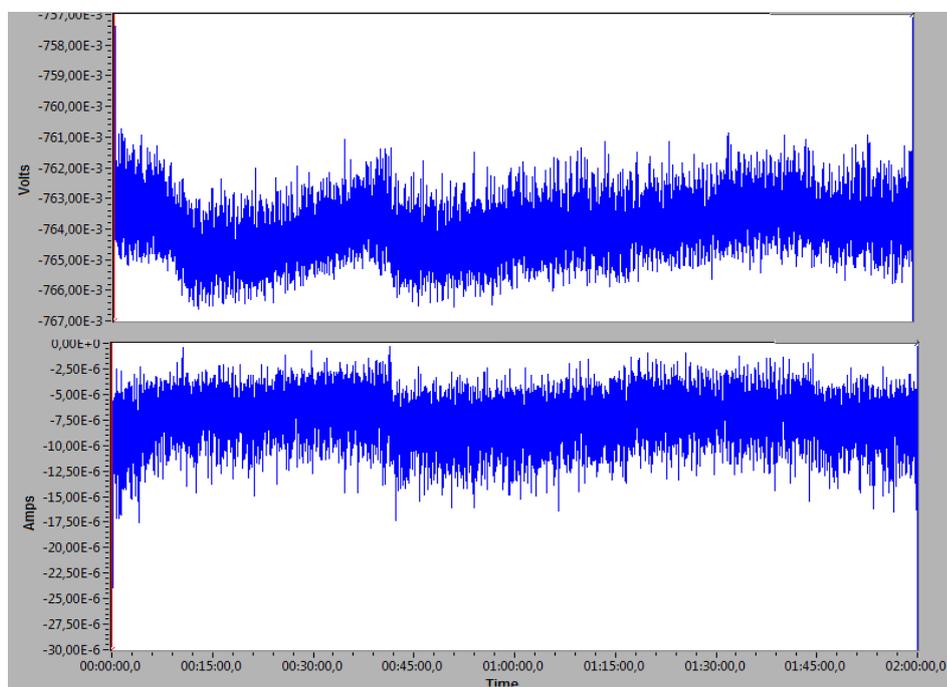


Gráfico 78- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 4,8 mL/s para o experimento em "duplicata".

5.2.2.3 Vazão de 6,2 mL/s

O resultado do monitoramento do potencial e da corrente no tempo para a vazão de 6,2 mL/s (80 rpm) encontra-se no gráfico 79.

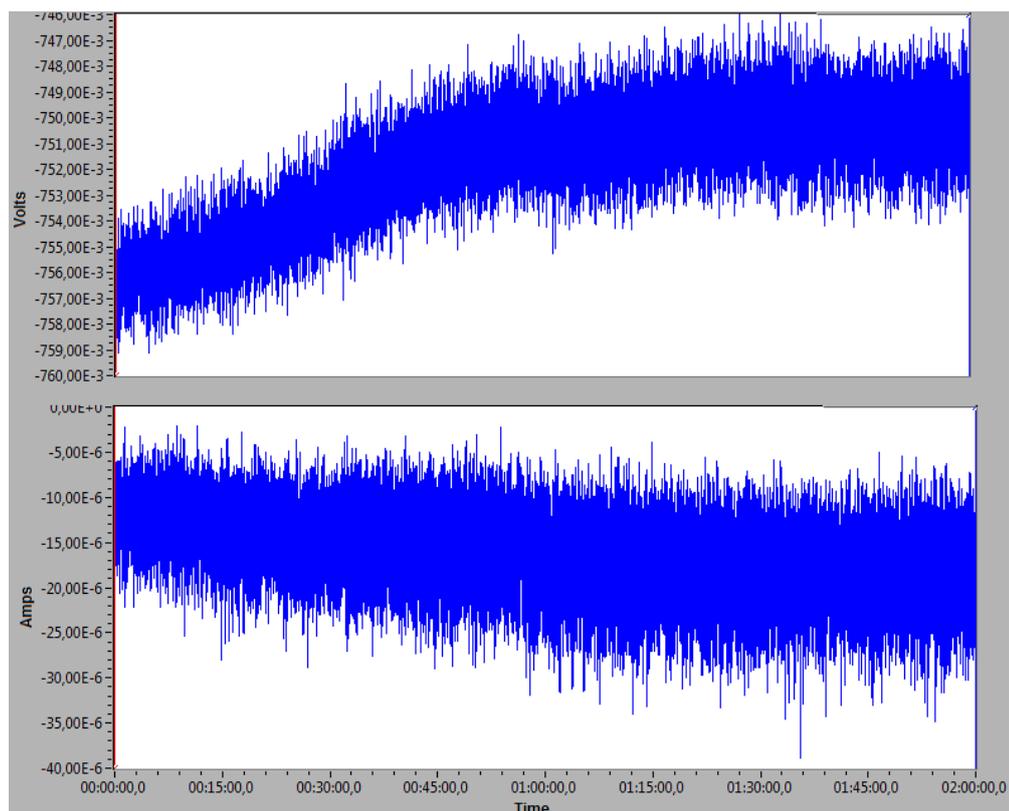


Gráfico 79- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 na vazão de 6,2 mL/s.

5.2.2.4 Vazão de 7,8 mL/s

O resultado do monitoramento do potencial e da corrente no tempo para a vazão de 7,8 mL/s (100 rpm) encontra-se no gráfico 80.

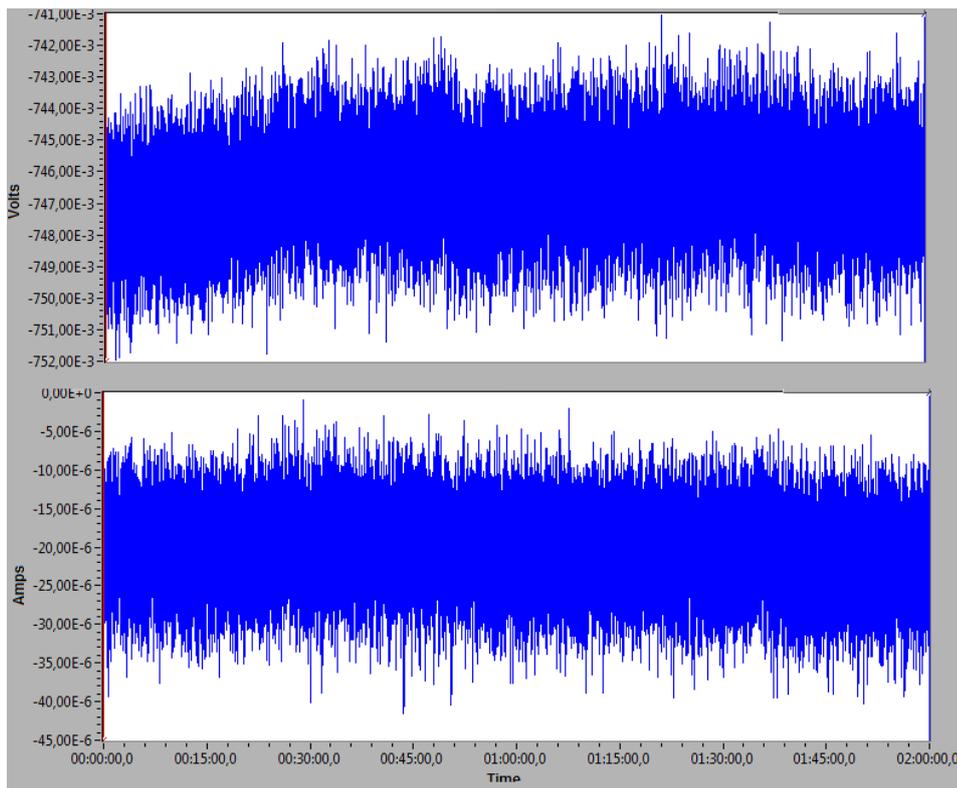


Gráfico 80- Variação do potencial e da corrente no tempo para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 na vazão de 7,8 mL/s.

5.2.3 Comparação entre os Resultados para o Sistema Estático e para o Sistema Com Fluxo

O gráfico 81 mostra a comparação da variação do potencial e da corrente no tempo para as medidas com fluxo e sem fluxo.

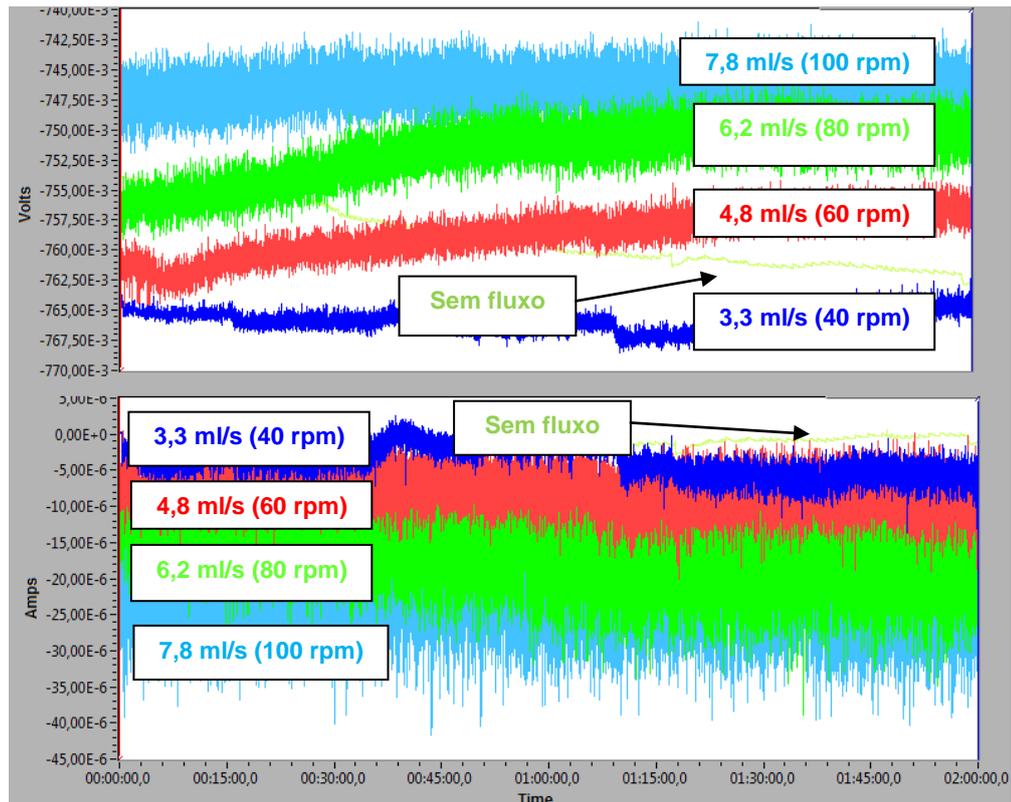


Gráfico 81- Comparação entre as medidas com fluxo e sem fluxo.

Analisando-se o gráfico 81, percebe-se que a introdução de fluxo na célula alterou o padrão do ruído de potencial e de corrente no tempo. A introdução de fluxo no sistema aumentou a magnitude do ruído, e o aumento do fluxo também proporcionou um aumento na magnitude desses ruídos. Este fato também foi observado por LEGAT *et al*, o qual concluiu que a agitação da solução pode representar uma fonte adicional de flutuações no potencial e na corrente, pois a amplitude do ruído eletroquímico aumenta conforme a taxa de fluxo aumenta. (ABALLE *et al*, 2001).

Devido ao formato das curvas obtidas no sistema, considerando-se apenas uma inspeção visual, como não se observou a formação de picos nas medidas, a forma de corrosão atuante no sistema pode ser dita como sendo corrosão uniforme, pois quando se tem corrosão uniforme, os dois metais apresentam flutuação de corrente numa mesma média, não existindo salto significativo de corrente, conforme foi observado por DURNIE *et al*. Este fato também foi observado por BULLARD *et al*: quando a corrosão generalizada está ocorrendo na superfície do metal, o ruído

eletroquímico possui uma aparência relativamente “suavizada”, como pode-se notar na figura 93 (AMAYA *et al*, 2005 e NĚSIC *et al*, 2003).

O gráfico 82 apresenta a comparação entre os dados obtidos para a vazão de 3,3 mL/s para os três experimentos realizados (a primeira medida efetuada para o sistema de vazão 3,3 mL/s, a segunda medida efetuada após a realização da seqüência de testes de 8 h e, uma terceira medida intitulada “duplicata”, a qual foi realizada sob as mesmas condições da primeira medida).

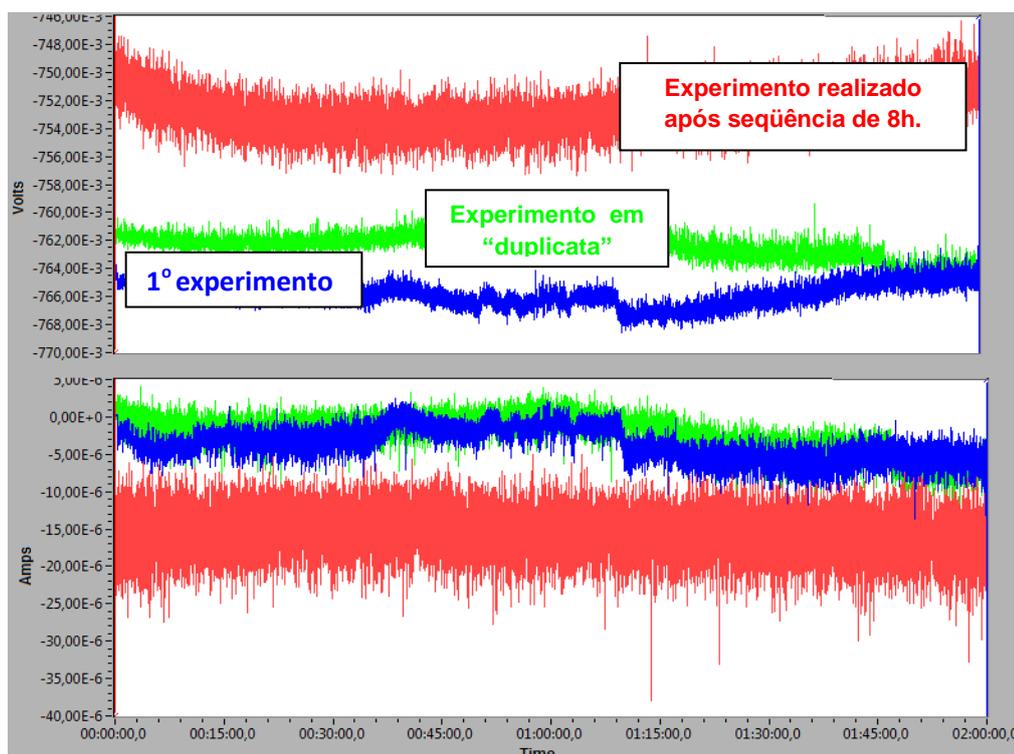


Gráfico 82- Comparação entre as medidas efetuadas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 para a vazão de 3,3 mL/s.

A observação do gráfico 82 dá uma idéia da influência da estabilização do eletrodo no mecanismo de corrosão do sistema. Isto porque, comparando-se a primeira medida efetuada no sistema com a segunda medida realizada após um período de 8h, vê-se que as mesmas apresentam diferenças (2 %) quanto a valores absolutos, mas tem padrão de formato muito semelhantes. Isto poderia indicar que a condição de superfície no eletrodo durante a primeira medida ainda não tinha atingido uma condição de maior estabilidade. Comparando-se a primeira medida efetuada com a medida intitulada “duplicata”, vê-se que as mesmas são semelhantes, tanto no que se refere a valores absolutos, como no que se refere ao

seu formato. Assim, fica evidenciado que a discrepância observada entre a primeira medida e a medida efetuada após 8 h pode ser devida à condição de superfície do eletrodo.

O gráfico 83 apresenta a comparação entre os dados obtidos para a vazão de 4,8 mL/s para os dois experimentos realizados: o primeiro, para a primeira medida efetuada para o sistema de vazão 4,8 mL/s; o segundo, para a medida intitulada “duplicata”, a qual foi realizada sob as mesmas condições da primeira medida.

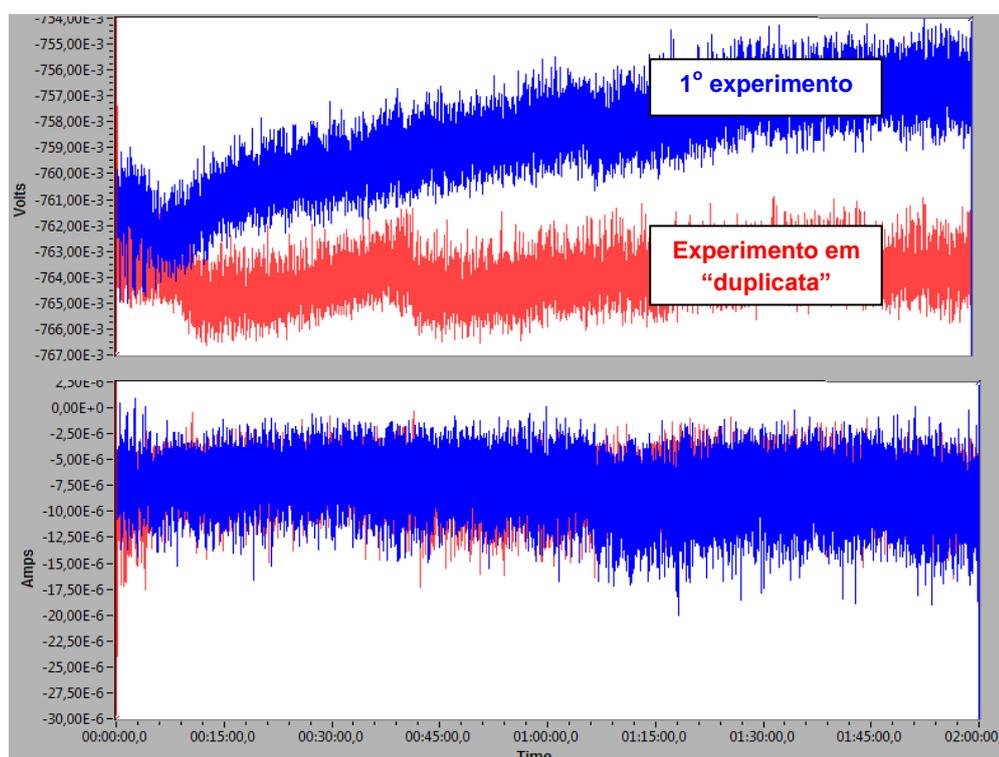


Gráfico 83- Comparação entre os dois experimentos realizados para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 na vazão de 4,8 mL/s.

Para o gráfico 83, observa-se um comportamento semelhante para as duas medidas de ruído de corrente e um comportamento mais particular para os ruídos de potencial. No entanto, os dois ruídos de potencial medidos seguem a mesma tendência. Assim, percebe-se que os dados obtidos possuem certa repetibilidade.

A inspeção visual dos dados no domínio do tempo não permite a obtenção de muita informação a cerca do processo corrosivo em estudo. Entretanto, os dados registrados nesse domínio permitem o cálculo da Resistência de Ruído, conforme descrito em capítulos anteriores.

5.2.4 Resistência ao Ruído

Com os dados da variação do potencial e da corrente com o tempo, o software ESA410 da Gamry permite o cálculo de uma série de parâmetros estatísticos, tais como o desvio padrão e a variância do potencial e da corrente. Com os valores do desvio padrão do potencial e do desvio padrão da corrente calculados para cada intervalo de dados foi possível obter a resistência ao ruído (que é a razão entre estes dois parâmetros, dado pela equação 46). Os gráficos 84 à 88 ilustram a resistência ao ruído obtida para cada vazão por este procedimento.

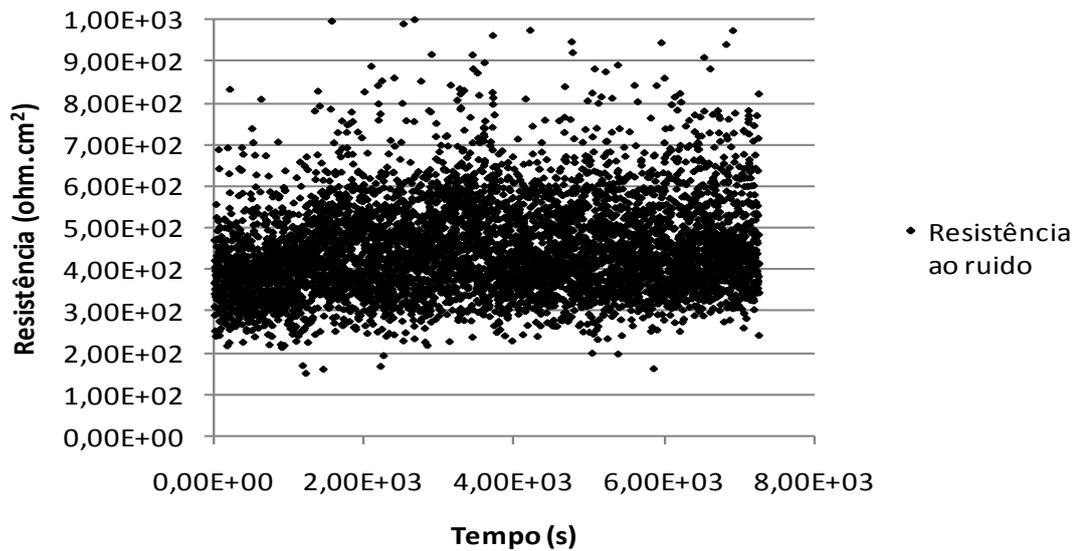


Gráfico 84- Resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ estático (sem fluxo).

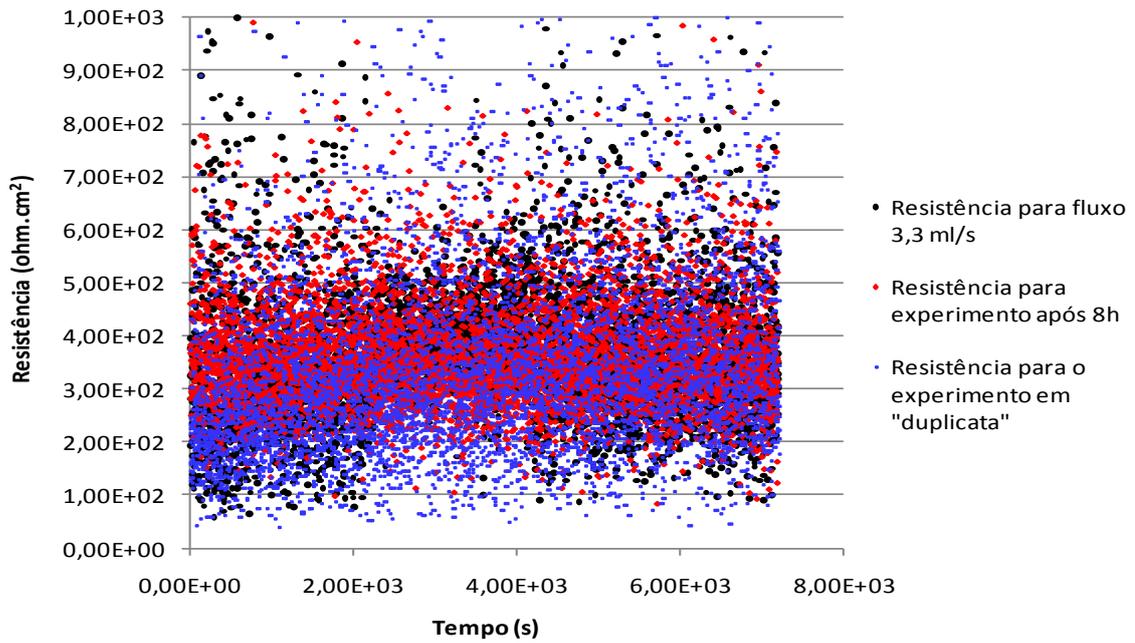


Gráfico 85- Resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 3,3 mL/s para os 3 experimentos realizados.

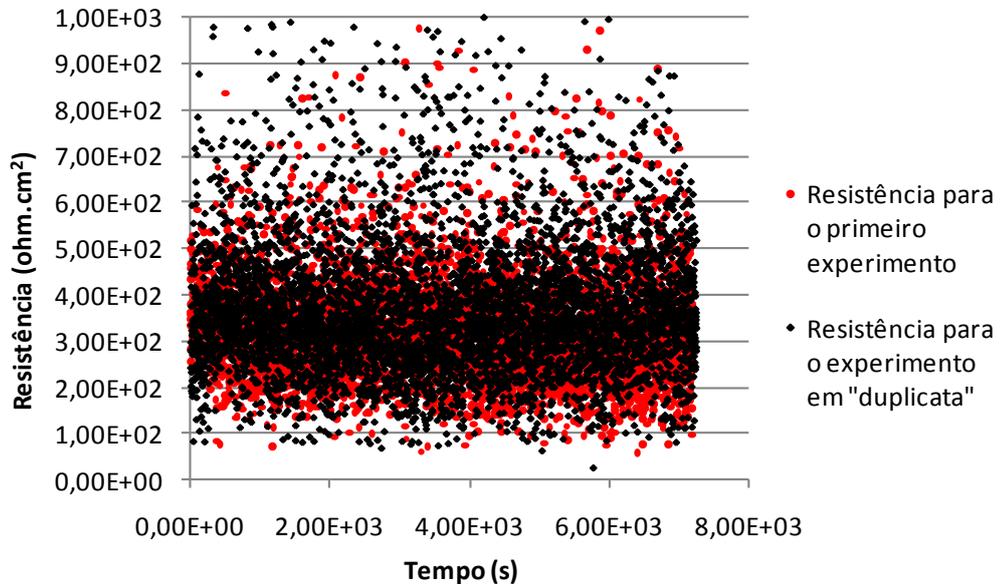


Gráfico 86- Resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 4,8 mL/s para os 2 experimentos realizados.

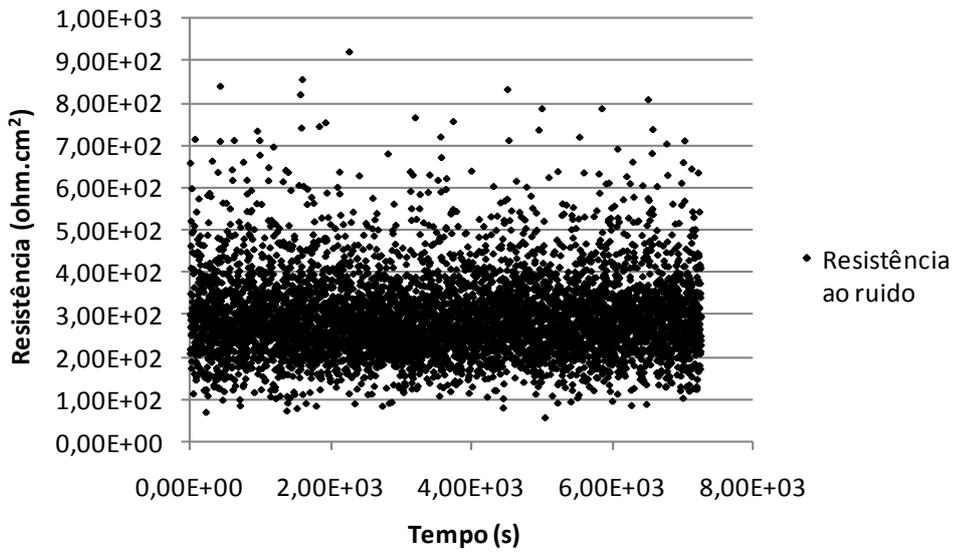


Gráfico 87- Resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 6,2 mL/s

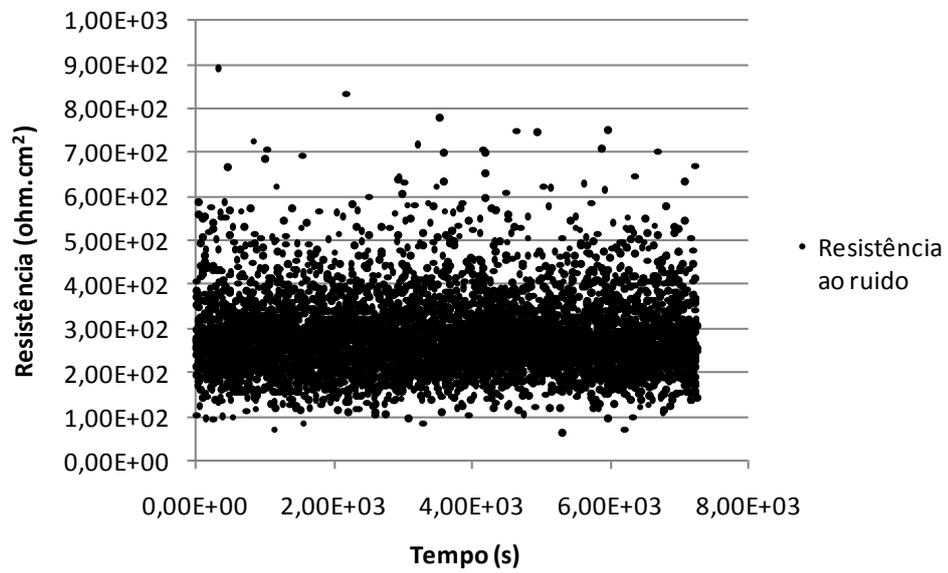


Gráfico 88- Resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ na vazão de 7,8 mL/s.

Na tabela 22 pode-se visualizar a média da resistência ao ruído obtida para o sistema estático e para o sistema com fluxo em todos os experimentos.

Tabela 22- Resistências ao Ruído obtidas para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 para todos os experimentos efetuados.

Vazão (ml/s)		Resistência ao Ruído (ohm.cm^2)
Sist. Estático		438,41
3,3	1ª medida	376,6
	medida após 8h	361,97
	"duplicata"	356,56
4,8	1ª medida	323,99
	"duplicata"	376,8
6,2		294,84
7,8		281,83

5.2.5 Frequência de Eventos e Resistência ao Ruído

Para o cálculo da frequência de eventos (f_n), há necessidade do uso do coeficiente de Stern-Geary, já calculado anteriormente, através dos coeficientes de Tafel. Com a frequência de eventos, pode-se traçar um gráfico de frequência de eventos e resistência ao ruído. Com esse gráfico a distinção das diferentes taxas de corrosão das soluções bem como a previsão do cenário corrosivo que está ocorrendo nos experimentos pode ser facilmente obtida.

O gráfico 89 apresenta o diagrama de $f_n \times R_n$.

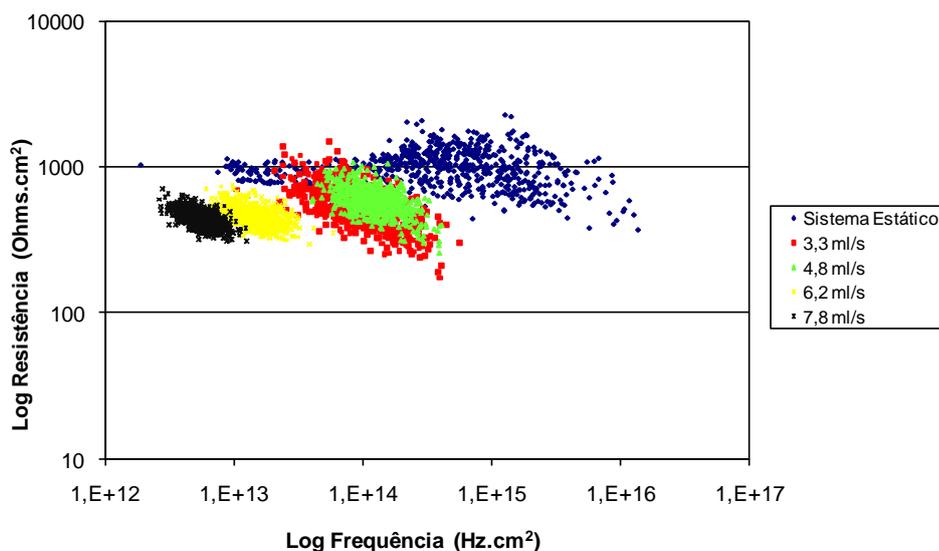


Gráfico 89- *Frequência de eventos x resistência ao ruído obtida para o sistema 0,5 M de NaHCO₃ para todos os experimentos efetuados.*

Visualizando-se o gráfico 89, vê-se que para os sistemas de fluxo 3,3 mL/s e 4,8 mL/s, praticamente não há diferença, por onde pode-se estimar de forma qualitativa que as taxas de corrosão das duas soluções são iguais.

Todos os sistemas em estudo apresentaram frequências de eventos localizadas praticamente numa mesma região de resistência de ruído. Não houve dispersões que pudessem ser consideradas significativas. Assim, pode-se dizer que todos os sistemas tendem a sofrer uma corrosão generalizada, pois a quantidade de eventos está relacionada à área envolvida no processo, e quanto maior o valor da frequência de eventos, espera-se que uma maior área do eletrodo esteja sofrendo o processo corrosivo. Seguindo este raciocínio o sistema estático é o que tende a apresentar a forma de corrosão mais generalizada dentre todos os sistemas.

O gráfico 89 também apresenta um resultado já esperado: como a frequência de eventos é um parâmetro inversamente proporcional ao desvio padrão, e, à medida que o fluxo aumenta, a corrosão e o desvio padrão aumentam também, as curvas deslocaram-se para a esquerda. O mesmo efeito pode ser observado para a resistência, a qual diminuiu ao longo do tempo. A exceção foi para os sistemas de 3,3 mL/s e 4,8 mL/s que ficaram praticamente sobrepostos, e as suas resistências fugiram do padrão.

O gráfico 90 mostra a frequência de eventos apenas para as medidas efetuadas no sistema com fluxo de 3,3 mL/s.

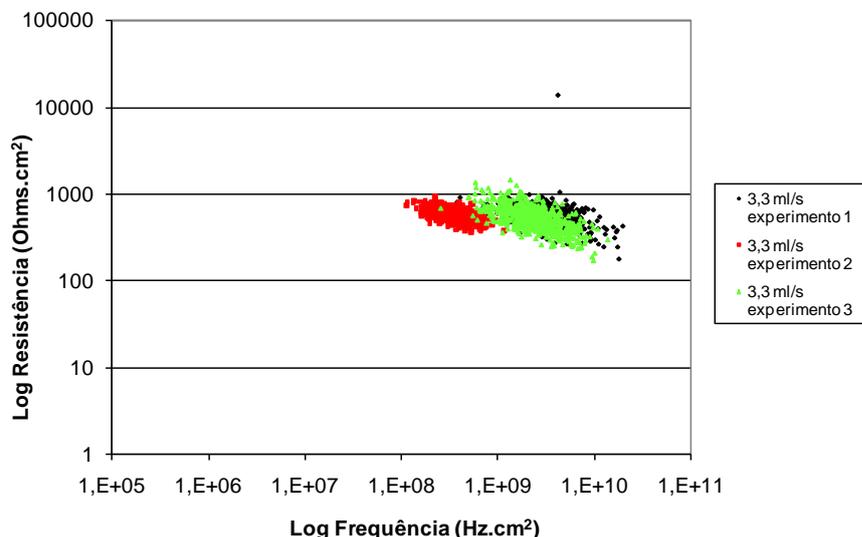


Gráfico 90- Gráfico da frequência de eventos x resistência ao ruído para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 na vazão de 3,3 mL/s.

A inspeção visual no gráfico 90 mostra que a condição de superfície dos eletrodos durante a troca da solução, entre os experimentos, faz diferença para o sistema. Isto porque, o experimento 2 não teve sua solução trocada e obteve-se para o mesmo frequências de eventos e resistências ao ruído um pouco discrepantes quando comparadas com o experimento 1. Já para o experimento 3 que teve a solução trocada, os valores obtidos de frequência e resistência ao ruído foram praticamente igual aos obtidos para o experimento 1.

5.2.6 Comparação entre os Resultados para o Sistema Estático e Com Fluxos obtidos pelas Técnicas Tradicionais e pela Técnica do Ruído Eletroquímico

Na tabela 23 pode-se visualizar os resultados da resistência a polarização e resistência ao ruído (que são equivalentes) e para a taxa de corrosão obtida pelas

técnicas da Extrapolação da Reta de Tafel, pela técnica da Resistência a Polarização Linear e pela técnica do Ruído Eletroquímico.

O cálculo da taxa de corrosão e da densidade de corrente de corrosão para a técnica do ruído eletroquímico foi feita com base no valor de R_n e utilizando-se das equações (42), (43) e (44), com valores de beta calculados na primeira parte do experimento, igualmente como foi feito no cálculo das taxas de corrosão e densidades de corrente para o método da extrapolação da reta de Tafel e para o método da resistência a polarização linear.

Tabela 23- Comparação entre os resultados obtidos pelo Método da Extrapolação da reta de Tafel, Método da Resistência a Polarização Linear e pela Técnica do Ruído Eletroquímico para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 para todas as medidas efetuadas.

Teste/ Parâmetro	Método da Extrapolação da reta de Tafel		Método da Resistência a Polarização Linear		Por Ruído Eletroquímico	
	Rp ohm.cm2	Taxa de corrosão (mm/ano)	Rp ohm.cm2	Taxa de corrosão (mm/ano)	Rp ohm.cm2	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem Vazão	781,76	0,2666	676,63	0,3989	438,41	0,6157
Vazão de 3,3 ml/s	687,45	0,4008	509,62	0,5622	376,60	0,7167
Vazão de 4,8 ml/s	501,15	0,4103	528,43	0,5384	323,99	0,8331
Vazão de 6,2 ml/s	505,50	0,5029	528,51	0,5777	294,84	0,9155
Vazão de 7,8 ml/s	426,13	0,5853	376,38	0,7514	281,83	0,9577

O gráfico 91 mostra o comparativo das resistências (a polarização e do ruído) obtidas pelas técnicas apresentadas no trabalho.

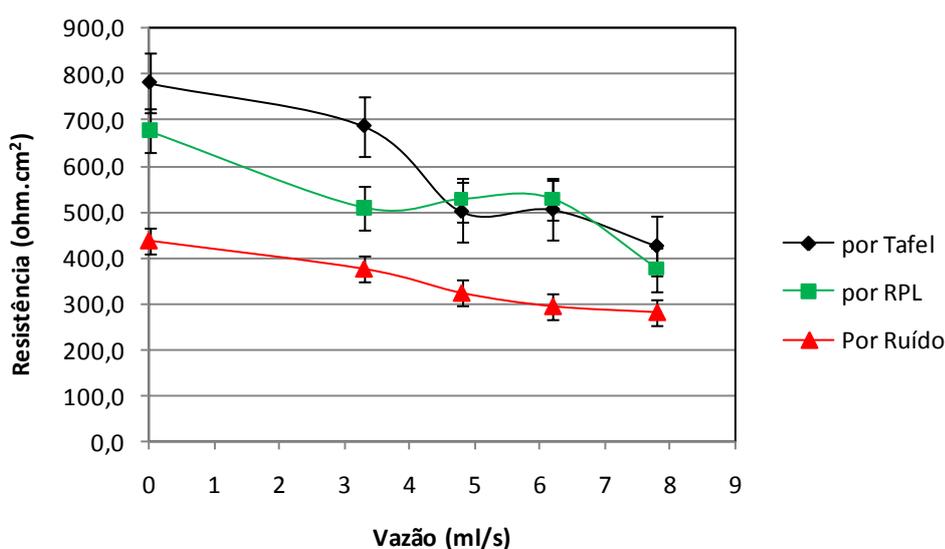


Gráfico 91- Comparação das resistências obtidas pelos métodos da Extrapolação da reta de Tafel, RPL e por Ruído Eletroquímico para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 .

A influência do transporte de massa no mecanismo de dissolução-precipitação na formação do filme protetivo de carbonato de ferro sobre o aço é evidenciado na variação da resistência com a vazão. A menor resistência obtida na aplicação da técnica de ruído eletroquímico pode estar relacionada ao fato do sistema aço/Bicarbonato de sódio não estar atingindo sua condição de estabilidade pela consolidação de um filme contínuo e passivante de carbonato de ferro.

O comportamento da resistência com o fluxo obtido pelo método do Ruído Eletroquímico mostra uma tendência similar ao comportamento obtido pelos métodos de RPL e Extrapolação da reta de Tafel, com exceção dos pontos de fluxo 4,8 e 6,2 mL/s. Para estes pontos, esses dois últimos métodos mostraram certa incoerência. As variações de resistência obtidas para os métodos de RPL e Tafel também foram mais acentuadas do que as variações de resistências obtidas pelo método de REL. Tal aspecto pode estar ocorrendo devido ao fato das medições de ruído apresentarem maior sensibilidade às condições do ambiente da amostragem. Qualquer interferência pode ser sentida nas medições de ruído e estar presente durante a sua aquisição de dados.

O gráfico 92 ilustra o comparativo da variação da densidade de corrente de corrosão obtido pelos três processos descritos anteriormente.

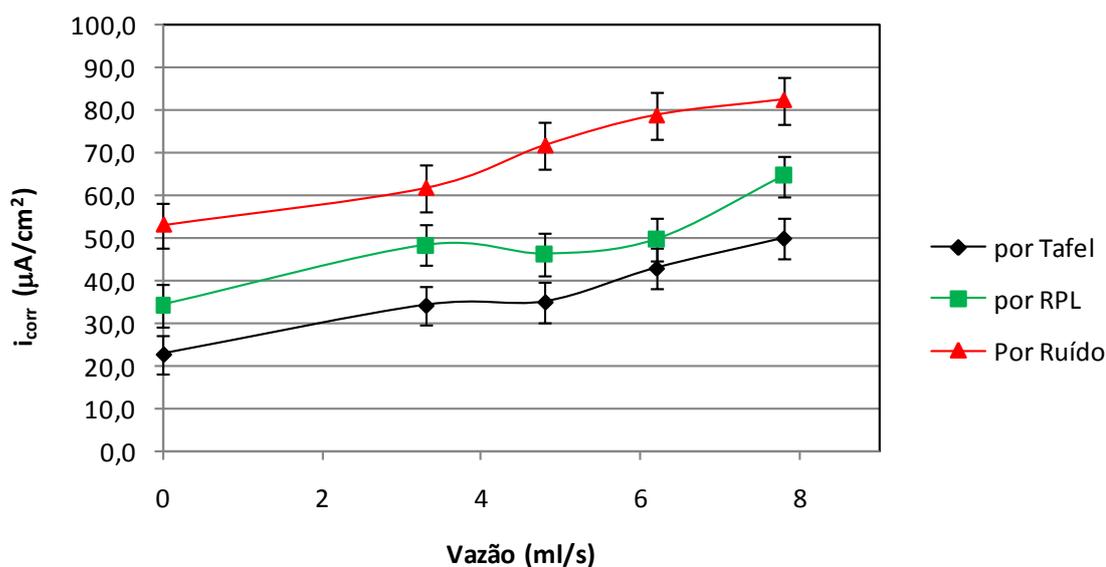


Gráfico 92- Comparação das densidades de corrente de corrosão obtidas pelos métodos da Extrapolação da reta de Tafel, RPL e por Ruído Eletroquímico para o sistema $0,5 \text{ M}$ de NaHCO_3 .

Os valores de i_{corr} mais elevados para o Ruído eletroquímico podem ser mais representativos da reação uma vez que são medidas de um sistema fora do seu equilíbrio eletroquímico. Isto é, para a aplicação das técnicas de RPL e Tafel, se considera que o sistema esteja em equilíbrio eletroquímico.

Por fim, o gráfico 93 traz a variação das taxas de corrosão obtidas pelas três técnicas apresentadas neste trabalho.

Para a medição com maior nível de ruído, correspondente a o sistema com fluxo de 7,8 mL/s (vide gráfico 80), foi obtida a taxa de corrosão mais alta, o que indica que altos níveis de corrosão eletroquímica estão associados com altos níveis de ruído, conforme foi observado por TULLMIN *et al* (LOPEZ *et al*, 2009).

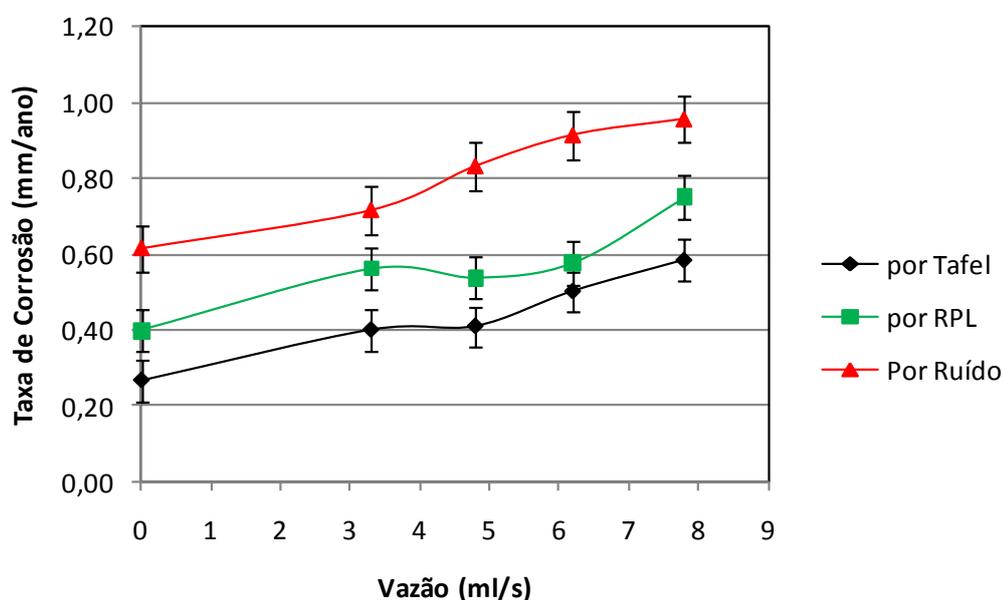


Gráfico 93- Comparação das taxas de corrosão obtidas pelos métodos da Extrapolação da reta de Tafel, RPL e por Ruído Eletroquímico para o sistema 0,5 M de NaHCO_3 .

A variação da taxa de corrosão segue uma mesma tendência independentemente do método utilizado. Entretanto, os valores obtidos para a taxa de corrosão pela técnica de ruído eletroquímico se mostram mais elevados. Conforme discutido anteriormente, este valor pode estar mais relacionado à realidade da reação por estar sendo feita numa condição de não equilíbrio eletroquímico.

Os resultados apresentados no gráfico 93 possibilitam a correlação entre taxa de corrosão e vazão indicando grande potencial para aplicação da técnica de ruído

eletroquímico como uma técnica de monitoramento on-line de dutos com escoamento de fluidos com eletrólitos contendo CO_2 .

6 CONCLUSÃO

O sistema experimental utilizado composto por uma célula de fluxo permitiu a avaliação da influência de processos de fluxo no mecanismo de formação e crescimento de filmes de óxido num sistema controlado por dissolução-precipitação como o sistema aço carbono em meio de bicarbonato de sódio.

A influência do transporte de massa no mecanismo de dissolução-precipitação na formação do filme protetivo de carbonato de ferro sobre o aço pode ser evidenciado tanto na variação da resistência de polarização quanto de ruído em relação à vazão do eletrólito. A menor resistência ao processo corrosivo obtida na aplicação da técnica de ruído eletroquímico esta em acordo com o fato do sistema aço/Bicarbonato de sódio não ter atingindo sua condição de estabilidade pela consolidação de um filme contínuo e passivante de carbonato de ferro.

Os valores de i_{corr} mais elevados obtidos com a aplicação da técnica de Ruído Eletroquímico podem ser mais representativos da reação uma vez que são medidas de um sistema fora do seu equilíbrio eletroquímico. Isto é, para a aplicação das técnicas de RPL e Tafel, se considera que o sistema esteja em equilíbrio eletroquímico.

A variação da taxa de corrosão com a vazão do eletrólito segue uma mesma tendência independentemente do método utilizado. Entretanto, Os valores obtidos para a taxa de corrosão pela técnica de ruído eletroquímico se mostram mais elevados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar a técnica de ruído eletroquímico para a solução contendo íons cloreto de forma a permitir a avaliação do efeito dos processos localizados de corrosão nas curvas de taxa de corrosão.
- Aumentar o fluxo de eletrólito para se avaliar o deslocamento do processo corrosivo para região de menores frequências de evento, mantendo-se a mesma resistência de ruído.
- Estudo aprofundado dos mecanismos e reações envolvidas na corrosão do aço carbono por CO₂ em meio de bicarbonato de sódio.
- Discutir a magnitude do erro envolvido nas medidas efetuadas.

8. REFERÊNCIAS

ABALLE, A.; BAUTISTA, A.; BERTOCCHI, U.; HUET, F. The Measurement of the Noise Resistance for Corrosion Applications. **Corrosion**, v.57, n.1, p. 35-42, 2001.

AL-MAZEEDI, H. A. A.; COTTIS, R. A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. **Electrochimica Acta**, n.49, p. 2787-2793, 2004.

AMAYA, J.M.S.; COTTIS, R.A.; BOTANA, F.J. Shot Noise and Statistical Parameters for the Estimation of Corrosion Mechanisms. **Corrosion Science**, n.47, p. 3280-3299, 2005.

Arquivo eletrônico disponível em:
<[http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/d086c43daf01071b03256ebe004897a0/4a110d29b9c3cdd08325745f00509cec/\\$FILE/Estudo%20da%20cadeia%20do%20petroleo2.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/d086c43daf01071b03256ebe004897a0/4a110d29b9c3cdd08325745f00509cec/$FILE/Estudo%20da%20cadeia%20do%20petroleo2.pdf)>. Acesso em : Julho de 2008.

Associação Brasileira do Carvão Mineral- ABCM. Tecnologia para captura e armazenamento de carbono emitido na exploração do petróleo pode encarecer projetos em até 30%. São Paulo: **Folha de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.satc.edu.br/abcm/ver.asp?codigo=347&tipo=N>>. Acesso em Janeiro 2009.

BULLARD, S.J.; COVINO, B.S.; RUSSEL, J.H.; HOLCOMB, G.R.; CRAMER, S.D.; MOROZ, M.Z. **Electrochemical Noise Sensors for Detection of Localized and General Corrosion of Natural Gas Transmission Pipelines**. Albany Research Center: Final Report for the Period July 2001- October 2002. Prepared for the United States Department of Energy, National Energy Laboratory. 2002.

COTTA, R.; COTTIS, R.A. Methods for the Visualization of Electrochemical Noise Data. **Corrosion**, Conference and Expo, n. 7363, 2007.

COTTIS, R. A. An Evaluation of Electrochemical Noise for the Estimation of Corrosion Rate and Type. **Corrosion**, NACEExpo 2008, n.6432, 2006.

COTTIS, R. A.; TURGOOSE, S.; NEWMAN, R. **Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise**. USA NACE internacional, 1999.

COTTIS, R.A. Interpretation of Electrochemical Noise Data. **Corrosion**, v.57, n.3, p.265-285, 2001.

CROLET, J. L.; THEVENOT, N.; NĚSIC, S.; DRAZIC, D. M. Electrochemical Properties of Iron Dissolution in the Presence of CO₂ – Basics Revisited. **Corrosion**, paper 3, 1996.

DURNIE, W., *et al.* Harmonic Analysis of Carbon Dioxide Corrosion. **Corrosion Science**, n. 44, p.1213-1221, 2002.

FÓFANO, S.; JAMBO, H. C. M. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle**. Petrobras. Editora: Ciência Moderna, 2007.

FOSBOL, P. L. **Carbon Dioxide Corrosion: Modelling and Experimental Work Applied to Natural Gas Pipelines**. Ph.D Thesis. Department of Chemical Engineering. Technical University of Denmark, 2007.

G 59 – 97: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM, disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/G59.htm>>. Acesso em Julho 2008.

GOMES, A. C.T. **Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em meio com NaHCO₃ e CO₂**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, 2005.

HARA T., ASAHÍ H., SUEHIRO Y., KANETA H. Effect of Flow Velocity on Carbon Dioxide Corrosion Behavior in Oil and Gas Environments. **Corrosion**, v.56, n.8, p. 860-866, 2000.

HARUNA, T.; MORIKAWA, Y.; FUJIMOTO, S.; SHIBATA, T. Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in bicarbonate solution. **Corrosion Science**, n.45, p. 2093-2104, 2003.

HUET, F.; BAUTISTA, A.; BERTOCCI, U. Listening to corrosion. **The Electrochemical Society Interface**, p. 40-43, 2001.

JABALERA, R. S.; CAMPO, E. A.; NAVA, J. G. C.; MENDOZA, J. L.; VILLAFANE, A. N. Corrosion Behavior of Engineering Alloys in Synthetic Wastewater. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.15, p. 53-58, 2006.

KAEFER, L. F. Análise de Comportamento Eletroquímico de Revestimentos de Carbetos de Tungstênio Cimentados obtidos por Aspersão Térmica. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, 2004.

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium, **Corrosion**, v. 59, n. 8, 2003.

LEGAT, A. Influence of Electrochemical Movement on Measured Electrochemical Noise. **Corrosion**, v.56, n.11, p.1086-1092, 2000.

LINTER, B. R.; BURSTEIN, G. T. Reactions of Pipeline Steels in Carbon Dioxide Solutions. **Corrosion Science**, n.41, p. 117-139, 1999.

LOPEZ, D.; FALLEIROS, N.A.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Efeito do Fluxo de Eletrólito sobre a Resistência a Corrosão de um Aço Inoxidável Austenítico AISI 304L. **Tecnol. Metal. Mater.**, São Paulo, v.5, n.4, p. 198-203, 2009.

LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state of art appraisal. **Materials and Design**, n. 24, p. 561-575, 2003.

MAHJANI, M. G.; NESHARI, F. Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in crude oil. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, n.54, p. 27-33. Irã, 2007.

NĚSIC, S.; LEE, J. L. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-Part 3: Film Growth Model. **Corrosion Science**, v.59, n.7, p. 616-628, 2003.

NĚSIC, S.; POSTLETHWAITE, J; OLSEN, S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions. **Corrosion**, v.52, n.4, 1996.

NĚSIC, S.; LUNDE, L. Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow. **Corrosion**, v.50, n.9, 1994.

NĚSIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines- a review. **Corrosion Science**, n.49, p. 4308-4338, 2007.

NORDSVEEN, M.; NĚSIC, S.; STANGELAND, A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films - Part 1: Theory and Verification. **Corrosion Science**, v.59, n.5, p. 443-456, 2003.

REVISTA PETROBRAS. Pré-Sal: A Riqueza Brasileira. Rio de Janeiro: Edição Especial, n.147, 2009.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. Corrosão: Novas Soluções para o Problema, p. 31, julho, 1966.

SMULKO, J. M.; DAROWICKI, K.; ZIELINSKI, A. On Electrochemical Noise Analysis for Monitoring of Uniform Corrosion Rate. **IEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v.56, n.5, p. 2018-2022, 2007.

TAN, Y.J. ; BAILEY, S. ; KINSELA, B. Factors Affecting the Determination of Electrochemical Noise Resistance. **Corrosion**, v.55, n.5, p. 469-475, 1999.

TULLMIN, M. KLASSEN, R.D., ROBERGE P. R. Electrochemical noise analysis for corrosivity assessment. **Corrosion**, n.281, 2000.

VIDEM, K.; KOREN, A. M. Corrosion, Passivity and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO_3^- , CO_2 , e Cl^- . **Corrosion**, v.49, n. 9, p. 746-754, 1993.

VIDEM, K. The Anodic Behaviour of Iron and Steel in Aqueous Solutions with CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} and Cl^- . **Corrosion**, n.39, 2000.

WANG, H. Applications of Electrochemical Noise Techniques in Multiphase Flow. **Corrosion**, n.5368, 2005.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

ZHANG, G.; LU, M.; CHAI, C.; WU, Y. Effect of HCO_3^- concentration on CO_2 corrosion in oil and fields. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v.13, n.1, p. 44-49, 2006.