

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EBENEZER RODRIGO RAMOS DE LIRA E SILVA

**ANÁLISE DA CORROSÃO E DA EROSÃO-CORROSÃO DO AÇO
CARBONO EM MEIO COM NaHCO_3 e CO_2**

**CURITIBA
2008**

EBENEZER RODRIGO RAMOS DE LIRA E SILVA

**ANÁLISE DA CORROSÃO E DA EROSÃO-CORROSÃO DO AÇO
CARBONO EM MEIO COM NaHCO_3 e CO_2**

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

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

**CURITIBA
2008**

TERMO DE APROVAÇÃO

EBENEZER RODRIGO RAMOS DE LIRA E SILVA

ANÁLISE DA CORROSÃO E DA EROSÃO-CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO COM NAHCO₃ E CO₂

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

Banca Examinadora:

Dr^a. Cláudia Eliana Bruno Marino
PV-PRH24/ANP/UFPR

Prof. Dr. Nerilso Bocchi
UFSCar

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

Curitiba, 18 de setembro de 2008.

Dedico esta dissertação a Deus,
aos meus pais, Eliezer e Joseina,
aos meus irmãos Elina, Esdras e Eunice,
e a Fernanda Maria Nogueira.

AGRADECIMENTO

Sempre que findamos uma longa jornada e olhamos para trás, nos é impossível deixar de perceber diversas pessoas que de um modo ou de outro nos ajudaram a chegar até onde estamos. Com este trabalho não foi diferente. Jamais teria chegado até aqui não fosse pelo apoio delas:

A Deus, fonte de toda a minha vida e de todo o meu conhecimento;

Ao Professor Doutor Haroldo de Araújo Ponte, pela orientação, dedicação, e pelos incessantes conselhos e incentivos durante todo este período;

Aos meus pais, Eliezer e Joseina de Lira e Silva, por terem sonhado os meus sonhos e acreditando neles me deram, e ainda me dão, todo o apoio necessário para poder realizá-los;

Aos meus irmãos, Elina, Esdras e Eunice, pelo tempo e paciência de cada um deles dispensado a mim ao longo de toda a minha vida;

À Fernanda Maria Nogueira, pelo companheirismo, pelos incentivos, e por fazer do mundo um lugar melhor para eu viver.

À Professora Doutora Maria José Jerônimo de Santana Ponte, pelo convite e apoio no ingresso do Programa de Pós-graduação e pelas sugestões feitas na realização deste trabalho;

À Doutora Cláudia Eliana Bruno Marino, por todas as aulas ministradas ao pé da bancada, nos corredores, ou mesmo em sua sala, pelos inúmeros e importantíssimos conselhos e pelas diversas críticas que se tornaram em desafios;

À Mestre Ana Carolina Tedeschi Gomes, pelas sugestões e informações deveras valiosas que me auxiliaram em muito no início e desenvolvimento deste projeto;

À Nice Kaminari, pelas importantes ajudas no laboratório.

A todos do Grupo GEA, pelas diversas colaborações;

Ao Márcio Brandani Tenório, pelas incessantes lembranças de entrega de documentos e pela sua paciência e tolerância em recebê-los mesmo fora dos prazos;

A todos os colegas que fiz durante este programa, pelo companheirismo e por fazer deste período momentos agradáveis;

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PG-MEC);

E a todas as pessoas que, embora não tenham sido mencionadas, contribuíram grandemente para a realização deste trabalho.

RESUMO

A corrosão por dióxido de carbono (CO_2) em aços carbono ocorre tanto na exploração de petróleo e gás, quanto nos processos petroquímicos, que processam gases ricos em CO_2 . Os aços carbono e de baixa liga são os mais utilizados na confecção de equipamentos e tubulações, principalmente por satisfazerem os requisitos mecânicos, estruturais e de fabricação, além de serem mais viáveis financeiramente. Entretanto, o processo de corrosão por CO_2 é do tipo dissolução-precipitação sendo, portanto dependente das condições de fluxo e do teor de particulados nos fluidos. Este trabalho tem como principal objetivo a avaliação da corrosão e da erosão-corrosão induzidos por CO_2 em função do fluxo do fluido na superfície metálica na presença de partículas inertes. Foram utilizadas técnicas de impedância eletroquímica e voltametria em um eletrodo de cilindro rotatório imerso em uma solução de NaHCO_3 0,5M saturada com CO_2 variando-se o tempo de exposição do substrato e a rotação com e sem a adição de alumina. Este modelo tem como objetivo reproduzir as condições de escoamento de um fluido em tubulações e analisar seu comportamento ao longo do tempo auxiliando a indústria na prevenção e detecção de falhas causadas por influência da erosão-corrosão em meios ricos em CO_2 com a presença ou não de componentes sólidos abrasivos. A partir dos resultados obtidos, foi obtida a taxa de corrosão por erosão sendo verificada uma correlação entre a condição de rotação do cilindro e o fluxo de eletrólito. Desta forma, viabiliza-se a previsão da taxa de corrosão em tubulações, sujeitas a meio com CO_2 e particulados, para distintas condições de vazão. Comparando-se o regime estático com o dinâmico, verificou-se que a formação do carbonato de ferro na superfície metálica e a sua passivação são dificultadas com a presença de fluxo. Analisando o efeito da erosão no sistema, foi possível observar o efeito adicional da erosão sobre o processo corrosivo nos resultados das análises eletroquímicas, principalmente no que diz respeito à densidade de carga envolvida na passivação da superfície metálica

Palavras-chave: Corrosão. Erosão-corrosão. CO_2 . EIE. Voltametria. Cilindro rotatório.

ABSTRACT

The carbon dioxide (CO₂) corrosion on carbon steel occurs as in oil and gas exploration as in petrochemical processes which process gases abounded with CO₂. The carbon and low alloy steel are the most utilized in the production of equipments and piping, mainly by the satisfaction of the mechanical, structural and production requirements, besides the fact that this materials are more financially viable. However, the corrosion processes caused by CO₂ is the dissolution-precipitation type being, therefore, dependent of fluid flow conditions and the contents of particles in the fluid. This work has as the main purpose the evaluation of the corrosion and erosion-corrosion induced by CO₂ in function of fluid flow on metallic surface in the presence of inert particles. It has been utilized electrochemical impedance and voltametry techniques in an rotating cylinder electrode immersed in a NaHCO₃ 0,5M solution saturated with CO₂ varing as the substract exposition time as the rotation, with and without addition of aluminium oxide. This model has the purpose of reproduce the flow conditions of a fluid in piping and analyse its behavior as time goes by, helping the industry on the prevention and detection of failures caused by influence of erosion-corrosion on CO₂ riched environments with or without the presence of abrasive solid components. Based on the obtained results, the corrosion by erosion rate has been obtained and verified a correlation between the condition of the cylinder rotation and the electrolyte flow. This way, the corrosion rate forecast is viable in piping submitted to an environment with CO₂ and particles, to diferent flow conditions. Comparing the stationary and dynamic states, it is verified that the iron carbonate formation on the metal surface and its passivation become more difficult in the flow presence. As the result of the system erosion analysis it was possible to observe the erosion additional effect over the corrosion process in the electrochemical analysis results, mainly about the charge density involved on the metal surface passivation.

Key words: Corrosion. Erosion-corrosion. CO₂. EIS. Voltametry. Rotating cylinder

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA DUPLA CAMADA.....	22
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DE PILHA ELETROQUÍMICA.....	23
FIGURA 3 - DIVERSOS COMPORTAMENTOS DAS CURVAS DE CORROSÃO.....	24
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA E CATÓDICA.....	27
FIGURA 5 - VARIAÇÃO COM O TEMPO DO POTENCIAL DE CORROSÃO DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 EM SOLUÇÃO DE 5 % HNO ₃	36
FIGURA 6 - VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO DO ZINCO EM FUNÇÃO DO TEMPO EM SOLUÇÃO SATURADA DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.....	36
FIGURA 7 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO, CONFORME PREVISTO ATRAVÉS DA TEORIA DE NICHOLSON E SHAIN. PARÂMETROS TÍPICOS: E _{PICO,C} = POTENCIAL DE PICO CATÓDICO; E _{PICO,A} = POTENCIAL DE PICO ANÓDICO; I _{PICO,C} = CORRENTE DE PICO CATÓDICO; I _{PICO,A} = CORRENTE DE PICO ANÓDICO. CONVERSÃO: CATÓDICO POSITIVO.....	38
FIGURA 8 - 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	40
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO DE WAGNER-TRAUD NUM GRÁFICO DE E VERSUS LOG I	43
FIGURA 10 - DIAGRAMA DE NYQUIST.....	50
FIGURA 11 - DIAGRAMA DE BODE.....	50
FIGURA 12 - ELETRODOS ROTATÓRIOS DE LABORATÓRIO MAIS COMUNS: (A) ELETRODO DE ARAME ROTATÓRIO, (B) ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO, (C) ELETRODO DE CILINDRO ROTATÓRIO, (D) ELETRODO CÔNICO ROTATÓRIO E (E) ELETRODO HEMISFÉRICO ROTATÓRIO.....	51
FIGURA 13 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA FE-H ₂ O-CO ₂ A 51 °C, COM VALORES DIFERENTES DE ATIVIDADE IÔNICA, MOSTRANDO A REGIÃO DO FE ₃ CO ₃	64
FIGURA 14 - CAMADA PURA DE CARBETO DE FERRO FORMADO A 60°C E SUPERSATURAÇÃO.....	76
FIGURA 15 - CAMADA PURA DE CEMENTITA SELADA PELA SIDERITA, FORMANDO UM FILME PROTETOR.....	79
FIGURA 16 - CAMADA DE CARBETO DE FERRO FORMADA SOBRE A SUPERFÍCIE SEGUIDA DE UM SELAMENTO PARCIAL PELA SIDERITA, LEVANDO A UM FILME NÃO PROTETOR.....	80
FIGURA 17 - DIFERENTES MORFOLOGIAS OBSERVADAS PARA CAMADAS DE CORROSÃO PROTETORAS E NÃO PROTETORAS.....	80
FIGURA 18 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA ECR DE N80.....	86
FIGURA 19 - DIAGRAMA PARA CORROSÃO POR CO ₂	88

FIGURA 20 - EFEITO DO CO ₂ NA CORROSÃO DO AÇO ST52, EM SOLUÇÃO DE NA ₂ CO ₃ 3 %, P _{CO₂} = 1 BAR, T = 20 °C, 1000 RPM. (A) PH = 4. (B) PH = 5.	90
FIGURA 21 - CÉLULA ELETROQUÍMICA UTILIZADA NAS ANÁLISES.	95
FIGURA 22 - CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NAS ANÁLISES.	96
FIGURA 23 - ROTÂMETRO.	96
FIGURA 24 - ELETRODO DE REFERÊNCIA.	96
FIGURA 25 - CILINDRO DE CO ₂	97
FIGURA 26 - OXÍMETRO.	97
FIGURA 27 - PHMETRO.	98
FIGURA 28 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA ALUMINA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS DE FLUXO BIFÁSICO.	99
FIGURA 29 - VOLTALAB.	100

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - CURVAS VOLUMÉTRICAS	104
GRAFICO 2 – DESLOCAMENTO DOS PICOS DE CORRENTE	105
GRÁFICO 3 - PICO DE CORRENTE.....	105
GRÁFICO 4 - REGIÃO DE BULTER-VOLMER.....	108
GRÁFICO 5 - REGIÃO DE BULTER-VOLMER AMPLIADA.....	109
GRÁFICO 6 - CURVA DE TENDÊNCIA.	109
GRÁFICO 7 - DIAGRAMA DE NYQUEST PARA 0H.....	110
GRÁFICO 8 - DIAGRAMA DE NYQUEST PARA 1H.....	111
GRÁFICO 9 - DIAGRAMA DE NYQUEST PARA 2H.....	112
GRÁFICO 10 - DIAGRAMA DE NYQUEST PARA 5H.....	113
GRÁFICO 11 - DIAGRAMA DE NYQUEST PARA 0RPM.	114
GRÁFICO 12 - DIAGRAMA DE NYQUEST PARA 400RPM	114
GRÁFICO 13 - DIAGRAMA DE NYQUEST PARA 800RPM.....	115
GRÁFICO 14 - VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA.	117
GRÁFICO 15 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA.	119
GRÁFICO 16 - VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA.....	121
GRÁFICO 17 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA.	123
GRÁFICO 18 - COMPORTAMENTO DA CAPACITÂNCIA.....	125
GRÁFICO 19 - COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA.....	126

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TAXAS DE CORROSÃO TÍPICAS PARA AÇO CARBONO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE FLUXO DO FLUIDO.	34
TABELA 2 - CONDIÇÕES DOS TESTES REALIZADOS POR DENPO E OGAWA.....	86
TABELA 3 - CONDIÇÕES DE ANÁLISE: VALORES MÉDIOS DE TEMPERATURA (T), PH E CONCENTRAÇÃO DE O ₂ ([O ₂]) NO SEIO NA SOLUÇÃO.	102
TABELA 4 - TESTE DE DE AERAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NAHCO ₃ COM CO ₂ A 1 ATM.....	103
TABELA 5 - DADOS DA IMPEDÂNCIA DE 0H	111
TABELA 6 - DADOS DA IMPEDÂNCIA DE 1H.	111
TABELA 7 - DADOS DA IMPEDÂNCIA DE 2H.	112
TABELA 8 - DADOS DA IMPEDÂNCIA DE 5H.	113
TABELA 9 - RESISTÊNCIA E CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA.....	115
TABELA 10 - VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA.....	116
TABELA 11 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA.	118
TABELA 12 - VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA.....	120
TABELA 13 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA.	122
TABELA 14 - DADOS DA IMPEDÂNCIA.	123
TABELA 15 - RESISTÊNCIA E CAPACITÂNCIA PARA O SISTEMA COM E SEM ALUMINA.....	124

LISTA DE SÍMBOLOS

LETRAS MAIÚSCULAS

Alfabeto Latino

AH	análise harmônica
$A_{1/2}$	área referente à primeira metade do pico de dissolução anódica, de $i = 0$ a i_{pico}
i_{pico}	
B	coeficiente de Stern-Geary
C_{dc}	condutância
C_s	coeficiente de simetria
D	Difusividade (comprimento ² /tempo)
E	potencial
E_{corr}	potencial de corrosão
E_{eq}	potencial de equilíbrio termodinâmico
E_{pico}	potencial de pico
E^0	potencial de eletrodo padrão
E'	potencial qualquer fora do equilíbrio termodinâmico e/ou do potencial de corrosão
ECR	eletrodo cilíndrico rotatório
ECnR	eletrodo cônico rotatório
EDR	eletrodo de disco rotatório
EHR	eletrodo hemisférico rotatório
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
E_q	equivalente eletroquímico (massa)
F	número de Faraday = 96500 C
I	intensidade de corrente
K	coeficiente de solubilidade
M	representação de material metálico
Nu	número de Nusselt
OCP	Potencial de Circuito Aberto
P_{CO_2}	pressão parcial de CO_2 (massa/tempo ² comprimento)
P_1	pressão anterior à perda de carga (massa/tempo ² comprimento)

P_2	pressão após a perda de carga (massa/tempo ² comprimento)
Q	constante de reação instantânea
$q_{1/2}$	densidade de carga referente à $A_{1/2}$
R	resistência
$R_{gás}$	constante universal dos gases perfeitos
R1	resistência do eletrólito
R2	soma das resistências do eletrólito e do filme passivante
R_e	resistência do eletrólito
R_p	resistência à polarização
RE	técnica de resistência eletroquímica
Re	número de Reynolds
RPL	técnica de resistência à polarização linear
S	área anódica (comprimento ²)
Sc	número de Schmidt
Sh	número de Sherwood
T	temperatura
TC	taxa de corrosão (comprimento/tempo)
U	velocidade superficial do fluido (cilindro rotatório) ou velocidade média (tubulação) (comprimento/tempo)

Alfabeto Grego

ΔE	diferença de potencial/polarização
ΔL	comprimento considerado de uma tubulação (comprimento)
ΔP	perda de carga (massa/tempo ² comprimento)

LETRAS MINÚSCULAS

Alfabeto Latino

c_∞	concentração no seio da solução (mols/comprimento ³)
d	diâmetro do cilindro rotatório (comprimento)

e	carga de um elétron
f	freqüência
f_f	fator adimensional de fricção
i	densidade de corrente
i_{corr}	densidade de corrente de corrosão
i_{lim}	densidade de corrente limite
i_p	densidade de corrente de proteção
i_{pico}	densidade de corrente de pico
k	coeficiente de transferência de massa (mols/comprimento ² tempo)
k_b	constante de Boltzmann (comprimento ² massa/tempo ² temperatura)
l	comprimento característico de um cilindro (comprimento)
m	massa
n	número de elétrons envolvidos em uma reação
r	raio do eletrodo cilíndrico (comprimento)
t	tempo
v	velocidade de varredura

Alfabeto Grego

β_a	inclinação de Tafel anódica (potencial/década)
β_c	inclinação de Tafel catódica (potencial/década)
ϕ	diâmetro de uma tubulação (comprimento)
η	sobre-potencial (potencial)
η_a	sobre-potencial ativacional (potencial)
η_m	sobre-potencial por transporte de massa (potencial)
μ	viscosidade dinâmica (massa/comprimento.tempo)
π	constante $\cong 3,14$
ρ	densidade (massa/comprimento ³)
τ_w	tensão de cisalhamento devido à viscosidade (massa/tempo ² comprimento)
ν	viscosidade cinemática (comprimento ² /tempo)
ω	velocidade angular (radianos/tempo)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 MOTIVAÇÃO.....	18
1.2 OBJETIVO.....	18
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 PROCESSOS CORROSIVOS	21
2.1.1 Pilhas Eletroquímicas.....	22
2.1.2 Velocidade de Corrosão.....	23
2.1.3 Polarização.....	25
2.1.4 Tipos de Corrosão.....	30
2.1.5 Erosão-corrosão.....	33
2.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE PROCESSOS CORROSIVOS	35
2.2.1 Potencial de circuito aberto.....	35
2.2.2 Polarização.....	37
2.2.3 Curva de Tafel.....	40
2.2.4 Resistência à polarização linear.....	44
2.2.5 Técnicas utilizadas para monitoramento da corrosão induzida por CO ₂	46
2.2.6 Espectrometria de impedância eletroquímica.....	48
2.3 Eletrodos rotatórios	51
2.3.1 Eletrodo cilíndrico rotatório.....	52
2.4 EFEITOS DE FLUXO	55
2.4.1 Tensão de cisalhamento	57
2.4.2 Transporte de massa	58
2.4.3 Correlação entre fluxo linear e cilindro rotatório.....	60
3.0 CORROSÃO POR CO ₂	62
3.1 FATORES AMBIENTAIS QUE AFETAM A CORROSÃO POR CO ₂	63
3.2 MECANISMOS.....	71
3.3 PRODUTOS DE CORROSÃO POR CO ₂	74
4.0 PESQUISAS RELACIONADAS COM O TRABALHO APRESENTADO	82
4.1 ESTUDO DA CORROSÃO POR CO ₂	82
4.2 ESTUDO DA CORROSÃO-EROSÃO POR CO ₂	93

5.0 MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE.....	95
5.1 VARIÁVEIS	95
5.2 ELETRODOS	95
5.3 ELETRÓLITO	98
5.4 AS TÉCNICAS DE ANÁLISE	100
6.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
6.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
CONCLUSÃO.....	128
SUGESTÕES.....	129
REFERÊNCIAS.....	130
BIBLIOGRAFIAS RECOMENDADAS	134

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Atualmente, as atividades relacionadas à busca de novos poços de petróleo e gás e prospeções cada vez mais profundas geram condições de alta pressão e temperatura. Nestas condições, a corrosão continua a ser o maior obstáculo operacional para o sucesso na extração, produção de hidrocarbonetos e o seu controle e gerenciamento são necessários para a segurança das operações e na diminuição dos custos de produção (KERMANI, 2003).

As falhas de corrosão, as quais são na maioria relacionadas com a corrosão por dióxido de carbono (CO_2), são responsáveis por 25% dos incidentes relacionados com segurança, 8,5% no aumento do capital gasto, 5% da perda de produção e 11,5% no aumento dos gastos com a extração (KERMANI, 2003).

O aço baixo carbono é amplamente utilizado devido ao seu baixo custo, por ser encontrado em volumes que atendem a demanda da indústria e por atenderem os requisitos mecânicos, estruturais e de fabricação. Embora a tecnologia de aços baixo carbono esteja bem desenvolvida, e seja economicamente viável sua aplicação nas indústrias, eles possuem baixa performance em relação à corrosão generalizada e por CO_2 . Dadas as condições associadas à produção de petróleo e gás e ao transporte destes, a corrosão sempre será um risco em potencial, principalmente na presença de fase aquosa em contato com o aço (KERMANI, 2003).

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a avaliação da corrosão e da erosão-corrosão induzidos por CO_2 em função do tempo de exposição do metal ao meio corrosivo variando-se a velocidade do fluxo do fluido na superfície metálica, através do uso de eletrodo cilíndrico rotatório estabelecendo uma correlação entre laboratório e as condições reais encontradas no campo. As técnicas eletroquímicas utilizadas são o Potencial de Circuito Aberto, Voltametria e Espectometria de Impedância

Eletroquímica dando continuidade ao trabalho já desenvolvido sob o mesmo tema por Tedeschi (2005).

Esta linha de pesquisa trará, em longo prazo, subsídios necessários para a perfeita correlação dos testes realizados em laboratório com a corrosão encontrada nas indústrias de petróleo e gás, correlacionando, assim, a velocidade de rotação do eletrodo de trabalho com a velocidade superficial nas linhas de extração e produção.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho será apresentado da seguinte forma:

a) Apresentação da Fundamentação Teórica

Nesta seção serão abordados todos os embasamentos teóricos que fundamentam este trabalho, bem como definições de processos corrosivos, técnicas eletroquímicas empregadas neste estudo da corrosão, as equações que descrevem o sistema de eletrodo cilíndrico rotatório e os efeitos de fluxo.

b) Corrosão por CO₂

Nesta seção serão abordados os fatores que afetam a corrosão por CO₂, o mecanismo de corrosão, seus produtos e tipos.

c) Pesquisas relacionadas diretamente com o trabalho apresentado

Nesta seção serão abordados outros trabalhos que contribuem para o esclarecimento de alguns comportamentos observados durante desenvolvimento deste trabalho, em relação às variáveis estudadas tais como: tempo de imersão, fluxo e erosão.

d) Materiais e Métodos de Análise

Nesta seção serão abordados os procedimentos, materiais utilizados e os métodos eletroquímicos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

e) Resultados e Discussão

Nesta seção serão abordados os resultados encontrados bem como suas respectivas análises e resultados.

f) Conclusão

Nesta seção serão abordadas as proposições referentes às discussões mencionadas no capítulo anterior.

g) Sugestões

Nesta seção serão abordadas sugestões de forma que as próximas etapas a serem realizadas cheguem ao objetivo final, ou seja, que elas possam alcançar a correlação do comportamento corrosivo obtido em laboratório com eletrodo cilíndrico rotatório com o encontrado em situações reais de campo.

h) Referências

Nesta seção estão descritos os artigos e livros utilizados para pesquisa e desenvolvimento deste trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROCESSOS CORROSIVOS

Corrosão, de uma forma genérica, pode ser entendida como toda a forma de deterioração de qualquer material causado pela ação do meio, sendo ele metálico, cerâmico, plástico, etc. Em se tratando de materiais metálicos, temos a chamada corrosão metálica, ou seja, a transformação do metal ou liga metálica por sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição resultando em produtos de corrosão com liberação de energia. De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos (GENTIL, 1983).

a) mecanismo eletroquímico: onde ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito;

b) mecanismo químico: onde ocorrem reações químicas diretas entre o material metálico, ou não-metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

Durante um processo corrosivo, a interface eletrodo/eletrólito adquire estrutura conhecida como dupla camada elétrica, na qual alguns fatores - tais como: i) separação de cargas entre os elementos do metal e os íons da solução, ii) interação entre os íons da solução e moléculas de água, iii) adsorção de íons no eletrodo e iv) processos difusionais e migracionais de espécies iônicas - ocorrem de maneira particular e com importância fundamental no entendimento deste processo (MAREK, 1992).

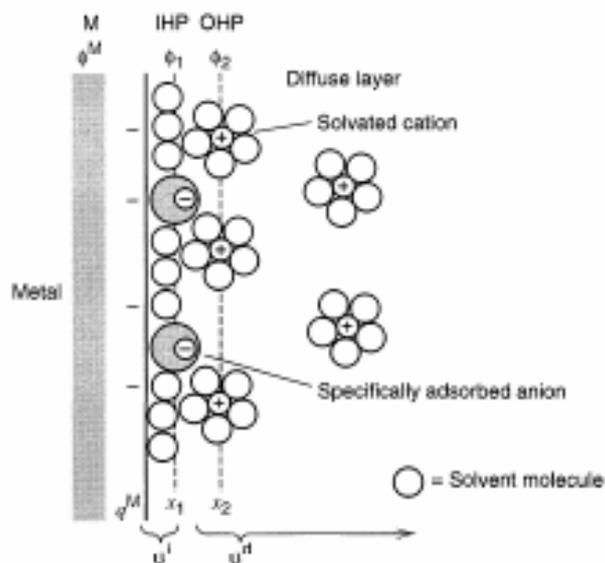


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA DUPLA CAMADA.

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, aparecendo uma pilha de corrosão.

2.1.1 Pilhas Eletroquímicas

Quando se liga dois eletrodos através de um circuito metálico externo obtém-se uma pilha eletroquímica. Estes sistemas permitem a transformação de energia química, liberada pelas reações de oxi-redução que ocorrem nos eletrodos, em energia elétrica; e de energia elétrica, fornecida por fonte de corrente elétrica, em energia química, provocando as reações de oxi-redução nos eletrodos. No primeiro caso, tem-se um processo espontâneo e no segundo um processo não espontâneo (GENTIL, 1983).

Os componentes de uma pilha eletroquímica segundo Gentil (1983), demonstrado na Figura 2, são:

- ânodo: eletrodo em que há oxidação (corrosão), formando íons metálicos positivos, que migram para o eletrólito;
- eletrólito: condutor (geralmente um líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do ânodo para o cátodo;
- cátodo: eletrodo onde ocorre a reação de redução, a partir dos íons positivos existentes na solução;

- circuito metálico: ligação metálica entre o ânodo e o cátodo por onde ocorre o transporte dos elétrons, no sentido ânodo-cátodo.

Para a extinção da corrosão é necessário remover um desses componentes visando à destruição da pilha. Pode-se retirar o cátodo, a ligação metálica e o eletrólito, porém o ânodo, sendo a própria estrutura metálica que se deseja proteger, não pode ser retirado (GENTIL, 1983).

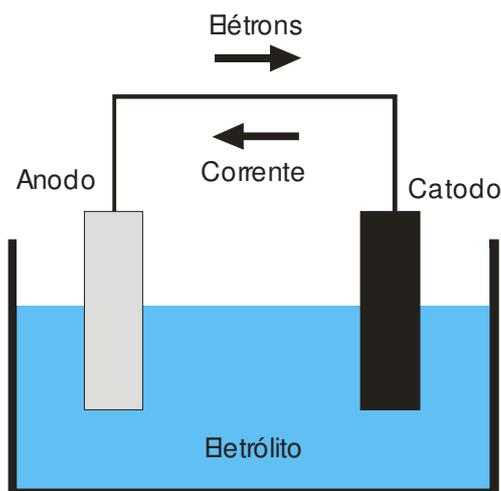


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DE PILHA ELETROQUÍMICA (GENTIL, 1983)

2.1.2 VELOCIDADE DE CORROSÃO

Em termos eletroquímicos, a velocidade de um processo corrosivo é expressa em termos da corrente de corrosão (TICIANELLI, 2005), podendo ser representada pela perda de massa do material metálico em função do tempo por unidade de área. Exprimindo essa velocidade em equivalente-grama por unidade de área anódica (S) por segundo, o seu valor será obtido pela equação 2 (GENTIL, 1983):

Equação 1

$$\frac{m}{EqSt} = \frac{I}{FS}$$

Sendo “m” a massa de metal oxidada em grama, “Eq” o equivalente eletroquímico em gramas, “S” a área anódica em cm², “I” a intensidade de

corrente em ampéres (A), "F" a constante de Faraday (96500 C) e "t" o tempo em segundos.

A velocidade de corrosão eletroquímica é diretamente proporcional à intensidade da corrente de corrosão que, por sua vez, depende do potencial da célula de corrosão e da resistividade dos circuitos metálico e eletrolítico (GENTIL, 1983).

Excepcionalmente possui valor constante, uma vez que diversos fatores interferem na velocidade de corrosão, como a formação de filmes protetores na superfície metálica. Os comportamentos possíveis de se encontrar estão representados na Figura 3. A curva "A" representa velocidade constante da corrosão eletroquímica, que ocorre quando a superfície metálica não varia, o produto de corrosão é inerte e a concentração do agente corrosivo é constante. Da mesma forma tem-se a curva "B", com um período de indução que está relacionado com o tempo gasto pelo agente corrosivo para destruir as películas protetoras previamente existentes. A curva "C" simula a velocidade inversamente proporcional à quantidade do produto de corrosão formado, que ocorre quando o produto de corrosão é insolúvel e adere à superfície metálica. Já a curva "D" representa o crescimento rápido da velocidade, quando os produtos de corrosão são solúveis e a área anódica do metal aumenta.

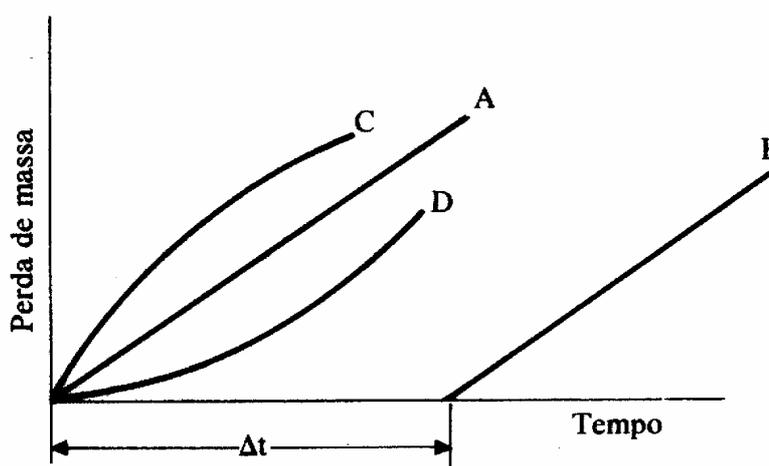


FIGURA 3 - DIVERSOS COMPORTAMENTOS DAS CURVAS DE CORROSÃO (GENTIL, 1983).

Quando a concentração do agente corrosivo é pequena, a curva catódica atinge o limite difusional e a velocidade de corrosão passa a ser controlada pelo transporte de reagentes aos centros de ataque do metal, sendo a corrente de

corrosão tanto menor quanto menor for a concentração. Se a condutividade do eletrólito é baixa, há um forte componente de polarização por queda ôhmica que também provoca uma diminuição no valor da corrente de corrosão (TICIANELLI, 2005).

Portanto, quanto menor for a corrente de troca da reação catódica ou anódica, menor será a magnitude da corrosão (TICIANELLI, 2005).

2.1.3 POLARIZAÇÃO

Todo metal imerso em uma solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações paralelas, possui um potencial E_{eq} dado pela equação de Nernst (GENTIL, 1983), é demonstrada a seguir:

Equação 2

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Rd]}$$

Onde: “ E_{eq} ” é o potencial de equilíbrio termodinâmico, em volts (V), “ E^0 ” é o potencial de eletrodo padrão, também em volts, “ R ” é a constante dos gases perfeitos, igual a 8,314 J/Kmol, “ T ” é a temperatura do meio, em K, “ n ” é o número de elétrons envolvidos na reação, “ F ” é a constante de Faraday (96500 C), “[Ox]” é a concentração de íon oxidados e “[Rd]” é a concentração de íons reduzidos.

Se uma corrente circular por este eletrodo, o potencial variará e o novo valor de potencial E' dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobre-potencial (GENTIL, 1983) e é descrita na Equação 4:

Equação 3

$$\eta = E' - E_{eq}$$

Onde: “ η ” é o sobre-potencial, em V, “ E' ” é o potencial do eletrodo fora do equilíbrio termodinâmico, em V, e “ E_{eq} ” é o potencial de equilíbrio termodinâmico, também em V.

Pode ocorrer que o potencial inicial seja diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, devido a reações e fenômenos que interferem no processo. Este é o caso mais comum em corrosão, sendo este valor conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial misto. O potencial de corrosão também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, sendo esta variação (ΔE) conhecida como polarização (GENTIL, 1983).

Quando dois metais diferentes são ligados e mergulhados em um eletrólito, estabelece-se uma diferença de potencial entre os eletrodos resultantes. Fechando-se o circuito externo, observa-se uma diminuição dessa diferença de potencial com o tempo. O potencial do ânodo se aproxima ao do cátodo e vice e versa. Tem-se o que se chama polarização dos eletrodos: polarização anódica no ânodo e polarização catódica no cátodo. As causas dessa variação podem ser as reações secundárias que conduzem à formação de películas protetoras ou reforço da película já existente, a destruição de películas existentes, fenômenos de adsorção de gases contidos na solução e o estabelecimento de um estado estacionário, que pode ser provocado pela saturação da solução nas vizinhanças do eletrodo ou pela diminuição da concentração de uma espécie iônica que se deposita ou se desprende do cátodo (GENTIL, 1983).

A relação entre a polarização de um metal e a densidade de corrente elétrica correspondente foi estabelecida por Tafel (lei de Tafel) (GENTIL, 1983). A expressão matemática desta lei é conhecida como equação de Tafel:

Equação 4

$$E' - E_{corr} = \Delta E = a + b \log i$$

Sendo: “E” o potencial do metal no eletrólito em uma determinada condição, em V, “ E_{corr} ” é o potencial de repouso do mesmo metal no mesmo eletrólito, em V, “ ΔE ” é a polarização, que pode ser anódica ou catódica, também em V, “a” e “b” são constantes obtidas experimentalmente, e “i” é a densidade de corrente elétrica, em mA/cm².

Quando as reações anódicas e catódicas acontecem em um metal, há polarização mútua. Usando a Figura 4 que relaciona o potencial (E) e a corrente (I), pode-se ter os resultados: quando I for zero, E_a e E_c representam os

potenciais reversíveis de equilíbrio das meias pilhas correspondentes. Com a polarização mútua dos eletrodos, os ânodos se tornam mais nobres e os cátodos se tornam mais ativos, tendo-se os valores E'_a e E'_c . O potencial da pilha é igual à corrente I' que flui no circuito, multiplicada pela resistência R , resistência total do circuito de corrosão (dos condutores metálicos e eletrolíticos e das películas). Tem-se então, segundo Gentil (1983), a equação:

Equação 5
$$(E'_c - E'_a) = I' R$$

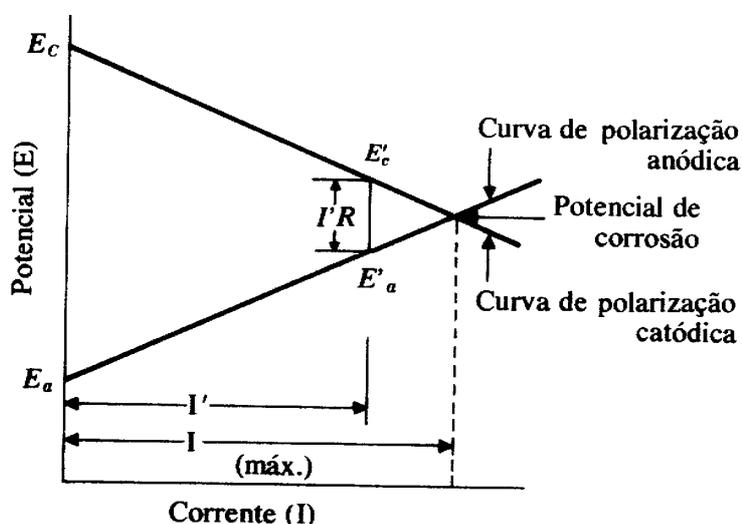


FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA E CATÓDICA (GENTIL, 1983)

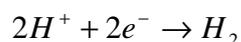
Se o ânodo e o cátodo estiverem em curto-circuito e o eletrólito for de alta condutividade, R é muito pequeno e então a corrente de corrosão será máxima. O potencial decresce para um mínimo e é chamado de potencial de corrosão: ponto de intersecção das duas curvas de polarização (GENTIL, 1983).

Conforme a polarização das reações dos eletrodos se processa, a velocidade de corrosão é limitada, sendo evidente que quanto mais polarizada se tornar uma reação do eletrodo, menor é a velocidade de corrosão resultante. Portanto, quanto maior a polarização, menor é a sua ação prejudicial na corrosão (GENTIL, 1983).

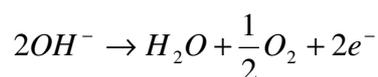
Os diferentes tipos de polarização segundo Gentil (1983):

a) Polarização por concentração: é causada pela variação da concentração que ocorre sob condições de irreversibilidade, entre o volume do eletrólito que está em contato com o eletrodo e o resto do eletrólito. Quando é fornecida corrente elétrica a uma pilha, íons positivos são reduzidos na superfície do cátodo e quanto maior for o valor da corrente, maior será a taxa de redução do cátion. À medida que o cátion se reduz, a concentração do eletrólito nas vizinhanças do cátodo decresce, a não ser que o número de íons reduzidos seja repostos por migração, difusão iônica, agitação mecânica ou convecção. Nas pilhas eletroquímicas usuais, os efeitos da migração, difusão ou convecção são incapazes de repor todos os cátions que se reduzem ou se descarregam. Deste modo, durante a passagem da corrente elétrica, existe sempre um gradiente, no tempo, entre a concentração (atividade) inicial e a concentração existente. Como conclusão, tem-se que a polarização por concentração no ânodo polariza em direção catódica e no cátodo, em direção anódica. Assim, para um dado potencial de um metal, a velocidade do processo é determinada pela velocidade com que os íons ou outras substâncias envolvidas na reação se difundem, migram ou são transportados por outros meios, como agitação ou convecção, visando homogeneizar a solução.

b) Polarização por ativação: é causada por uma lenta reação do eletrodo. Para que uma reação homogênea se realize com velocidade apreciável, ela requer uma energia de ativação. Esse tipo de polarização ocorre freqüentemente em eletrodos que envolvem a redução do H^+ :



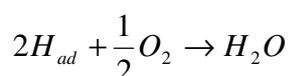
A polarização ocorre também em casos em que se tenha o desprendimento de oxigênio no ânodo:



Em alguns casos, como o do zinco, mesmo o metal sendo anódico ao hidrogênio, ele dissolve-se lentamente em ácidos não-oxidáveis. Isso porque há a formação inicial de átomos de hidrogênio que ficam adsorvidos firmemente ao

eletrodo metálico, impedindo contato com a solução e funcionando como uma espécie de barreira química e elétrica. Essa reação é relativamente rápida se comparada à reação mais lenta de combinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos para formar moléculas de hidrogênio gasoso. A reação prossegue somente quando o hidrogênio adsorvido é movido.

O aumento da velocidade do ataque ao metal pode ser feito retirando-se o hidrogênio por um ataque químico, como, por exemplo, o oxigênio, que age como despolarizante, de acordo com a reação:



Dessa forma, verifica-se que a velocidade de corrosão é maior em meio aquoso aerado.

No caso geral de polarização por ativação, a sobre-tensão é a diferença entre o potencial observado para liberar uma substância e o potencial no qual esta é liberada num eletrodo de platina. Esta sobre-tensão depende de vários fatores, como a natureza do eletrodo e a densidade de corrente.

c) Polarização ôhmica: a sobre-tensão ôhmica resulta em uma queda de iR na superfície do eletrodo, onde i é a densidade de corrente e R , a resistência. Esta queda pode ser causada pela formação e deposição de produtos sólidos ou películas na superfície metálica. O produto iR declina simultaneamente com a retirada da corrente.

A grandeza da corrente produzida por uma pilha galvânica é limitada pela resistência do eletrólito e a polarização dos eletrodos. Verifica-se que a ação da polarização influencia a velocidade de corrosão da seguinte forma (GENTIL, 1983):

a) a polarização ocorre predominantemente nas áreas anódicas – a reação de corrosão é controlada anodicamente;

b) a polarização ocorre predominantemente nas áreas catódicas – a reação de corrosão é controlada catodicamente;

c) quando a resistência do eletrólito é tão elevada que a corrente resultante não é suficiente para polarizar, apreciavelmente, as áreas anódicas e catódicas – o controle se dá pela resistência;

d) a polarização ocorre, em extensão apreciável, tanto no ânodo quando no cátodo, tendo-se, então, um controle misto.

2.1.4 TIPOS DE CORROSÃO

A caracterização da forma de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. Os principais tipos de corrosão são (GENTIL, 1983):

a) Uniforme: a corrosão ocorre em toda a extensão da superfície, ocorrendo a perda uniforme de espessura.

b) Por placas: a corrosão localiza-se em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações.

c) Alveolar: a corrosão ocorre na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.

d) Puntiforme: a corrosão ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro.

A formação de pites requer que os filmes protetores possuam defeitos localizados. Estes defeitos podem ocorrer devido a não uniformidade de crescimento do filme e/ou a destruição localizada por ataque hidro-mecânico (elevada tensão de cisalhamento, erosão ou cavitação), pela superfície arranhada, ou por tensão mecânica. O dano causado pela corrosão pode ser mais profundo nos pontos onde os defeitos existem, enquanto que as áreas adjacentes a estes pontos sofrem somente pequena perda de massa. O resultado deste processo é a formação de pites ou estruturas tipo mesa. Em muitos casos, as taxas de penetração são muito maiores do que as de corrosão uniforme, caso não existisse o filme de produto de corrosão (SHADLEY, 1986).

e) Intergranular: a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde as suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante.

f) Intragranular: a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor sollicitação mecânica, tendo-se também a corrosão sob tensão fraturante.

g) Filiforme: a corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas ou com metais, ocasionando o deslocamento do revestimento.

h) Esfoliação: a corrosão se processa em diferentes camadas e o produto de corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados, separa as camadas ocasionando o inchamento do material metálico.

i) Acelerada por fluxo: é definida como o aumento da corrosão devido ao aumento da intensidade da turbulência e da transferência de massa como resultado do fluxo de um fluido sobre a superfície (EFIRD, 1993).

Na corrosão induzida por CO₂, objeto de estudo deste trabalho, ocorre primeiramente a corrosão generalizada e também três variantes de corrosão localizada, descritas como pitting, ataque tipo mesa e corrosão induzida por fluxo localizado (KERMANI, 2003; SHADLEY, 1996). No estudo da corrosão por CO₂, uma distinção clara pode ser feita entre a corrosão pura por CO₂ e a interação combinada da erosão com a corrosão por CO₂.

Pitting

A corrosão tipo pitting ocorre em baixas velocidades de fluxo e em temperaturas de ponto de orvalho em poços de produção de gás. No campo, somente pites ocasionais têm sido observados em regiões adjacentes às inclusões não metálicas ou relacionados ao ataque tipo mesa. A susceptibilidade ao pitting aumenta com a temperatura e com a pressão parcial de CO₂. Schmitt (KERMANI, 2003) reportou que todas as ligas de interesse técnico podem sofrer corrosão por pitting em meios com CO₂. Ele também mostrou que adições de

chumbo inibem a corrosão localizada através da deposição nos locais anódicos. Por outro lado, Videm (1993) concluiu que o pitting do aço carbono em meios com CO_2 é quase independente da presença de cloretos.

Ataque tipo mesa

O ataque tipo mesa é um tipo de corrosão localizada e ocorre em condições de fluxo baixo a médio, onde o filme de carbonato de ferro protetor é formado, mas é instável ao regime de operação. Ele se manifesta como degraus de fundo liso e bordas afiadas (KERMANI, 2003).

Crolet et al. (1998) propuseram que a formação de um par galvânico micro-estruturalmente formado entre o aço (fase ferrita) e a camada de cementita (Fe_3C) é uma possível causadora do ataque tipo mesa em meios ausentes de enxofre. De acordo com este mesmo autor, este tipo de corrosão foi observado em poços de petróleo maduros ou em poços novos de gás sob altas pressões de gases ácidos. Mesmo na presença de altas taxas de fluxo do fluido, suas características são totalmente diferentes das falhas de erosão. O ataque tipo mesa pareceu ser pouco sensível à velocidade da água na tubulação, mas extremamente dependente da composição do fluido.

A iniciação do ataque tipo mesa às reações competitivas de formação de filme entre o carbonato de ferro (FeCO_3) e a magnetita (Fe_3O_4). Entretanto, nas condições atuais de campo, Fe_3O_4 não tem sido detectado. A co-deposição dos dois compostos poderia iniciar a corrosão tipo mesa pelo distúrbio na formação do filme protetor. Eles concluíram que a iniciação do mecanismo está fortemente relacionada com a formação de um filme de FeCO_3 pouco protetor ou com a destruição localizada do filme protetor (KERMANI, 2003).

Videm (2000) mostrou que o ataque tipo mesa induzido pelo fluxo poderia ocorrer em água saturada com FeCO_3 sob condições de fluxo turbulento onde a formação de filme é prevenida localmente. Em um trabalho similar, Dugstad (2000) demonstrou que a iniciação do ataque tipo mesa é resultado de uma instabilidade do filme de FeCO_3 . Entretanto, a instabilidade química do filme tem uma maior influência na formação do ataque tipo mesa do que o efeito mecânico da dinâmica do fluxo. Dugstad (KERMANI, 2003) então verificou a relação entre a quantidade de Fe^{2+} no meio e a iniciação do ataque tipo mesa para ambientes

sem enxofre. De acordo com seus estudos, quando o ataque tipo mesa é iniciado, uma célula galvânica é provavelmente estabelecida, onde a superfície recoberta com o filme é a região catódica e as áreas atacadas são anódicas. Traços de concentração de Cr, quando adicionados no aço carbono, reduzem o ataque tipo mesa.

Corrosão localizada induzida pelo fluxo

Este tipo de corrosão inicia-se com pites e/ou ataque tipo mesa acima de fluxos críticos. Ele se propaga pela turbulência local criada pelo pite, por degraus no ataque tipo mesa ou pela geometria das instalações. As condições de fluxo podem impedir a re-formação de uma camada protetora no metal exposto. A corrosão localizada induzida pelo fluxo é principalmente observada em experimentos de laboratório na ausência completa de controle da composição química do fluido (KERMANI, 2003).

2.1.5 EROSÃO-CORROSÃO

Enquanto que a corrosão eletroquímica é considerada um desgaste onde ocorrem interações químicas e elétricas, a erosão é um fenômeno puramente mecânico de remoção ou destruição do metal. Já o processo de erosão-corrosão é definido como o aumento da corrosão devido ao choque de partículas contidas em um fluido (partículas sólidas em um líquido, gotas de líquido em um gás, partículas sólidas em um gás) em uma superfície sólida, como resultado do fluxo do fluido sobre a superfície (EFIRD, 1993; GENTIL, 1983). Portanto, é resultado da ação combinada da erosão mecânica com a corrosão, podendo ser considerado como corrosão acelerada por erosão mecânica do filme de corrosão protetor, sendo mais severo em meios bi ou multi-fásicos (SHADLEY, 1996).

A perda de massa resultante normalmente é bem superior à soma das perdas obtidas pela erosão e corrosão puras. Esta diferença é considerada como efeito de sinergia dos dois processos (CALANDRA, 1974; GUO, 2005).

A velocidade tem uma influência muito grande nos processos de erosão-corrosão, uma vez que o aumento da velocidade geralmente resulta em um

ataque mais acentuado. Abaixo encontra-se a correlação típica destas variáveis para o aço carbono (GENTIL, 1983).

TABELA 1 - TAXAS DE CORROSÃO TÍPICAS PARA AÇO CARBONO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE FLUXO DO FLUIDO.[3]

Velocidade de fluxo (cm/s)	30,48	122	823
Taxa de corrosão (mg/dm ² *dia)	34	72	254

O processo de erosão-corrosão pode levar facilmente ao aparecimento de pequenas regiões anódicas em contato com grandes extensões catódicas, levando à rápida falha do material. Ele se manifesta em forma de sulcos, crateras, ondulações, furos arredondados e em um sentido direcional de ataque (GENTIL, 1993).

Na produção de óleo e gás é comum se encontrar areia nas correntes de produção e quando a velocidade do fluxo é suficientemente alta, esta areia pode erodir as tubulações, válvulas e outros equipamentos da planta (SHADLEY, 1996). O processo erosão-corrosão ocorre mais intensamente em estrangulamentos ou em desvios de fluxos, como cotovelos, curvas e ejetores de vapor (GENTIL, 1983).

Os métodos mais usuais para combater a erosão-corrosão são:

- a) emprego de materiais mais resistentes;
- b) alteração de projeto, visando modificações no formato ou geometria dos equipamentos;
- c) acréscimo de diâmetro de uma tubulação de modo a diminuir a velocidade do fluido, assegurando-lhe fluxo laminar;
- d) direção das tubulações de entrada para o centro de tanques, ao invés de colocá-las próximas às paredes laterais;
- e) modificações no meio corrosivo: deaeração e emprego de inibidores;
- f) revestimentos;
- g) proteção catódica; entre outros.

2.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE PROCESSOS CORROSIVOS

2.2.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2003).

Em muitas aplicações existe o interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, sendo conveniente fazer um registro contínuo da variação do potencial. Este procedimento é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais do ensaio. A maioria dos metais, principalmente os que se passivam, apresenta uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Esta etapa, em geral, é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão, como pode ser observado na Figura 5. No início, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um tempo, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva (WOLYNEC, 2003).

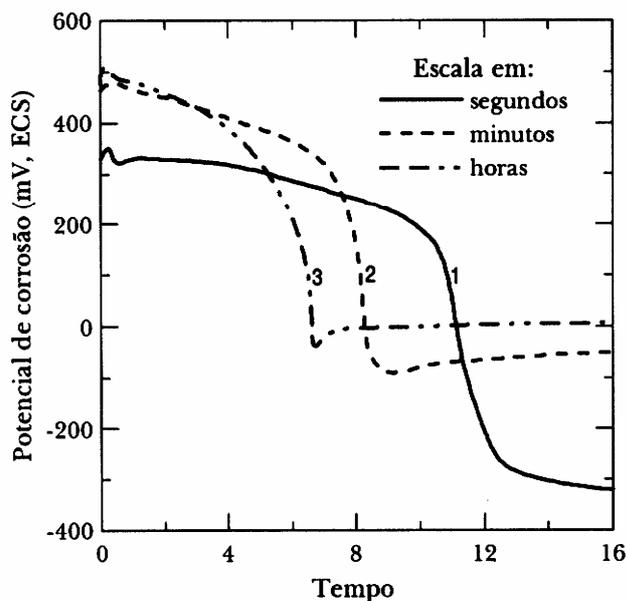


FIGURA 5 - VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO, EM FUNÇÃO DO TEMPO, DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304, EM SOLUÇÃO DE 5 % HNO₃ (WOLYNEC, 2003).

Em alguns meios pode-se formar na superfície do metal uma película passiva ou pseudo-passiva pelo mecanismo de precipitação. A formação dessa película, apesar de ocorrer quase instantaneamente, inicia-se somente após um tempo após imersão, ou seja, após o tempo de incubação. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente, como se pode constatar na Figura 6 (WOLYNEC, 2003).

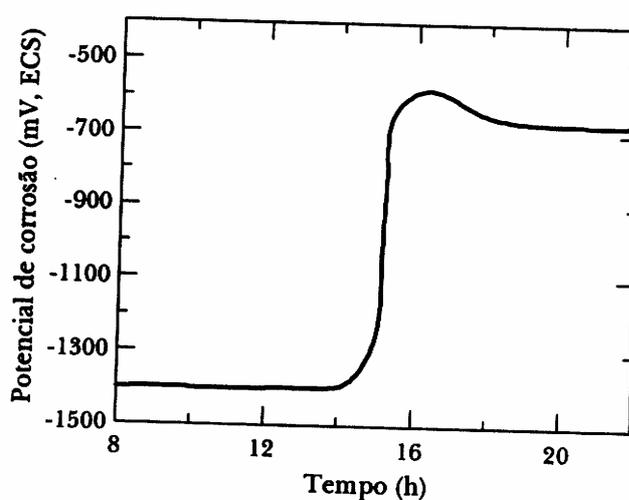


FIGURA 6 - VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO DO ZINCO, EM FUNÇÃO DO TEMPO, EM SOLUÇÃO SATURADA DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (WOLYNEC, 2003)

Nos casos em que o metal não sofre corrosão, o potencial medido pela técnica é o próprio potencial de equilíbrio do metal (WOLYNEC, 2003).

2.2.2 POLARIZAÇÃO

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse prático e teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão é preciso utilizar fontes externas de potencial, como um potenciostato. Através deste é possível impor ao eletrodo o potencial desejado em relação ao eletrodo de referência, em meios com condutividade moderada a alta, e medir a corrente de polarização, além de registrá-la em função do potencial. Obtêm-se, assim, as curvas de polarização experimentais. A curva de polarização representa o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo (GENTIL, 1993; MANFELD, 1994; WOLYNEC, 2003).

O método 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) e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial, sendo também conhecido como voltametria cíclica. Na prática, utilizam-se velocidades de varredura que variam desde 10 mV/s até 1 kV/s, sendo mais comum trabalhar entre 20 e 200 mV/s (TICIANELLI, 2005; WOLYNEC, 2003).

O formato típico do voltamograma cíclico teórico (i versus ΔE) está representado na Figura 7. O pico de corrente catódico pode ser associado à corrente resultante da redução da espécie O para a espécie R, enquanto que o pico da varredura reversa refere-se à oxidação do R. Segundo Nicholson e Shain (TICIANELLI, 2005), os seguintes critérios de diagnóstico podem ser aplicados para caracterizar um processo reversível:

- $E_{\text{pico,a}} - E_{\text{pico,c}} = 0,059 \text{ V}$.
- $i_{\text{pico,a}}/i_{\text{pico,c}} = 1$.
- $E_{\text{pico,a}}$, $E_{\text{pico,c}}$ independem da velocidade de varredura.
- $E_{\text{pico,a}}$, $E_{\text{pico,c}}$ independem da concentração inicial do agente redutor (O).

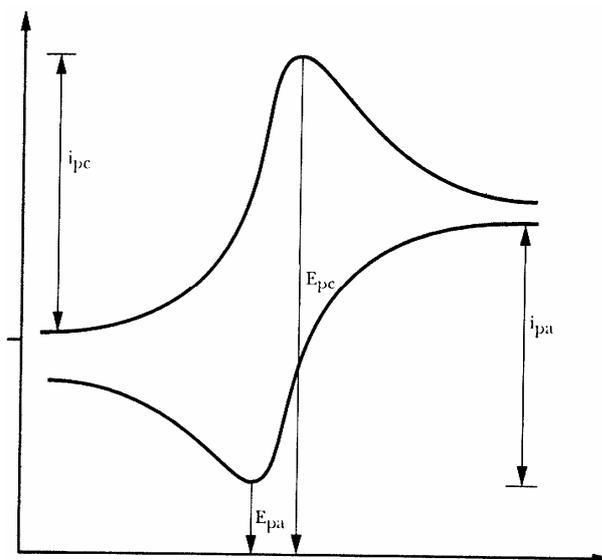


FIGURA 7 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO, CONFORME PREVISTO ATRAVÉS DA TEORIA DE NICHOLSON E SHAIN. PARÂMETROS TÍPICOS: $E_{pico,C}$ = POTENCIAL DE PICO CATÓDICO; $E_{pico,A}$ = POTENCIAL DE PICO ANÓDICO; $i_{pico,C}$ = CORRENTE DE PICO CATÓDICO; $i_{pico,A}$ = CORRENTE DE PICO ANÓDICO. CONVERSÃO: CATÓDICO POSITIVO (TICIANELLI, 2005)

A 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 pitting (E_{pit}) e potencial de proteção (E_{prot}), conforme descrito por Manfred (1994). A passivação, a qual corresponde a um aumento na polarização anódica devido ao quase recobrimento das áreas anódicas pelo filme de óxido, leva à diminuição da corrente de corrosão para valores extremamente pequenos (MANFELD, 1994).

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 (MANFELD, 1994).

A redução catódica inicia-se por um processo ativacional, onde a sua velocidade ainda não atingiu as condições de corrente limite da redução de um determinado elemento e termina sob um controle por transporte de massa, quando a corrente necessária para o deslocamento de 100 mV (I_p), apresenta valores próximo da corrente limite. Portanto o sobrepotencial envolvido na reação

catódica pode ser representado pela soma do sobrepotencial ativacional (η_a) e do sobrepotencial da transferência de massa (η_m).

Quando a cinética da reação catódica está sob controle por transferência de massa, isto é, a velocidade da reação catódica já atingiu as condições de corrente limite da redução do oxigênio, a corrente de corrosão (I_{corr}) pode ser determinada. Neste caso é necessário a prévia determinação da corrente limite (I_{lim}).

Para a determinação da corrente de proteção, I_p , é necessário fazer as considerações a seguir:

- a) A I_p é dada pela diferença entre as reações anódicas e catódicas.
- a) Como a corrente limite é praticamente constante e similar a corrente de corrosão, a relação entre a I_p e o deslocamento de potenciais (η_a) é definido pela reação anódica. Para a determinação da I_{lim} deve-se assumir um valor para a inclinação de Tafel da reação anódica (β_a). No caso do ferro, seu valor é igual a 40mV/dec.
- b) A densidade de corrente de troca da reação anódica é muito menor que a densidade de corrente de corrosão (aproximadamente $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e a contribuição da cinética sob controle ativacional, na reação anódica durante a polarização catódica, tem uma contribuição bastante acentuada (o deslocamento de 100 mV é facilmente obtido com pequena I_p).
- a) De posse da I_{lim} , determina-se o η_m e o sobrepotencial da reação catódica sob controle ativacional η_a que é obtido pela diferença dos 100 mV de decaimento com o η_m .

Portanto, utilizando 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 (TICIANELLI, 2009).

2.2.3 CURVA DE TAFEL

Para um sistema genérico de corrosão, cuja curva de polarização experimental é semelhante à da Figura 7, a representação num gráfico de E versus $\log|i|$ das curvas de polarização das reações anódica e catódica leva à curva exemplificada pela Figura 8.

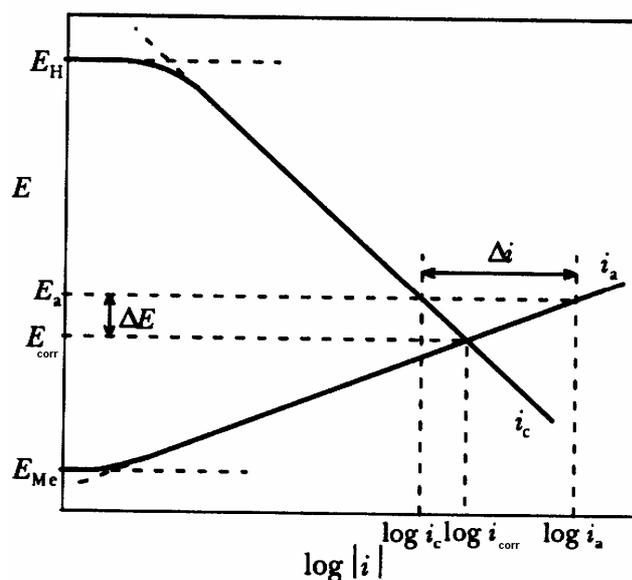


FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CORROSÃO DE UM METAL (ME) CUJAS REAÇÕES SÃO CONTROLADAS PELA POLARIZAÇÃO DE ATIVAÇÃO NA REGIÃO DE TAFEL. E_{corr} = POTENCIAL DE CORROSÃO; i_{corr} = DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO; E_{Me} = POTENCIAL DE EQUILÍBRIO DO ELETRODO ME/ME $^{2+}$; E_H = POTENCIAL DE EQUILÍBRIO DO ELETRODO H $^{+}$ /H $_2$ (WOLYNEC, 2003)

Assim, podem ser medidos experimentalmente o valor do potencial de corrosão (E_{corr}) e, para um dado valor E diferente de E_{corr} , o valor da corrente (Δi), que é a diferença entre a densidade de corrente anódica i_a e a densidade de corrente catódica i_c , conforme Equação 6 (WOLYNEC, 2003):

Equação 6

$$\Delta i = i_a - |i_c|$$

Sendo “ i_a ” a densidade de corrente anódica, em mA/cm², e “ i_c ” a densidade de corrente catódica, também em mA/cm².

Se β_a e β_c forem as inclinações de Tafel das retas de polarização das reações anódica e catódica, respectivamente, e se $\Delta E = E' - E_{corr}$, tem-se (WOLYNEC, 2003):

Equação 7

$$\Delta E = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{corr}}$$

$$\Delta E = -\beta_c \log \frac{i_{corr}}{|i_c|} = \beta_c \log \frac{|i_c|}{i_{corr}}$$

Isolando i_a e $|i_c|$ e substituindo na Equação 6, tem-se a equação de Wagner-Traud (WOLYNEC, 2003):

Equação 8

$$\Delta i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta_c}\right) \right]$$

Esta equação é válida somente quando as porções que definem E_{corr} e i_{corr} no diagrama E versus $\log|i|$ são retas. Assim, ela não se aplica aos casos em que E_{corr} fica muito próximo de um dos potenciais de equilíbrio E_{Me} ou E_H , em geral a menos de 30 mV desses potenciais, pois, neste intervalo, a equação de Tafel não é válida. O conhecimento de β_a e β_c permite que a equação de Wagner-Traud seja utilizada na determinação da taxa de corrosão i_{corr} a partir de um par de valores ΔE e Δi ou, com maior precisão, por regressão linear entre Δi e $[\exp(2,303\Delta E/\beta_a) - \exp(2,303\Delta E/\beta_c)]$, a partir de um conjunto de valores ΔE e Δi (WOLYNEC, 2003).

A equação de Wagner-Traud duas exponenciais cujas variações de valor com ΔE ocorrem em sentidos opostos. Assim, para valores de $|\Delta E| \geq 30$ mV, uma das exponenciais se torna desprezível com relação à outra, resultando em (WOLYNEC, 2003):

Equação 9

$$\Delta E_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{corr}}$$

$$\Delta E_b = \beta_c \log \frac{|i_c|}{i_{corr}}$$

A forma de Tafel pode ser satisfatória sempre que a reação oposta contribui com menos de 1% da corrente em estudo e conseqüentemente o sobrepotencial deve ser maior que 118 mV. Nestas condições é perfeitamente possível a obtenção das constantes de Tafel e é sempre preferível garantir pelo menos uma década de linearidade para o trecho eleito na obtenção da reta.

A representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de E versus $\log|i|$ conduz ao gráfico da Figura 9. Verifica-se que neste gráfico a extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão E_{corr} determina o valor da taxa de corrosão i_{corr} . Esta é a base do método de extrapolação da reta de Tafel. Uma das vantagens deste método é que, além da taxa de corrosão, ele permite determinar, a partir das retas de Tafel, os parâmetros β_a e β_c . Assim, se a inclinação da reta anódica for θ e da catódica γ , então $\beta_a = \text{tg } \theta$ e $\beta_c = \text{tg } \gamma$ (MANFELD, 1994)

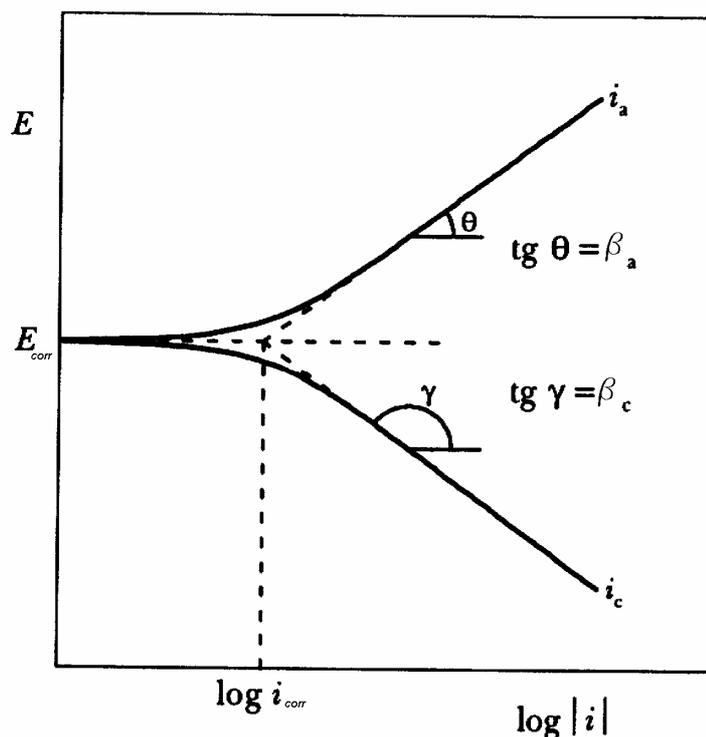


FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO DE WAGNER-TRAUD NUM GRÁFICO DE E VERSUS LOG|i| (WOLYNEC, 2003)

Uma condição essencial para que esse método possa ser utilizado é a de que o conjunto de valores experimentais de ΔE e Δi , quando plotado num gráfico de E versus $\log|i|$, determine pelo menos uma reta bem definida, o que nem sempre ocorre. Ele tem sido utilizado com sucesso na determinação da taxa de corrosão de ferro comercialmente puro em diferentes meios ácidos. Contudo, o seu emprego para medir a taxa de corrosão de aços-carbono, que apresentam nesses meios uma taxa de corrosão maior, tem sido limitado, pois não se consegue obter trechos lineares bem definidos nas curvas de polarização, segundo Wolyneec (2003).

A ausência de um trecho linear bem definido na curva de polarização pode ser atribuída a: adsorção específica, polarização por concentração e queda ôhmica. Quando ocorre uma das duas primeiras causas, pouco pode ser feito para viabilizar o emprego do método. Se a causa, no entanto, for a queda ôhmica, o problema pode ser contornado através de técnicas experimentais existentes para a compensação dessa queda ou, então, através de procedimento de cálculo utilizando as técnicas de regressão linear (WOLYNEC, 2003).

Vale ressaltar que os valores de $|\Delta E|$, no método de extrapolação da reta de Tafel, chegam a ultrapassar 200 mV (WOLYNEC, 2003).

Considerando um caso de investigação experimental feita a 25 °C, para recobrimento por hidrogênio adsorvido, nota-se que os coeficientes de Tafel resultam em 40 mV/década para grau de recobrimento pequeno, e 120 mV/década para elevado grau de recobrimento, assumindo $C_s = 1/2$. Assim, se para um determinado estudo experimental, um ou outro valor for encontrado, tal fato poderá servir de diagnóstico para uma proposição mecanística e cinética para a reação. Entretanto, o valor correto do coeficiente de Tafel é uma condição necessária, porém não suficiente para diagnosticar um mecanismo ou uma situação cinética. Poderão existir uma ou várias outras possibilidades que levam ao mesmo valor do coeficiente angular (WOLYNEC, 2003).

Nesta análise deve-se considerar a reação de redução do oxigênio. Um trabalho que objetivou a determinação do comportamento da reação de hidrogênio em um sistema de cobre/ácido sulfúrico 0,4M, em condições desoxigenadas, verificou-se a existência da reação de redução do oxigênio, mesmo quando a quantidade de oxigênio dissolvido é muito pequena (traços ou 0,2 ppm). Naquele experimento foi verificado que a inclinação tipo Tafel para a região de controle ativacional era de 150 mV/década e a corrente limite era de 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

2.2.4 RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR

Stern e Geary (1957) determinaram uma equação mais simples para a taxa de corrosão, derivando a Equação 8 em relação a ΔE , no potencial de corrosão:

Equação 10

$$i_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|)} \frac{1}{R_p}$$

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

Esta equação é conhecida como equação de Stern-Geary e R_p é designado como resistência de polarização. R_p é o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental traçada no gráfico E versus i (WOLYNEC, 2003).

A Equação 10 pode ser escrita de uma forma simplificada (ASTM, 1997; WOLYNEC, 2003):

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|)}$$

Equação 11

Onde: " i_{corr} " é a densidade de corrente de corrosão, em A/cm², " β_a " é a inclinação anódica de Tafel e " β_c " é a inclinação catódica de Tafel, ambas em V/década, e " R_p " é a resistência à polarização, em ohm/cm².

A equação de Stern-Geary é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel (β_a e β_c) e, para o cálculo da taxa de corrosão, i_{corr} , é necessário o valor de R_p (WOLYNEC, 2003).

A taxa de corrosão (TC) em mm/ano pode ser determinada a partir da Equação 12, onde Eq é o equivalente eletroquímico da espécie corroída, em gramas, e ρ é a densidade do material corroído, em g/cm³ (ASTM, 1997).

$$TC = 3,27 * 10^{-3} \frac{i_{corr} Eq}{\rho}$$

Equação 12

Sendo: "TC" a taxa de corrosão em mm/ano, " i_{corr} " a densidade de corrente de corrosão, em μ A/cm², "Eq" o equivalente eletroquímico, em g, e " ρ " a densidade do metal, em g/cm³.

A grande vantagem deste método com relação à extrapolação da reta de Tafel é a de que não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Valores de $|\Delta E|$ de até 50 mV, ou mesmo menores, são suficientes. Dessa forma, o sistema ensaiado sofre menor perturbação, visto que as correntes

envolvidas são bem menores e os problemas de queda ôhmica são menos acentuados (WOLYNEC, 2003).

O conhecimento das constantes β_a e β_c para a determinação exata da taxa de corrosão pelo método da polarização linear é essencial. Porém, na maioria dos casos, essas constantes não são conhecidas e este fato constitui uma das limitações do método. Tem sido sugerido que, sem o conhecimento das constantes de Tafel, o método pode ser usado para estimar a taxa de corrosão dentro de uma faixa de precisão. A faixa de valores de β é limitada, variando, em geral, entre 0,03 e 0,18 V. Na realidade, valores de 0,03 V são raros como também os valores de 0,18 V. É possível afirmar que, para a maioria das reações, os valores de β ficam entre 0,06 e 0,12 V. Assim, os valores extremos de B para $\beta_a = |\beta_c| = 0,06$ e $\beta_a = |\beta_c| = 0,12$ seriam 0,013 e 0,026, respectivamente. Se for assumido para B o valor médio desses valores, isto é, 0,0195, então o erro cometido no cálculo da taxa de corrosão seria no máximo 35 % (WOLYNEC, 2003). **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Essas considerações foram feitas para sistemas controlados por polarização por ativação. Porém, muitos sistemas são controlados pela corrente de difusão catódica limite e, neste caso, $|\beta_c|$ tende para infinito. Assim, num sistema em que $|\beta_c|$ é infinito e β_a varia entre 0,06 e 0,12 V, os valores extremos de B são 0,026 e 0,052. Tomando para B o valor médio desses valores (0,039), o erro cometido será também de no máximo 35 % (WOLYNEC, 2003).

2.2.5 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA MONITORAMENTO DA CORROSÃO INDUZIDA 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 (RE) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (DURNIE, 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, 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, 2002).

As medidas das taxas instantâneas de corrosão são normalmente obtidas através de medidas eletroquímicas como RPL, RE e EIE. 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 RPL e RE, 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, 2002).

As desvantagens das técnicas eletroquímicas citadas acima podem ser superadas com o uso de uma técnica baseada na medida de correntes harmônicas. A principal vantagem da análise harmônica (AH) é que a medida da taxa de corrosão não emprega os valores das inclinações de Tafel, e as medidas podem ser obtidas em tempos menores aos dos métodos convencionais (RPL, RE, EIE) (DURNIE, 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 $\text{pH} > 6,5$. Este raciocínio leva a conclusão de que os eletrodos praticamente nunca estão no seu estado totalmente ativos, mas em estado pré-passivo, com espécies absorvidas na sua superfície. Ainda para análises de voltametria, a concentração de NaHCO_3 , a agitação e a rugosidade da superfície aumentam a densidade de corrente anódica (VIDEM, 1993).

Videm (2000) relatou 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.

2.2.6 ESPECTOMETRIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Espectometria de Impedância Eletroquímica (EIE) também conhecida como Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) tem sido muito utilizada como um instrumento eficaz para o estudo e compreensão da corrosão de metais, constituindo-se, atualmente, em uma das ferramentas mais empregadas pelos pesquisadores para a investigação do comportamento de interfaces eletroquímicas. Esta técnica baseia-se na aplicação de uma onda perturbadora, em potencial ou em corrente, de pequena amplitude e com frequências variadas sobre um eletrodo em estado estacionário, permitindo assim o cálculo da impedância como a razão entre a perturbação e a resposta do sistema submetido a esta perturbação. Este método é amplamente utilizado em caracterizações de sistemas eletroquímicos, determinação da contribuição de processos individuais no eletrodo ou eletrólito, investigação da dinâmica de cargas acumuladas ou móveis nas regiões de interface, estudos de propriedades intrínsecas ou estímulos externos que influenciem na condutividade de um sistema, entre outras aplicações (EG&G).

Grandezas como resistência e impedância podem ser consideradas como uma oposição ao fluxo de elétrons. Em um circuito de corrente contínua, apenas a resistência produz este efeito, já em circuitos de corrente alternada, existe a

presença de outros dois elementos, a capacitância e a indutância. A impedância de um circuito é a combinação de todos estes elementos (resistência, capacitância e indutância). A oposição ao fluxo de elétrons causado pela capacitância e indutância é denominada de reactância, simbolizada por X em medida em ohms (Ω).

Por se tratar de um método eletroquímico de extrema sensibilidade, a impedância eletroquímica deve atender três critérios de confiabilidade. 1) A linearidade, que é a manutenção da linearidade da resposta com o tempo de processo eletroquímico em estudo, ou seja, o sistema não pode sofrer nenhum tipo de perturbação externa que não esteja envolvida no método como vibrações, oscilações de tensão, etc; 2) A causalidade, isto é, uma única resposta à perturbação de um sistema deve necessariamente corresponder a um único estímulo imposto a este mesmo sistema; 3) Estabilidade. O sistema deve permanecer estável com o tempo, ou seja, suas características físico-químicas não podem variar durante o procedimento de coleta de dados.

As representações gráficas de uma impedância eletroquímica são demonstradas a partir do diagrama de Nyquist e do diagrama de Bode. Embora as duas representações sejam geradas a partir das mesmas variáveis do sistema, elas possuem algumas características distintas.

O diagrama de Nyquist consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência característica. Onde o ponto A demonstrado na Figura 10 está relacionado à resistência do eletrólito (R_1) e o ponto B se refere à soma das resistências do eletrólito e da dupla camada (R_2).

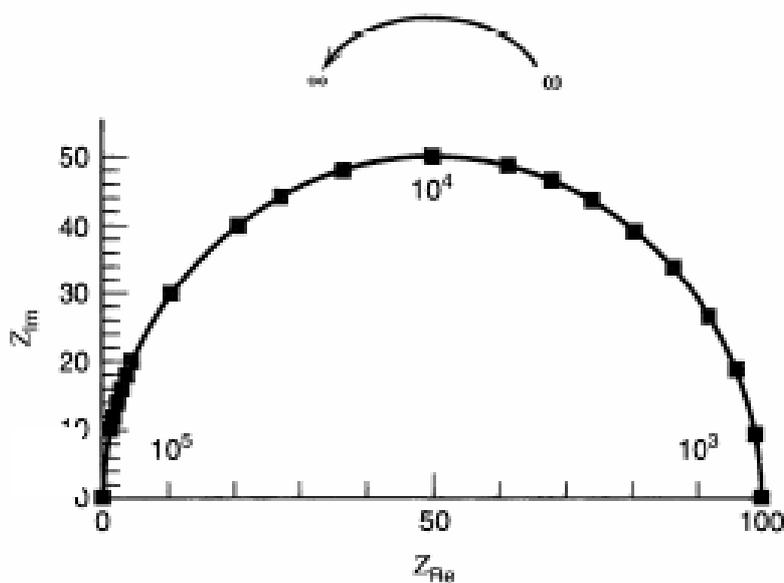


FIGURA 10 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA UM CIRCUITO PARALELO RC COM $R_1=0 \Omega$; $R_2=100\Omega$ E $C=1\mu F$.

As mesmas variáveis R_1 e R_2 podem ser encontradas no diagrama de Bode, como mostra a Figura 11 nos trechos A, e B, respectivamente, porém, no diagrama de Bode ainda podemos perceber o ângulo de fase do sistema e identificar se o mesmo é mais capacitivo ou resistivo.

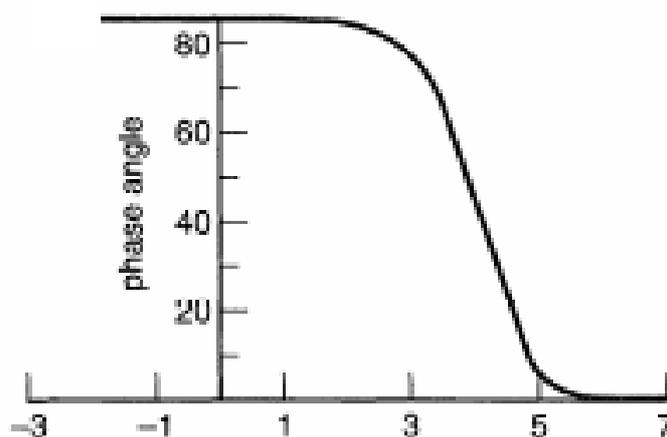


FIGURA 11 - DIAGRAMA DE BODE PARA UM CIRCUITO PARALELO RC COM $R_1=0 \Omega$; $R_2=100\Omega$ E $C=1\mu F$.

2.3 ELETRODOS ROTATÓRIOS

Os eletrodos rotatórios são sistemas úteis de simulação de condições de fluxo para medidas eletroquímicas em ambientes controlados. Diversos trabalhos têm estudado as distribuições de corrente e potencial, assim como as condições para transporte de massa, em distintas situações (PRENTICE, 1991).

Desde 1905 os eletrodos rotatórios têm sido utilizados para o controle quantitativo da convecção em soluções. A teoria hidrodinâmica para este tipo de controle foi desenvolvida por Levich (SHADLEY, 1996), porém é limitada ao eletrodo de disco rotatório (EDR), o qual atualmente permanece como a melhor geometria aplicada. Diversos estudos têm explorado um número de outras geometrias (Figura 12), como eletrodo cilíndrico rotatório (ECR), eletrodo cônico rotatório (ECnR), eletrodo hemisférico rotatório (EHR), mas somente o ECR tem sido aceito e amplamente utilizado (GABE, 1998), embora atualmente já estejam sendo estudados o ECR e o EHR. Os EDR, ECnR e EHR são caracterizados por reproduzirem fluxo predominantemente laminar, enquanto o ECR caracteriza-se pelo fluxo turbulento (SHADLEY, 1996).

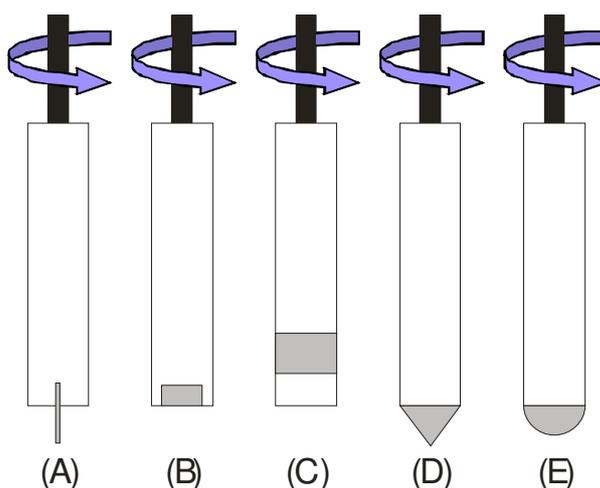


FIGURA 12 - ELETRODOS ROTATÓRIOS, DE LABORATÓRIO, MAIS COMUNS: (A) ELETRODO DE ARAME ROTATÓRIO, (B) ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO, (C) ELETRODO DE CILINDRO ROTATÓRIO, (D) ELETRODO CÔNICO ROTATÓRIO E (E) ELETRODO HEMISFÉRICO ROTATÓRIO (GABE, 1998)

O EDR tem sido popular para estudos de reações moderadamente rápidas, uma vez que seu fluxo hidrodinâmico é bem definido, as variações de concentrações podem ser calculadas e a superfície está uniformemente acessível no ponto de vista da difusão e convecção. Porém, a distribuição da corrente primária não é uniforme e este problema se torna mais sério para as reações mais rápidas, densidades de corrente e discos maiores (NEWMAN, 1973).

Outras variantes têm sido estudadas, como o eletrodo de disco anelar rotatório e as superposições de fluxos externos, como o impingimento, uma vez que as correlações de transferência de massa estejam estabelecidas (GABE, 1998)

2.3.1 ELETRODO CILÍNDRICO ROTATÓRIO

O eletrodo cilíndrico rotatório é uma das ferramentas aplicadas com sucesso para o estudo das cinéticas do eletrodo, da transferência de massa iônica e de taxas de corrosão. Os aparatos usados para o EDR podem ser facilmente adaptados para o ECR. Usualmente, são utilizados para medidas um cilindro interno de 1 a 3 cm de diâmetro. A escolha do ECR ao invés do EDR deve ser feita quando se deseja estudar fluxo turbulento. Com uma configuração adequada, pode-se obter uma distribuição de corrente uniforme (PRENTICE, 1991). Os sistemas convencionais de ECR são projetados de forma que o eletrodo gire e crie um fluxo turbulento no fluido. Quando o eletrodo é rotacionado vagarosamente, mantém-se um fluxo laminar, onde o fluido se move em círculos ao redor do eixo do eletrodo, sem componente radial. Assim, não há convecção na direção radial, nem um aumento do transporte de massa devido ao fluxo. Conseqüentemente, raramente o ECR é utilizado em regime de fluxo laminar para estudos eletroquímicos (PRENTICE, 1991).

Critérios diferentes têm sido propostos para caracterização do regime de fluxo. Entre eles estão incluídos os números de Reynolds com dimensões diferentes de comprimentos (diâmetro do eletrodo interno e espaço inter-eletrodos) e de Taylor. O número de Reynolds, usando o diâmetro do

eletrodo como parâmetro de comprimento, fornece uma medida efetiva das características do fluido em muitos sistemas (PRENTICE, 1991).

Equação 13
$$\text{Re} = \frac{dU}{\nu}$$

Onde “d” é o diâmetro do cilindro, em m, “U” é a velocidade superficial, em m/s, e “ν” é a viscosidade cinemática, em m²/s. Se a taxa de rotação é expressa em rpm, então a velocidade superficial é (GABE, 1998; PRENTICE, 1991):

Equação 14
$$U = \frac{\pi d}{60} \text{rpm} = \omega \pi d$$

Onde: “π” é uma constante igual a aproximadamente 3,14, “d” é o diâmetro do cilindro, em m, “rpm” é a velocidade de rotação do eletrodo, em rpm, e “ω” é a velocidade angular de rotação do eletrodo, em rad/s.

Considerando o número de Reynolds obtido pela Equação 13, o fluxo laminar prevalece em cilindros lisos para $\text{Re} < 200$ (PRENTICE, 1991). Se o fluxo ao redor do eletrodo é tangencial e laminar, ocorrendo em círculos concêntricos ao redor do cilindro (EFIRD, 1993), ele não contribui para a taxa de transferência de massa desde que a sua velocidade seja perpendicular a fluxo de massa (NEWMAN, 1973).

A região de transição ocorre para números de Reynolds entre 200 e 2000[15]. Neste regime ocorre a formação do vórtice de Taylor no espaço entre os eletrodos (EFIRD, 1993; GABE, 1998; PRENTICE, 1991), uma vez que o fluxo não permanece tangencial (NEWMAN, 1973). Os movimentos radial e axial se superpõem ao movimento tangencial. A operação no regime de transição não é aconselhável para estudos eletroquímicos.

Para Reynolds maiores que 2000, o fluxo totalmente turbulento é mantido e o transporte de massa é substancialmente aumentado com o aumento da taxa de rotação (GABE, 1998; NEWMAN, 1973; PRENTICE, 1991). Este critério é aplicável para cilindros lisos. No caso de cilindros rugosos, normalmente obtidos

por deposição ou dissolução, se pode utilizar as correlações de fatores de fricção para se determinar o regime do fluxo (PRENTICE, 1991).

Embora existam diversos tipos de eletrodos rotatórios, o ECR fornece características experimentais únicas que não podem ser encontradas em outros sistemas, como (EFIRD, 1993; GABE, 1998):

- Geração de convecção turbulenta para $Re > 100$ (considerando superfície rugosa), simulando as condições deste tipo de convecção em taxas de rotação relativamente baixas.

- O potencial e a densidade de corrente são uniformes, o que leva a taxas de reação uniformes sobre a superfície do eletrodo.

- O transporte de massa é elevado e pode ser realçado com o uso de superfícies rugosas.

- As equações de transporte de massa estão bem estabelecidas.

- O fluxo axial superposto normalmente não altera o controle de transferência de massa.

No ECR, as distribuições das correntes primárias é limitada pela transferência de massa são distribuídas uniformemente no eletrodo e tanto a queda de potencial ôhmico quanto a mudança de concentração podem ser calculadas, mesmo que o fluxo seja turbulento (NEWMAN, 1973).

Um número significativo de estudos tem sido realizado em relação à utilização do ECR para estudo de corrosão, os quais podem ser classificados em três categorias (GABE, 1998):

- Uso do ECR para simulação do fluxo e agitação, incluindo superposição de uma segunda agitação (impingimento, por exemplo).

- Modelagem matemática e simulação/correlação quantitativa.

- Exploração da turbulência do ECR na erosão-corrosão.

Pela natureza do arranjo geométrico, a distribuição de corrente no ECR é uniforme. Os resultados têm sido correlacionados com a equação (NEWMAN, 1993):

Equação 15

$$Nu = 0,0791(Re d)^{0,70} Sc^{0,356}$$

Onde “d” é o diâmetro do cilindro, em m, “Nu” é o número de Nusselt e “Re” é o número de Reynolds e “Sc” é o número de Schmidt (NEWMAN, 1973).

A densidade de corrente limite pode ser escrita como (PRENTICE, 1991):

Equação 16
$$i_{lim} = 0,0791nFc_{\infty}U^{0,7}d^{-0,3}\nu^{-0,344}D^{0,644}$$

Verifica-se que para o ECR i_{lim} aumenta com a potência de 0,7 da velocidade superficial (PRENTICE, 1991). Este fator também é observado na dependência do potencial de corrosão (E_{corr}) e da resistência à polarização (R_p) em relação à taxa de rotação (rpm), conforme equações abaixo (MANFELD, 1994):

Equação 17
$$E_{corr} = a_1 + a_2rpm^{0,7}$$

Equação 18
$$\frac{1}{R_p} = b_1 + b_2rpm^{0,7}$$

Onde, “a1” (mV) é o valor do E_{corr} para condição de estagnação (rotação = 0rpm); “b1”, o valor correspondente para $1/R_p$ (em $\Omega\text{-}1\text{cm}^{-2}$); e “a2” e “b2” as inclinações que determinam a dependência de E_{corr} e $1/R_p$ a taxa de rotação (MANFELD, 1994).

O sistema para teste com eletrodo cilíndrico rotatório (ECR) é compacto, relativamente barato e de fácil controle. Fornece fluxo turbulento estável e reproduzível e requer volumes de fluido relativamente pequenos. Não pode ser usado para aplicações a altas temperatura e pressão e para sistemas gasosos ou com interface líquido/gás (EFIRD, 1993).

2.4 EFEITOS DE FLUXO

Uma descrição completa dos efeitos de fluxo na corrosão para um sistema requer uma definição acurada das características de transferência de calor (térmica), transferência de massa (química) e transferência de momento

(física). A maioria dos efeitos destes fenômenos na corrosão não é independente. Mudanças na tensão de cisalhamento (quantidade de momento) afetam o coeficiente de difusão (transferência de massa), assim como modificam o gradiente térmico (transferência de calor). Estes efeitos de interação devem ser considerados quando é avaliada a corrosão acelerada por fluxo (EFIRD, 1993).

A transferência de calor em tubos não afeta o processo corrosivo no mesmo grau que a transferência de momento e de massa. Momento é a força física na qual o fluido age através da turbulência na superfície do material sólido, ou seja, é a conseqüência da desaceleração do fluido nas superfícies metálicas, medido por τ_w . A transferência de massa é a taxa na qual os reagentes químicos ou produtos de reação são transportados para/e da superfície metálica, medido por k para cada espécie química relevante (k_j) (EFIRD, 1993).

Quando um fluido se move sobre uma superfície sólida, o fluxo é caracterizado como laminar ou turbulento. Praticamente em todas as situações onde ocorre a corrosão acelerada por fluxo, o fluxo é turbulento. O fluxo turbulento totalmente desenvolvido consiste de um núcleo turbulento, onde a velocidade principal é essencialmente constante, e de uma camada limite laminar na interface sólido-fluido. A maioria das mudanças nas características de tensão do fluido, turbulência, transferência de massa e interação do fluido com a parede ocorre na camada limite. Isto implica que um método de teste para o cálculo de valores de parâmetros geometricamente independentes em relação à espécie analisada pode ser usado para investigar os efeitos de fluxo na corrosão em qualquer sistema que pode ser caracterizado hidrodinamicamente (EFIRD, 1993).

A corrosão é um fenômeno de superfície, ocorrendo na interface do fluido corrosivo e a superfície do material metálico. Conseqüentemente, a influência do fluxo no processo corrosivo é resultado de uma inter-relação complexa do momento hidrodinâmico perto da parede e da transferência de massa, não necessariamente relacionados com o fluxo no seio do fluido e parâmetros do fluido desenvolvidos para definir propriedades de fluxo. A tensão de cisalhamento é um parâmetro hidrodinâmico fundamental, geometricamente independente, que pode ser calculado para muitas situações em campo (EFIRD, 1993).

2.4.1 TENSÃO DE CISALHAMENTO

A tensão de cisalhamento é a perda de pressão isotérmica no fluxo turbulento em uma extensão devido à fricção do fluido resultante do contato com a parede estacionária. A definição matemática para a tensão de cisalhamento de um fluido se movendo sobre uma parede fixa é expressa por (EFIRD, 1993):

Equação 19

$$\tau_w = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)$$

Onde: “U” é a velocidade do fluido, em m/s, e “μ” é a viscosidade dinâmica do fluido, em kg/ms.

A tensão de cisalhamento e a transferência de massa para o fluxo turbulento estão intimamente ligados. Estas variáveis não podem ser separadas experimentalmente ou matematicamente para a avaliação da corrosão por fluxo acelerado. Assim, mudanças nos parâmetros de fluxo que afetam um resultado irão modificar também o outro. Este link não é totalmente independente da geometria e a relação entre os parâmetros pode diferir de uma geometria para outra (EFIRD, 1993).

a) Tensão de cisalhamento para cilindro rotatório

No teste com cilindro rotatório, a amostra cilíndrica metálica é rotacionada com uma taxa controlada em um meio corrosivo em investigação. A transição do fluxo laminar ao turbulento ocorre em taxas de rotação muito baixas e as condições hidrodinâmicas matematicamente definidas são obtidas na superfície do eletrodo. A maioria dos trabalhos baseados em testes com cilindros rotatórios se concentram nos efeitos de transferência de massa (EFIRD, 1993).

A equação para cálculo de τ_w para um cilindro rotatório em fluxo turbulento foi desenvolvida por Silverman (EFIRD, 1993):

Equação 20

$$\tau_w = 0,0791 \text{Re}^{-0,3} \rho r^2 \omega^2$$

Sendo: “ τ_w ” a tensão de cisalhamento na superfície do cilindro, em N/m^2 , “Re” o número de Reynolds, “r” o raio do cilindro, em m, e “ ω ” a velocidade angular, em rad/s.

Esta equação foi baseada no trabalho de Theodorsen e Regier (EFIRD, 1993) que determinaram empiricamente os coeficientes de arraste em cilindros rotatórios em diversos gases e líquidos.

A Equação 20 também pode ser escrita como (DENPO, 1993):

Equação 21

$$\tau_w = 0,0791 \text{Re}^{-0,3} \rho U_{\text{rotação}}^2$$

Onde: “U” é a velocidade superficial em m/s.

Esta consideração é válida somente para superfícies lisas quando a taxa de corrosão é controlada puramente por transferência de massa (DENPO, 1993).

2.4.2 TRANSPORTE DE MASSA

b) Transporte de massa para cilindro rotatório

O transporte de massa em um ECR sob fluxo turbulento pode ser descrito por correlações empíricas adimensionais como (GABE, 1998):

Equação 22

$$Sh = K \text{Re}^a Sc^b$$

Onde, os números de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) descrevem o transporte de massa, fluxo do fluido e a propriedades de transporte do eletrólito. O valor mais aceito de “b” é 0,356. As constantes K e a dependem do tipo de rugosidade, do grau de rugosidade, da composição do eletrólito, sua temperatura e da morfologia do depósito metálico (GABE, 1998). Segundo Eisenberg *et al.* (DENPO, 1993; HARA, 2000; PRENTICE, 1991), a correlação adimensional que pode ser utilizada para um ECR para o cálculo densidade de corrente limite, em regime turbulento ($\text{Re} < 1000$), é:

Equação 23

$$Sh = 0,0791Re^{0,7} Sc^{0,356}$$

A expansão dos números adimensionais da Equação 22 leva a:

Equação 24

$$\frac{kd}{c_{\infty}D} = K \frac{Ud^a}{\nu} \frac{\nu^b}{D}$$

Onde o comprimento característico (d) especificado em Sh e Re é o diâmetro do ECR e a velocidade superficial é usada como velocidade característica em Re. Segundo Hara *et al.* (HARA, 2000), o efeito da temperatura no coeficiente de difusão (D) pode ser determinado pela equação de Stokes-Einstein, onde é utilizada como referência a difusão do íon H⁺:

Equação 25

$$D = D_{H^+} (T / T_{ref}) (\nu_{ref} / \nu)$$

$$D_{H^+} = 9,31 * 10^{-9} (m^2 / s)$$

A viscosidade cinética ($\nu = \mu/\rho$) do fluido pode ser calculada para a água. A viscosidade da água, como função da temperatura, segue a equação (HARA, 2000):

Equação 26

$$\nu = \nu_{ref} * 10^{[1,3272(20-T) - 0,001053(T-20)^2 / (T+105)]}$$

$$\nu_{ref} = 1,00 * 10^{-3} (m^2 / s)$$

Uma vez que a área ativa do ECR é:

Equação 27

$$A = \pi dl$$

A Equação 24 pode ser reescrita como (GABE, 1998):

Equação 28

$$kA = KIU^a d^{a(0,356-a)} D^{0,644}$$

A performance do ECR, conseqüentemente, depende do tamanho do eletrodo (comprimento e diâmetro), da velocidade periférica do ECR, a qual está relacionada com a velocidade de rotação e o diâmetro (Equação 14), da viscosidade cinemática e do coeficiente de difusão, os quais dependem da composição e da temperatura da solução, e das constantes K e a , além da natureza e extensão da rugosidade da superfície do ECR (GABE, 1998).

2.4.3 CORRELAÇÃO ENTRE FLUXO LINEAR E CILINDRO ROTATÓRIO

A corrosão acelerada por fluxo deve ser expressa em termos de parâmetros de fluxo independentes de geometria, comuns a todos os sistemas hidrodinâmicos, de forma a permitir a aplicação dos dados dos testes em laboratórios às operações em campo. Estes parâmetros são calculados através de equações empíricas desenvolvidas para caracterizar o fluxo do fluido. Os parâmetros mais utilizados são a tensão de cisalhamento (τ_w) e o coeficiente de transferência de massa (k) (EFIRD, 1993).

A metodologia básica que relaciona dados de laboratório de corrosão sob fluxo com aplicações em campo segue o seguinte raciocínio: nas condições de fluxo em laboratório é feita a medida da taxa de corrosão; calcula-se então a tensão de cisalhamento ou a transferência de massa para os testes em laboratório; através de equivalência hidrodinâmica, calcula-se a tensão de cisalhamento ou a transferência de massa para a aplicação em campo; faz-se então a predição da taxa de corrosão nas condições de fluxo em campo. Os testes de corrosão em laboratório são conduzidos de forma a permitir o cálculo hidrodinâmico de τ_w e k . As taxas de corrosão são então utilizadas para as aplicações em campo, para valores idênticos destes parâmetros. A suposição fundamental é que o parâmetro calculado está relacionado com a taxa de corrosão e que este é válido para a corrosão acelerada por fluxo (EFIRD, 1993).

A corrosão é um fenômeno de superfície, ocorrendo na interface do fluido corrosivo e a superfície do material metálico. Conseqüentemente, a influência do fluxo no processo corrosivo é resultado de uma inter-relação complexa do momento hidrodinâmico perto da parede e da transferência de massa, não

necessariamente relacionados com ao fluxo no seio do fluido e parâmetros do fluido desenvolvidos para definir propriedades de fluxo. A tensão de cisalhamento é um parâmetro hidrodinâmico fundamental, geometricamente independente, que pode ser calculado para muitas situações em campo (EFIRD, 1993).

De acordo com Denpo e Ogawa (1993), as equações abaixo estabelecem a relação entre o coeficiente de transferência de massa e a tensão de cisalhamento, para fluxo linear em tubulação e em eletrodo de cilindro rotatório:

Equação 29

$$k_{linear} = 0,089 Sc^{-0,704} \sqrt{\tau_{wlinear} / \rho}$$

$$4 * 10^3 < Re_{linear} < 10^5$$

Equação 30

$$k_{rotatório} = \frac{\tau_{wrotatório}}{rU_{rotatório}} Sc^{-0,664}$$

$$2 * 10^2 < Re_{rotatório} < 10^5$$

Igualando os dois coeficientes de massa, obtém-se a relação entre as velocidades de fluxo linear e de rotação para o caso de taxas de corrosão iguais (DENPO, 1993):

Equação 31

$$U_{rotação} = 0,118 Sc^{-0,0857} d^{3/7} \phi^{-5/28} \mu_{cin}^{-1/4} U_{linear}^{5/4}$$

Assim, a velocidade de rotação é proporcional à potência de 1,25 em relação à velocidade linear em uma tubulação.

3.0 CORROSÃO POR CO₂

A corrosão por CO₂ é freqüentemente encontrada na indústria de petróleo e gás (KINSELLA, 1998) e ocorre em todos os estágios de produção, desde a prospecção até as instalações de processamento (DURNIE, 2002; MORA-MENDOZA, 2002). A perda de produção e os custos de reparo ocasionados pela corrosão do aço carbono em contato com gases úmidos e linhas com múltiplas fases tornam indispensável a adoção de técnicas adequadas para monitoramento do processo corrosivo por CO₂, por técnicas eletroquímicas adequadas (de WAARD, 1975; DURNIE, 2002).

Os métodos de prevenção incluem a reposição das tubulações de aço carbono por ligas resistentes à corrosão e o uso de inibidores e revestimentos não metálicos (MISHRA, 1997).

O CO₂ se dissolve na água formando ácido carbônico (H₂CO₃), o qual é agressivo ao aço carbono (KINSELLA, 1998). A corrosividade do ácido carbônico pode ser superior a qualquer outro ácido completamente dissociado em um mesmo Ph (de WAARD, 1975). A formação do produto de corrosão sobre a superfície sofre influência da composição do aço, do fluxo e das condições ambientais, como pH, temperatura, pressão, composição do eletrólito, existência de inibidores, dentre outros (KINSELLA, 1998; MORA-MENDOZA, 2002).

Sabe-se que a camada de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética e no tipo de corrosão por CO₂. Quando existe uma camada protetora, a transferência de massa de e para a superfície metálica se torna o fator de controle da taxa de corrosão, antes do desprendimento do hidrogênio (KINSELLA, 1998).

A formação irregular da camada de corrosão e a sua destruição localizada são os principais fatores que contribuem para a corrosão localizada por CO₂. Camadas de corrosão protetoras são capazes de diminuir a taxa de corrosão inicial em até 3 vezes, levando a taxa nula de corrosão com o passar do tempo (KINSELLA, 1998).

A corrosão por CO₂ pode ser ocasionada tanto pelas condições do meio, quanto pelos aspectos metalúrgicos ou materiais (MISHRA, 1997).

3.1 FATORES AMBIENTAIS QUE AFETAM A CORROSÃO POR CO₂

a) pH

O pH da solução influencia tanto as reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro quanto a precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados com estas reações. Sob certas condições, os constituintes da solução na fase aquosa tamponam o pH, o que pode levar à precipitação da camada de corrosão e a uma possível diminuição nas taxas de corrosão (KERMANI, 2003).

Como um exemplo, pelo incremento do pH de 4 para 5, a solubilidade do Fe₂₊ é reduzida 5 vezes. Já para um acréscimo do pH de 5 para 6, a redução da solubilidade do Fe₂₊ é de cerca de 100 vezes. Uma baixa solubilidade pode corresponder a uma maior supersaturação, a qual acelera o processo de precipitação do filme de FeCO₃ (KERMANI, 2003). Além disso, valores elevados de pH resultam na diminuição da quantidade de íons H⁺ disponíveis e da diminuição da taxa de reação de redução de H⁺ (NESIC, 1994).

Para corrosão uniforme, a taxa de corrosão aumenta com a adição de CO₂, porque a solução tem seu pH reduzido. Este efeito é mais acentuado para valores menores que 3,8 (MISHRA, 1994).

Ogundele e White (MORA-MENDOZA, 2002) determinaram que para o aço carbono, imerso em soluções aquosas com CO₂ na temperatura ambiente, as camadas de FeCO₃ se formam para pH > 4,95. de Moraes (2000) também relatou que filmes protetores só são observados para valores de pH acima de 5. Al-Sayed (MORA-MENDOZA, 2002) mostrou que o FeCO₃ é o principal produto formado na superfície metálica para soluções saturadas com CO₂, com pH = 6,5 e temperatura ambiente. Para pequenos períodos de imersão, o filme na superfície não se encontra uniforme e apresenta falhas na compactação. Porém, com o tempo, a compactação é melhorada e após 8 dias são formados cubos cristalinos de FeCO₃.

Uma boa proteção pode ser obtida em pH = 6,0 pelos filmes de FeCO₃, mesmo em temperatura ambiente. É demonstrado que um aumento no pH também resulta na formação de um filme como conseqüência da redução da

solubilidade do Fe^{2+} . Da mesma forma, afirmou que as camadas protetoras podem ser observadas somente em $\text{pH} > 5,0$ – camadas muito protetoras estão presentes somente em altas temperaturas ($93\text{ }^\circ\text{C}$) e altos valores de pH ($> 5,5$) (KERMANI, 2003).

Na ausência de agentes complexantes (como o HCO_3^-), a solubilidade do FeCO_3 é pequena para $\text{pH} \geq 8$ (VIDEM, 1993).

Mishra et al. (1997) construíram um Diagrama de Pourbaix para o sistema $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$ a $51\text{ }^\circ\text{C}$, onde se verifica que a formação do carbonato de ferro é possível para $\text{pH} > 6$. O diagrama de Pourbaix representa quais são as fases dos compostos em diferentes faixas de pH e potencial como visto na Figura 13.

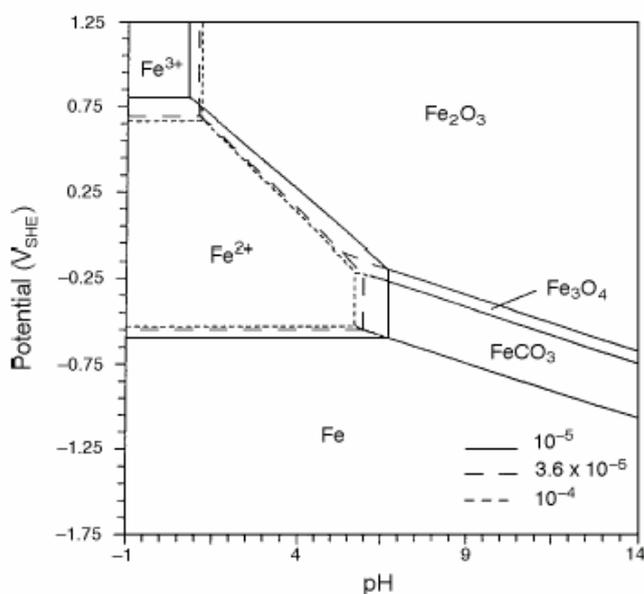


FIGURA 13 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$ A $51\text{ }^\circ\text{C}$, COM VALORES DIFERENTES DE ATIVIDADE IÔNICA, MOSTRANDO A REGIÃO DO FeCO_3 . (MISHRA, 1997)

Além de afetar a solubilidade do produto de corrosão, o pH também induz a mudança do componente despolarizante predominante na reação catódica de corrosão. A correlação mais provável é (MOISEEVA, 2005):

pH	Agente despolarizante predominante
pH < 5	H ₂ CO ₃ e H ₃ O ⁺
5 ≤ pH < 6,8	HCO ₃ ⁻ e H ₂ CO ₃
pH ≥ 6,8	HCO ₃ ⁻
pH >7	H ₂ O e HCO ₃ ⁻

b) Pressão parcial do CO₂

A pressão parcial de CO₂ tem sido usada nos cálculos de pH e nas medidas das taxas de corrosão (KERMANI, 2003), uma vez que influi na quantidade de CO₂ dissolvido (MISHRA, 1997).

Maiores pressões parciais de CO₂ aumentam a taxa de corrosão, pois causam redução no pH e aumentam a taxa de reação de redução do ácido carbônico (NESIC, 1994).

A inserção de CO₂ no sistema acelera a reação catódica, pela ação do H₂CO₃ não dissociado. Em uma dada pressão parcial de CO₂, a concentração de H₂CO₃ não é afetada pela variação da concentração do íon HCO₃⁻ (VIDEM, 1993)

c) Contaminação com O₂

A contaminação por O₂ é uma das maiores dificuldades no estudo da corrosão por CO₂ em laboratório. Na prática, traços de O₂ podem entrar no sistema na injeção de inibidores ou em outras operações. Adição súbita de O₂ (10 ppb a 1500 ppb) resultam em um acréscimo moderado da taxa de corrosão devido a uma reação catódica alternativa. A presença de O₂ pode promover também a formação de filmes protetores que retardam o ataque corrosivo (MISHRA, 1997).

d) Temperatura

A temperatura de operação afeta fortemente a natureza, as características e a morfologia do filme, o qual tem influência no processo de corrosão por CO₂. Em temperaturas acima de 80 °C, a solubilidade do FeCO₃ na

solução é diminuída e a alta supersaturação leva a precipitação deste composto (KERMANI, 2003), formando um filme aderente e compacto (MISHRA, 1997). Já em temperaturas abaixo de 70 °C, a taxa de corrosão aumenta progressivamente. Porém, nos lugares onde ocorre a quebra na formação de FeCO_3 , o processo corrosivo acontece de forma incontrolável, o que pode acarretar severo ataque localizado. O aumento na taxa de corrosão em baixas temperaturas é devido a um aumento na taxa de transferência de massa como um resultado do efeito de fluxo e da baixa taxa de formação de FeCO_3 . Conseqüentemente, depois da formação de uma camada protetora, o processo de difusão se torna o processo limitante na corrosão (KERMANI, 2003).

Para temperaturas acima de 100 °C, a fração de carbonato de ferro no filme de corrosão é reduzida, enquanto que há o aumento do crescimento da magnetita (Fe_3O_4). Acima de 150 °C, a siderita se decompõe e com a hidrólise na superfície forma Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , diminuindo a taxa de corrosão em aproximadamente 1 mm/ano. (MOISEEVA, 2005). Em altíssimas temperaturas (> 250 °C), a magnetita (Fe_3O_4) é o filme mais estável (MISHRA, 1997).

A supersaturação do Fe^{2+} pode ser 5 a 10 vezes maior do que os valores termodinâmicos calculados para a solubilidade (MORA-MENDOZA, 2002).

O efeito da temperatura também é verificado nos produtos de corrosão (MISHRA, 1997). Dugstad (2000) demonstrou que a morfologia dos filmes é função da temperatura. Abaixo de 40 °C, os filmes apresentam estrutura com poros abertos e são formados principalmente de carbeto de ferro, Fe_3C , com pouco FeCO_3 e elementos de liga contidos no aço. O carbeto de ferro é a primeira parte do aço original, no estado não oxidado, que se acumula na superfície como produto de corrosão do ferro. A taxa de corrosão tende a diminuir nos primeiros dias de exposição, porém aumenta novamente para tempos mais prolongados, devido ao aumento da reação catódica induzido pela presença de carbeto de ferro.

A 49°C, os filmes de corrosão formados não são efetivos na redução da taxa de corrosão, mesmo em valores de pH acima de 6,0 (de MORAES, 2000). Em 60 °C, o filme apresenta poros contendo principalmente Fe_3C na parte interna e mais FeCO_3 acumulado na parte externa. Entretanto, a formação de

FeCO_3 não reduz a taxa de corrosão significativamente. A $80\text{ }^\circ\text{C}$, um filme de FeCO_3 denso e protetor é formado próximo à superfície metálica, diminuindo a taxa de corrosão rapidamente (MORA-MENDOZA, 2002).

Analisando o comportamento das curvas de Impedância, D.G. Li et al. (CALANDRA, 1974) afirmam que no espectro de impedância as curvas de Nyquist em variadas temperaturas de solução apresentam espectro similar. São todas compostas de semi-círculos de alta frequência que se expande significativamente com a diminuição da temperatura de formação, e o de baixa frequência tende a normalizar para cada temperatura de formação e tem a aparência do processo de difusão através do filme passivo, isto significa que, a propriedade de compactação do filme e a sua capacidade de difusão aumenta com a elevação da temperatura da solução aumentando a densidade de oxigênio formando um filme mais heterogêneo, compacto e menos protetivo.

e) Composição química da solução e supersaturação

Em solução de H_2CO_3 livre de O_2 , o cloreto pode levar à redução da corrosão uniforme pela reação com o CO_2 ou pela inibição na superfície. O aumento da concentração de cloretos ou outros sais diminuem a solubilidade do CO_2 em uma constante pressão parcial deste gás, diminuindo a taxa inicial de corrosão. Não é possível observar o efeito a baixas concentrações de cloretos (< 1000 ppm), entretanto, os testes de laboratório têm resultado em taxas maiores do que as reais, uma vez que utilizam soluções de sais puros, como o NaCl , sem alguns componentes encontrados em campo, como Ca^{2+} , HCO_3^- , Mg^{2+} , etc. A taxa de corrosão diminui quando os íons Ca^{2+} e HCO_3^- são adicionados nas mesmas concentrações encontradas nas situações reais. Este comportamento ocorre pela construção de filmes protetores, principalmente de FeCO_3 enriquecidos com cálcio (MISHRA, 1997).

A adição de petróleo e derivados pode ter efeitos significativos na corrosão do aço. O petróleo não é corrosivo, promovendo uma barreira entre a superfície metálica e a água e protegendo o metal enquanto estiver na sua superfície. O primeiro efeito do petróleo na corrosão do aço, em meio com óleo e água salina, é aparentemente de proteção (MISHRA, 1997).

Porém, tem sido determinado que os óleos crus modificam a morfologia, a composição e a compactação dos produtos de corrosão para diferentes razões óleo/água. O hidrocarboneto desestabiliza a formação do filme de FeCO_3 passivo, acelerando a corrosão localizada (KERMANI, 2003).

Partículas sólidas, como areia, levam à corrosão do aço através de dois mecanismos: erosão dos filmes de corrosão protetores, e despolarização do processo de corrosão controlado anodicamente e/ou catodicamente pela danificação da superfície metálica (MISHRA, 1997).

A supersaturação é essencial na formação e na estabilidade da camada de corrosão protetora. Em meio sem enxofre, um sal insolúvel pode ser importante na redução da taxa de corrosão. A alta supersaturação dos íons leva à precipitação de uma camada/filme de corrosão que reduz a taxa de corrosão através de alguns efeitos (KERMANI, 2003):

- Provisão de uma barreira de difusão (comprimento de difusão estendido entre o substrato metálico e o meio corrosivo).
- Formação de uma camada protetora de baixa porosidade (diminuindo as superfícies expostas comparadas com a superfície do aço e, portanto, menos áreas para serem corroídas).
- Criação de gradientes de concentração das principais espécies químicas (Fe_{2+} ; HCO_3^-).

A taxa de precipitação e as características protetoras da camada dependem fortemente da supersaturação no seio da solução. Assim, variações no nível de supersaturação podem afetar a severidade da corrosão. Para sistemas de carbonato de ferro, isto pode ser representado como uma reação similar a " $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 \Leftrightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ". Enquanto que a solubilidade do carbonato de ferro depende pouco da temperatura para alcançar a saturação, o limite de supersaturação é alcançado com o aumento da temperatura, para baixas concentrações de Fe_{2+} , facilitando a formação de FeCO_3 (KERMANI, 2003).

Quando o limite de solubilidade do FeCO_3 é alcançado ou excedido, ele se precipita na superfície do metal, formando um filme protetor. Como a

precipitação não ocorre instantaneamente quando a saturação termodinâmica é alcançada, é possível se trabalhar com sistemas supersaturados. O grau de supersaturação é função da razão metal/água, da temperatura e do Ph (NESIC, 1996).

Crolet et al. (1998) verificaram que o FeCO_3 pode não somente se precipitar no aço, mas também diretamente no Fe_3C , como resultado da concentração de Fe_{2+} e dos ânions HCO_3^- produzidos pela redução catódica do CO_2 . A conservação da camada de carbeto na superfície aumenta a taxa de corrosão do metal, por causa da acidificação da solução aprisionada dentro da camada, pela exaustão localizada de HCO_3^- . Se a concentração de ferro na solução de teste é alta no momento da imersão do corpo de prova, o carbonato de ferro se precipita sobre o metal e a camada formada é protetora. Na queda de concentração de ferro e com a re-dissolução de uma quantidade de FeCO_3 , somente a camada superficial do carbeto é exposto, não comprometendo a proteção da camada de corrosão. Por outro lado, se a concentração de ferro no meio só se torna alta com o início da corrosão, levando à formação de Fe_3C , a acidificação interna impede a precipitação do FeCO_3 em contato com o metal, ocasionando a obstrução da parte externa da camada de corrosão. Este filme não é resistente e mesmo uma alta supersaturação de ferro não o torna protetor (MORA-MENDOZA, 2002).

Videm e Dugstad (KERMANI, 2003) concluíram que uma mudança de 30 ppm de Fe_{2+} pode afetar a taxa de corrosão da mesma forma que uma mudança na concentração de CO_2 em 100 ppm (2 bar) a 90 °C.

f) Fluxo

A taxa de corrosão é controlada parcialmente por difusão em velocidades $< 0,32$ m/s, onde o processo difusivo é a etapa determinante (MISHRA, 1997). Denpo e Ogawa (1993) verificaram que, para eletrodo de disco rotatório, a taxa de corrosão em meio com CO_2 é controlada parcialmente pela difusão para velocidades de até 1,0 m/s.

Shandley et al. (1996) deduziram que as condições de fluxo podem controlar o grau de proteção fornecido pelo filme de produto de corrosão através

do impedimento da formação do filme, da aceleração da dissolução deste ou por sua erosão devido a forças mecânicas geradas pelo movimento do fluido.

Nesic e Lunde (1994) verificaram que o fluxo pode causar erosão nos filmes de carbeto de ferro onde a formação de filmes protetores é dificultada.

Altas taxas de fluxo normalmente aumentam as taxas de corrosão pelo aumento das taxas de transporte das espécies reagentes da superfície metálica e pela prevenção ou destruição das camadas protetoras. Sob algumas condições, altas taxas de fluxo podem diminuir as taxas de corrosão pela remoção dos filmes de Fe_3C . Quando o aço corrói, geralmente são formados filmes com Fe_3C , o qual não é um produto de corrosão propriamente dito, uma vez que é proveniente do próprio metal. O carbeto de ferro pode ser visto como o esqueleto do metal que permanece após a remoção do metal pelo processo corrosivo. Estes filmes são muito porosos e não fornecem proteção ao substrato metálico. Em experimentos realizados a $20\text{ }^\circ\text{C}$, filmes com estas características são constituídos predominantemente por Fe_3C (NESIC, 1994).

O efeito do fluxo mais relevante ocorre a baixas temperaturas ($20\text{ }^\circ\text{C}$), onde existe uma dificuldade na formação de FeCO_3 e a possibilidade de se chegar a uma alta supersaturação de Fe^{2+} . Após as exposições, a superfície metálica fica coberta de carbeto de ferro, o qual demonstra ser muito susceptível à erosão pelo fluxo. Isto é um efeito mecânico que afeta o processo eletroquímico, sem estar relacionado à transferência de massa (NESIC, 1994).

g) Efeito do H_2S

Ignorando os problemas de corrosão associados à presença de enxofre, baixos níveis de H_2S podem afetar a corrosão por CO_2 , agindo como promotor da dissolução anódica através da adsorção de sulfeto e afetando o pH. Porém pode também diminuir a corrosão pela formação de um filme protetor, para razões de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ superiores a $1/5000$ (KERMANI, 2003).

Em condições similares, as instalações de petróleo e gás podem sofrer menores taxas de corrosão na presença de enxofre se comparadas com sistemas completamente isentos deste composto. Isto é atribuído ao fato de que o ácido criado pela dissolução do H_2S é cerca de três vezes mais fraco do que o ácido

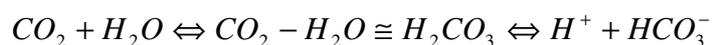
carbônico, porém o H₂S é três vezes mais solúvel do que o CO₂. Como resultado, o efeito destes dois gases em baixos valores de pH, e, potencialmente, em taxas de corrosão crescentes, são fundamentalmente os mesmos (KERMANI, 2003).

Videm e Mishra (KERMANI, 2003) apresentaram dois resultados opostos em relação ao H₂S. Enquanto o primeiro diz que quantidades muito pequenas de H₂S em águas que contenham CO₂ aumentam a taxa de corrosão, o outro argumenta que pequenas quantidades de H₂S inibem o efeito da corrosão de CO₂ em aços. Este fato é atribuído à formação de um filme de sulfeto de ferro que aparentemente é mais protetor que o FeCO₃.

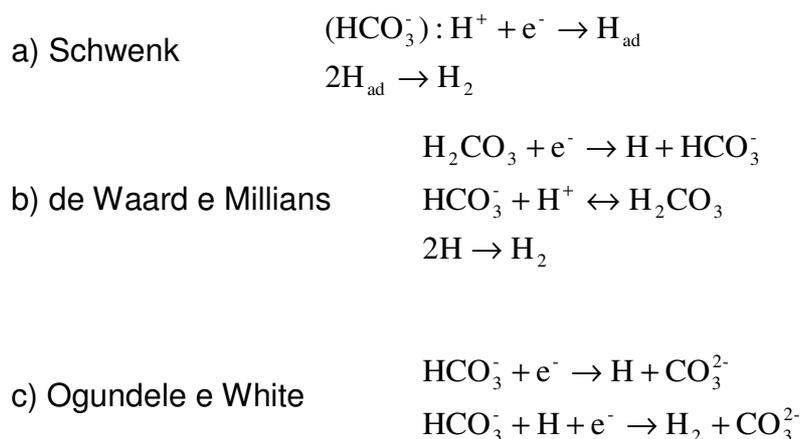
A maioria das literaturas indica que a taxa de corrosão por CO₂ é reduzida na presença de H₂S em temperatura ambiente. Porém, o H₂S pode formar uma camada não protetora e catalisar a dissolução anódica do aço sem proteção. Os aços podem sofrer algum tipo de corrosão localizada na presença de H₂S (KERMANI, 2003).

3.2 MECANISMOS

Em geral, o CO₂ dissolve-se em água resultando em ácido carbônico (H₂CO₃), um ácido fraco se comparado com ácidos minerais, uma vez que não está totalmente dissociado (KERMANI, 2003):



Como consequência do equilíbrio descrito na equação acima, muitas mudanças existem na literatura referente à etapa determinante da taxa na reação de CO₂ dissolvido com a superfície do aço. Schwenk (KERMANI, 2003) propôs que o H₂CO₃ é simplesmente uma fonte de íons H⁺ levando à reação catódica normal de evolução de hidrogênio. de Waard e Milliams (1991) propuseram que o H₂CO₃ é diretamente reduzido na superfície do aço, enquanto que Ogundele e White (EFIRD, 1993) indicaram que o íon HCO₃⁻ é reduzido diretamente. As possíveis etapas limitantes (*) nas reações catódicas podem ser resumidas em (KERMANI, 2003):

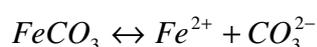


Enquanto o mecanismo de Ogundele somente é válido para condições de pH alcalino, os mecanismos de Schwenk e de de Waard são hipóteses possíveis (KERMANI, 2003). Em contrapartida, as reações descritas por Crolet et al. (KERMANI, 2003) formam o mecanismo mais aceito.

É evidente que as concentrações de CO_2 dissolvido na solução e o seu transporte de massa na superfície do aço têm uma influência crítica na reação e na subsequente taxa de corrosão. Além disso, toda espécie dissolvida presente no meio pode contribuir para a reação catódica. Assim, fica claro que é necessário caracterizar a química da solução com a respectiva dissolução do CO_2 , onde a acidificação resultante depende também da composição da água e de sua capacidade de tamponagem (KERMANI, 2003).

Um ponto importante que deve ser considerado durante o estudo da corrosão por CO_2 em soluções aquosas é a formação dos filmes na superfície e a sua influência na taxa de corrosão. Existem evidências de que o carbonato de ferro, FeCO_3 , é importante para a formação de camadas protetoras (MORA-MENDOZA, 2002).

O equilíbrio que descreve a formação do carbonato de ferro é (MORA-MENDOZA, 2002):

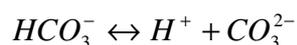


Onde a solubilidade do carbonato de ferro, $K_{(\text{FeCO}_3)}$, é definida como (TEDESCHI, 2005):

Equação 32

$$K_{(FeCO_3)} = [Fe^{2+}][CO_3^{2-}]$$

Com $pK_{(FeCO_3)} = 10,54$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Em $\text{pH} < 7$, o CO_3^{2-} está em minoria, devendo-se considerar que o HCO_3^- deve ser incluído como um íon precipitável como (MORA-MENDOZA, 2002):



Onde $pK_{a2} = 10,3$. Assim, a formação do carbonato de ferro ocorre de acordo com (MORA-MENDOZA, 2002):



A constante de equilíbrio, K , pode então ser definida como (MORA-MENDOZA, 2002):

Equação 33

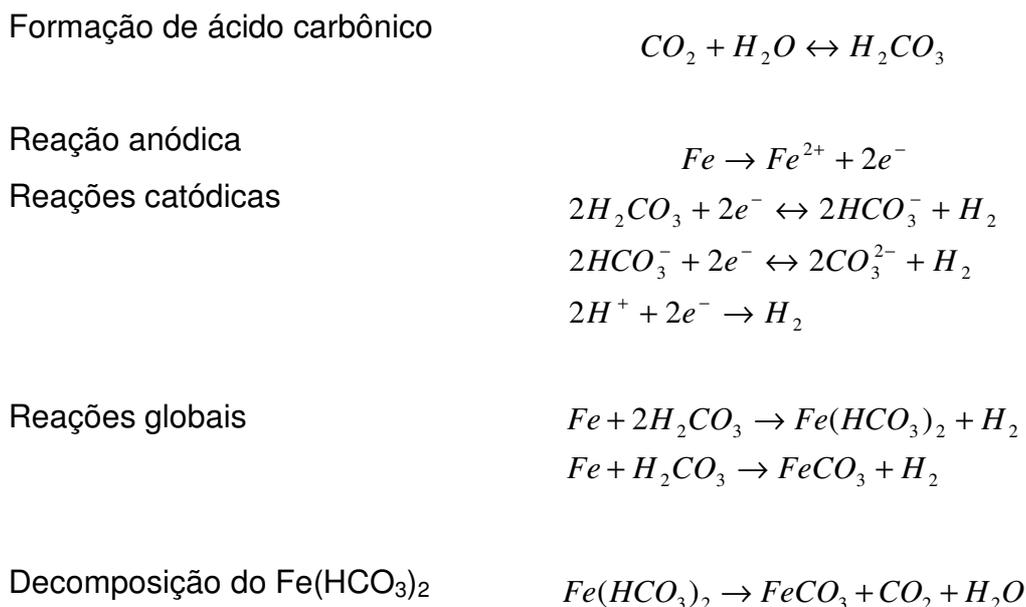
$$K = \frac{K_{(FeCO_3)}}{K_{a2}} = \frac{[Fe^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]}$$

De acordo com a Equação 33, a precipitação do $FeCO_3$ é função da concentração de Fe^{2+} , da concentração do íon bicarbonato e do pH. Em temperatura ambiente, sua precipitação só é possível quando (MORA-MENDOZA, 2002):

Equação 34

$$K < \frac{[Fe^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]}$$

Resumindo, as principais reações propostas envolvidas na corrosão do aço por CO_2 , na ausência de oxigênio, são (de WAARD, 1975; KERMANI, 2003; WU, 2004; MOISEEVA, 2005):



Ambos os produtos de corrosão, $Fe(HCO_3)_2$ e $FeCO_3$, aumentam com o tempo, passivando parcialmente a superfície do aço exposta à corrosão (de WAARD, 1975).

Os íons HCO_3^- aumentam a cinética da reação anódica em soluções saturadas com CO_2 tanto pela presença dos mesmos, quanto pelo aumento da concentração de OH^- . Estes, em concentração suficiente, também são responsáveis pela complexação do produto da reação anódica a $Fe(CO_3)_2^{2-}$. Dois mecanismos de dissolução (ativo para concentrações muito baixas de HCO_3^- e pré-passivo em altas concentrações de HCO_3^-) possuem respostas diferentes em relação a taxas diferentes de fluxo (VIDEM, 1993).

3.3 PRODUTOS DE CORROSÃO POR CO_2

A corrosão por CO_2 em aços carbono e de baixa liga é fortemente dependente da formação de filmes na superfície durante os processos de corrosão. A proteção, a taxa de formação/precipitação e a estabilidade do filme controlam a taxa de corrosão e a sua natureza (corrosão generalizada ou localizada, especialmente tipo mesa). A cinética de precipitação do filme de $FeCO_3$ é afetada pelas concentrações do ferro e de carbonato e sua subsequente

formação e crescimento são extremamente sensíveis à temperatura. Não é a espessura do filme e sim a estrutura e a sua morfologia que conferem baixa corrosão e proteção. É interessante notar que uma camada de corrosão contendo os mesmos componentes sólidos pode ser extremamente protetora, pouco protetora, ou até mesmo corrosiva (de MORAES, 2000; KERMANI, 2003).

Em geral, 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.) (KERMANI, 2003).

Baseado em extensivas observações feitas por muitos pesquisadores, os filmes de corrosão formados entre 5 e 150 °C em água com CO₂ podem ser divididos genericamente em quatro classes principais (KERMANI, 2003):

- filmes transparentes;
- filmes de carbeto de ferro (Fe₃C);
- filmes de carbonato de ferro (FeCO₃);
- filmes de carbonato de ferro com carbeto de ferro (FeCO₃ + Fe₃C).

a) Filmes transparentes

Estes filmes possuem menos que 1 µm de espessura e são somente observados à 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 CO₂ 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 filme não contém carbonato, porém possui uma razão de íons de ferro e oxigênio de 1:2 (KERMANI, 2003). Etching (KERMANI, 2003) verificou que existe uma razão constante entre ferro e oxigênio em toda a espessura do filme. A questão atual é saber se esta razão corresponde ao FeII ou FeIII.

Os filmes transparentes têm sido ignorados por muitos pesquisadores e um estudo sistemático é necessário para confirmar ou invalidar sua formação e seu efeito na formação de FeCO_3 (KERMANI, 2003).

b) Carbetto de ferro – Cementita (Fe_3C)

A dissolução anódica do aço carbono leva à formação de íons de ferro dissolvidos. Este processo deixa para trás um filme de Fe_3C não corroído (cementita) que se acumula na superfície (Figura 14). Este filme pode ser frágil, poroso e susceptível às condições de fluxo, ou pode ser uma rede resistente. Fluxos elevados em meios aquosos com CO_2 não tamponados levam à formação de um filme de corrosão constituído principalmente por Fe_3C , mais constituintes de alguns elementos de liga provenientes do substrato. A redução do fluxo pode aumentar a quantidade de Fe_3C , mas isto também leva à presença de FeCO_3 no filme (KERMANI, 2003).

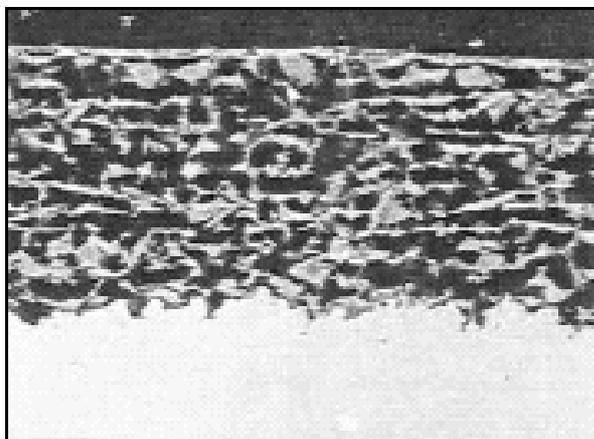


FIGURA 14 - CAMADA PURA DE CARBETO DE FERRO FORMADO A 60°C E SUPERSATURAÇÃO DE 1 A 3 VEZES (KERMANI, 2003).

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 (KERMANI, 2003):

- par galvânico: o Fe_3C tem um sobrepotencial menor para as reações catódicas do que o ferro, 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 nos pontos 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 o FeCO_3 precipitado na superfície do filme. 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 (KERMANI, 2003). Forma-se então uma camada de corrosão com contato e ligação fracos na superfície metálica ou com regiões não preenchidas entre a superfície metálica e o filme de corrosão. Fornece pequena proteção, portanto as taxas de corrosão podem ser altas. Uma taxa de corrosão local tende a aumentar a diferença de pH entre as regiões anódicas e catódicas adjacentes, o que favorece o desenvolvimento de filmes não protetores (KERMANI, 2003).

Em geral, um acúmulo de Fe_3C previne a difusão dos íons de ferro da superfície, promovendo a formação do filme de FeCO_3 , o qual oferece maior grau de proteção. Invariavelmente, a microestrutura governa a distribuição do carbetos, afetando a estabilidade do filme (KERMANI, 2003).

c) Carbonato de Ferro – 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 fortemente 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 formado o filme, 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 (KERMANI, 2003).

A aderência e a espessura da camada de FeCO_3 dependem da microestrutura do metal. 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 (KERMANI, 2003).

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 (KERMANI, 2003).

Tem sido argumentado que os filmes protetores formados em altas temperaturas e pressões fornecem melhor proteção do que os formados em condições contrárias. O nível de proteção aumenta com o tempo de exposição, o qual depende do processo (KERMANI, 2003).

d) 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 ser entrelaçada com o filme de FeCO_3 . A estrutura do filme, portanto, 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, então é formado um filme estável e protetor, que suporta altos fluxos (Figura 15). 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 (FIGURA 16). Contrastando, 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 (KERMANI, 2003).

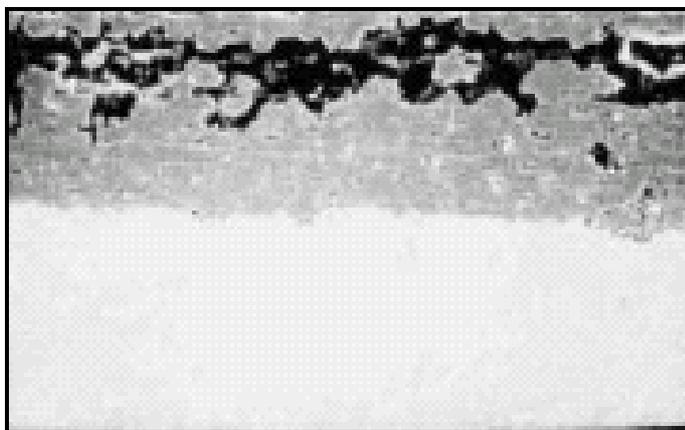


FIGURA 15 - CAMADA PURA DE CEMENTITA SELADA PELA SIDERITA, FORMANDO UM FILME PROTETOR (KERMANI, 2003).

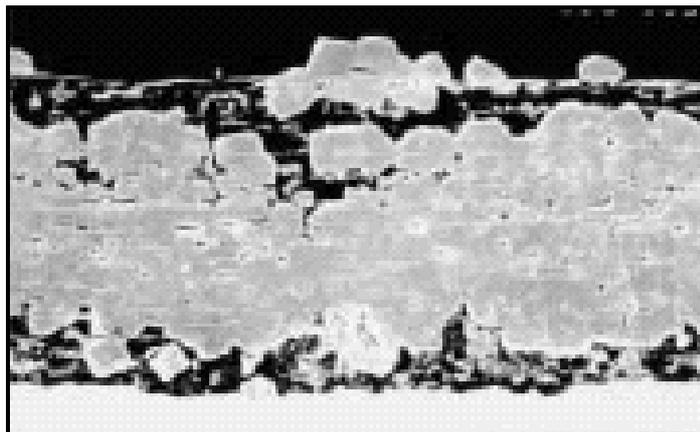


FIGURA 16 - CAMADA DE CARBETO DE FERRO FORMADA SOBRE A SUPERFÍCIE SEGUIDA DE UM SELAMENTO PARCIAL PELA SIDERITA, LEVANDO A UM FILME NÃO PROTETOR (KERMANI, 2003).

Crolet et al. (1998) categorizou as morfologias de formação de filme de corrosão como influenciadoras da sua ação protetora, como demonstrado na Figura 16. 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.

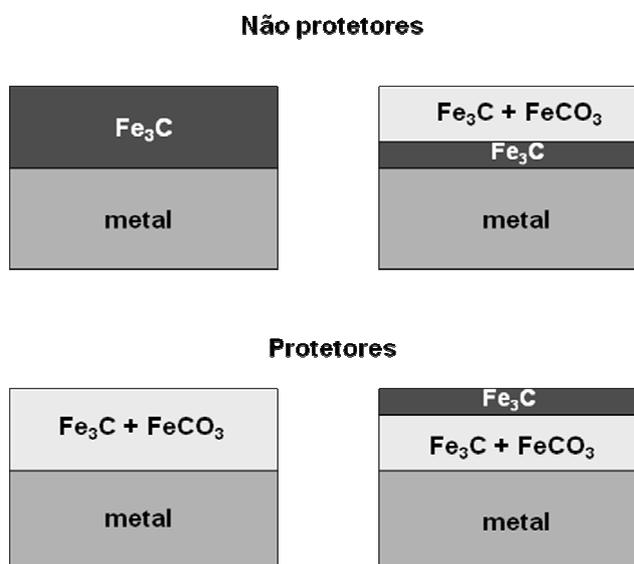


FIGURA 17: DIFERENTES MORFOLOGIAS OBSERVADAS PARA CAMADAS DE CORROSÃO PROTETORAS E NÃO PROTETORAS (KERMANI, 2003).

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, que é dependente da

microestrutura do aço. Os aços ferríticos-perlíticos têm uma estrutura de carbeto, a qual fornece um bom suporte para a construção de filmes protetores de carbonatos (KERMANI, 2003).

Experimentos com aço carbono padrão, após diferentes tratamentos térmicos, mostraram que tanto a taxa de corrosão quanto a habilidade de formação de filmes protetores decrescem com o aumento da temperatura aplicada, indicando que a estrutura do carbeto do aço é importante na formação de filmes protetores (KERMANI, 2003).

4.0 PESQUISAS RELACIONADAS COM O TRABALHO APRESENTADO

4.1 ESTUDO DA CORROSÃO POR CO₂

a) Sem fluxo

Com o objetivo de entender quantitativamente a influência da pressão parcial de CO₂, da temperatura e do tempo de exposição na formação de filmes de corrosão protetores, Kinsella et al.(1998) utilizaram a impedância eletroquímica e a perda de massa como métodos de análise. O material de análise foi o aço carbono K1035, com o qual foram confeccionados eletrodos cilíndricos e cupons de corrosão. O eletrólito utilizado para a formação do filme protetor e para as medidas eletroquímicas foi uma solução de NaCl 3 %, com borbulhamento de CO₂ por 2 horas. As medidas de impedância foram realizadas em um ambiente de 1 atm de CO₂, após as amostras serem expostas à formação dos filmes de corrosão, em diferentes ambientes. As análises foram feitas a partir do potencial de circuito aberto com uma amplitude de 5 mV, variando-se a frequência entre 1 mHz e 100 kHz.

Após as análises, Kinsella et al.(1998) verificaram que as taxas de corrosão obtidas com a impedância foram semelhantes às obtidas através da perda de massa, sendo a primeira técnica mais rápida, fornecendo também informações sobre a influência do filme de corrosão formado. Além disso, observou-se que os filmes formados a altas temperaturas e pressões fornecem melhor proteção, a qual também é incrementada com o aumento do tempo de exposição.

Muitos pesquisadores têm focado seus estudos em filmes formados a baixa pressão de CO₂, normalmente abaixo de 1 MPa e poucos trabalhos caracterizam os filmes formados em altas temperaturas e pressões, especialmente acima de 7,382 MPa, pressão supercrítica do dióxido de carbono. Em campo, as pressões são superiores a 100 MPa e as temperaturas acima de 120 °C, onde o CO₂ encontra-se em estado supercrítico (WU, 2004).

Wu et al. (2004) aproveitaram a necessidade de elucidar esta situação para estudar os filmes de corrosão formados em água do mar com CO₂ supercrítico para aço carbono. Para isso utilizaram-se da técnica de impedância eletroquímica, da perda de massa e da microscopia eletrônica de varredura. O teste de perda de massa e a formação dos filmes foram realizados a 1000 atm, variando-se o tempo de exposição (0-144 h) e a temperatura (60-150 °C), sem fluxo. A solução foi purgada com N₂ para retirada de O₂ e depois com CO₂, visando à retirada do N₂ e a saturação com CO₂. O pH da solução de teste foi de 5±0,5. Após a formação dos filmes de corrosão, os testes de EIE foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, variando-se o sinal de amplitude em ± 5mV, entre 10 mHz e 10 kHz, a 90 °C e 1 atm de CO₂.

Os resultados de Wu et al. (2004) demonstraram que houve a formação de filmes protetores nas condições descritas e que a proteção fornecida é melhorada com o aumento do tempo de exposição, até 96 h. O filme formado em temperaturas mais elevadas é mais protetor do que o formado em temperaturas menores, uma vez que se torna mais compacto e contínuo com o aumento da temperatura.

Videm e Koren (1993) estudaram o comportamento eletroquímico do ferro em aço carbono em meios com HCO₃⁻, sem oxigênio (<3 ppb), através da técnica de voltametria. Como eletrólitos, foram utilizadas soluções de NaHCO₃, em concentrações variando entre 0,001 e 0,5 M, com e sem borbulhamento de CO₂ e adição de NaCl.

Para soluções de 0,1 e 0,5 M de NaHCO₃, sem CO₂, observou-se a máxima corrente para potenciais iguais a -0,65 VSCE, sendo os valores de pH iguais a 8,12 e 8,08, respectivamente. Para concentrações menores, verificou-se que o potencial referente à máxima corrente aumenta com a diluição da solução, porém não sofre grandes variações com a agitação. A densidade de corrente para o aço no estado ativo foi influenciada pela transferência de massa, sofrendo aumento com o incremento da agitação (2,2 vezes para 0,5 M NaHCO₃). O efeito da agitação desaparece após a passivação total da superfície. No estado passivado, por algumas vezes, observou-se um segundo pico de passivação em -0,3 VSCE, na região de estado pré-passivo do Fe (VIDEM, 1993).

Com adição de CO₂ na solução de NaHCO₃, observou-se o aumento da concentração de ácido carbônico (de 1,7*10⁻⁵ para 9,7*10⁻⁵ M, para 0,5 M de NaHCO₃), e redução da concentração de CO³⁻² (de 2,0*10⁻² para 3,6*10⁻³ M, para 0,5 M de NaHCO₃) e do pH (7,33, para 0,5 M de NaHCO₃). A saturação com dióxido de carbono desloca o potencial de passivação para valores mais positivos e aumenta a densidade de corrente em aproximadamente 20 vezes. O E_{corr} decresce por causa do aumento da velocidade da reação catódica por conta do H₂CO₃ (VIDEM, 1993).

Nos eletrólitos utilizados por Videm e Korem (1993), a região que antecede a passivação é muito pequena para uma determinação acurada do gradiente de Tafel. Para 0,1 e 0,5 M de NaHCO₃, o valor encontrado foi de 0,13 V/década, evidenciando que os eletrodos nunca estão realmente ativos, mas em um estado pré-passivo, devido à presença de espécies adsorvidas na superfície. Nesta condição, observou-se controle misto por transferência de massa e por transferência de carga. A adição de NaCl não interfere nos resultados obtidos pelas voltametrias.

Mishra et al. (1997) desenvolveram um modelo (Equação 35) para predição da taxa de corrosão (TC) usando princípios termodinâmicos e a teoria da taxa de reação, em função da temperatura. O termo constante depende de fatores ambientais, como a microestrutura do aço e a velocidade de fluxo da solução, que afetam a taxa de corrosão. O limite para a aplicação desta equação ocorre quando o processo corrosivo começa a ser controlado por difusão após a formação de um filme estável sobre a superfície do aço.

Equação 35

$$TC = const.[H^+]^{1,33} P_{CO_2}^{0,67} e^{-Q/k_b T}$$

b) Com fluxo

Efird et al. (1993) estudaram a relação entre as técnicas de laboratório para teste de corrosão por fluxo e a corrosão por fluxo acelerado em aplicações de campo. Para isso foram comparados testes em laboratório de corrosão por fluxo em tubulações retas e em cilindros rotatórios (0-10000 rpm). O material em análise foi o aço carbono tipo 1018 e a temperatura de execução dos testes foi

Em contrapartida, Denpo e Ogawa (1993) encontraram valores de taxa de corrosão próximos para o aço carbono N80, entre as análises realizadas em fluxo em tubulação (perda de massa) e por eletrodo de cilindro rotatório (polarização), através de análise hidrodinâmica. As condições de análise encontram-se na Tabela 2, com solução deaerada e saturada CO₂.

TABELA 2 - CONDIÇÕES DOS TESTES REALIZADOS POR DENPO E OGAWA (1993)

	Tubo	Cilindro Rotatório
Solução de teste	3% NaCl	3% NaCl
Temperatura de teste	353K	353K
Gás	0.1, 1, 4 MPa CO ₂	0.1, 1, 4 MPa CO ₂
Oxigênio dissolvido	10, 100, 500, 1000, 5000 ppb	10, 100, 500, 1000, 5000 ppb
Velocidade	2, 5, 8, 17 m/s	100, 200, 400, 1000 rpm
Duração do teste	96h	60min

As curvas de polarização para o aço N80 (FIGURA 8) demonstram comportamento típico de corrosão generalizada.. Observa-se que as correntes de polarização são dependentes da velocidade de rotação e da concentração do oxigênio dissolvido. Portanto, as taxas de corrosão (calculadas com $\beta_a = 142$ mV e $\beta_c = 71$ mV) do aço N80 aumentaram com a velocidade de rotação (DENPO, 1993).

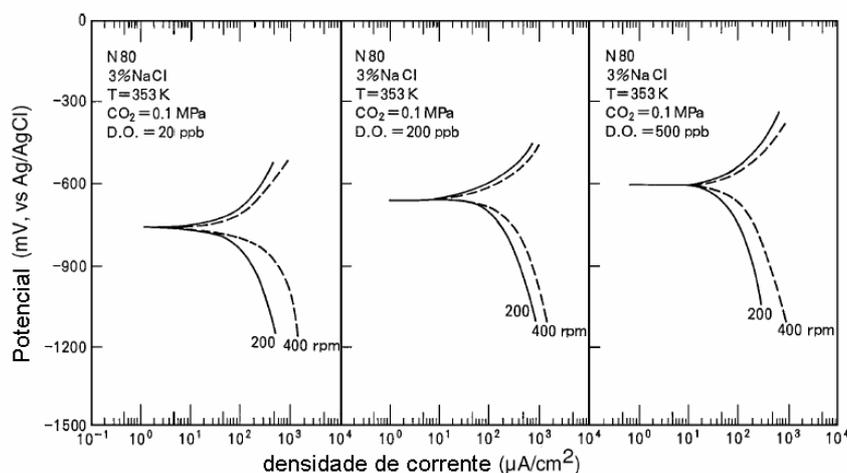


FIGURA 18 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA ECR DE N80 (DENPO, 1993)

Utilizando um circuito fechado para simulação de fluxo, Hara et al.(2000) analisaram o efeito da velocidade do fluxo na taxa de corrosão de aço carbono (N80) em meios com CO₂. Uma solução de NaCl 5 %, deaerada ([O₂] < 10 ppb), foi utilizada para os testes, com pressão parcial de CO₂ que variou entre 0,4 e 4 MPa. A temperatura variou entre 180 e 450 °C e a duração dos testes foi de 96h. A taxa de corrosão foi determinada por perda de massa, em velocidades do fluido iguais a 2, 8 e 17 m/s. Como resultado, observou-se que as taxas de corrosão aumentaram com o aumento da velocidade do fluxo e com a elevação da temperatura. Não foram observados filmes de corrosão para velocidades superiores a 2 m/s. Comprovando-se a dependência de Sh em relação a Re^{0,83}, concluiu-se que a taxa de corrosão obedeceu à etapa de controle por transferência de massa, exceto para regime estático.

De Waard e Millians (1975) utilizaram-se das técnicas de perda de massa e resistência à polarização linear para obter a relação entre a taxa de corrosão por ácido carbônico e a pressão de CO₂. Foram utilizados eletrodos de trabalho cilíndricos de aço carbono X52, os quais foram expostos a um eletrólito aquoso de NaCl a 0,1 % e CO₂, além de uma agitação vigorosa, a qual forneceu uma velocidade de fluxo ao redor dos eletrodos de 1 m/s. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas com velocidade de varredura de 1 mV/s e o teste de perda de massa foi realizado com um tempo de exposição de 7 dias. As inclinações anódicas de Tafel variaram de 30 a 60 mV, sendo 40 mV o valor mais comum.

Nas condições estudadas por de Waard e Milliams (1975), a taxa de corrosão do aço pelo ácido carbônico obedeceu a relação:

$$\text{Equação 38} \quad \log i_{corr} = -1,3pH + const$$

Como conclusões adicionais, obteve-se que a taxa de corrosão não é limitada pela difusão de H⁺. O efeito da temperatura na taxa de corrosão, para um determinado pH, pôde ser descrito com uma energia de ativação de 10,7 kcal/mol. A predição quantitativa das taxas de corrosão como função da pressão parcial de CO₂ e da temperatura é possível, através da Equação 39 (Equação de Waard-Milliams, 1991), desde que não ocorra passivação (de WAARD, 1991).

Equação 39

$$\log i_{corr} = 5,8 - \frac{1710}{T} + 0,67 \log(P_{CO_2})$$

Esta equação resulta em valores de taxa de corrosão na pior situação. Para situações reais, devem ser considerados fatores de correção em algumas situações, como para soluções não-saturadas, uma vez que ela foi desenvolvida para aplicações em soluções saturadas com o produto de corrosão; e para elevadas temperaturas, com o objetivo de contabilizar os filmes formados nestas condições (de WAARD, 1991).

A Equação 39 pode ser representada pelo diagrama abaixo, com as mesmas ressalvas. (de WAARD, 1991):

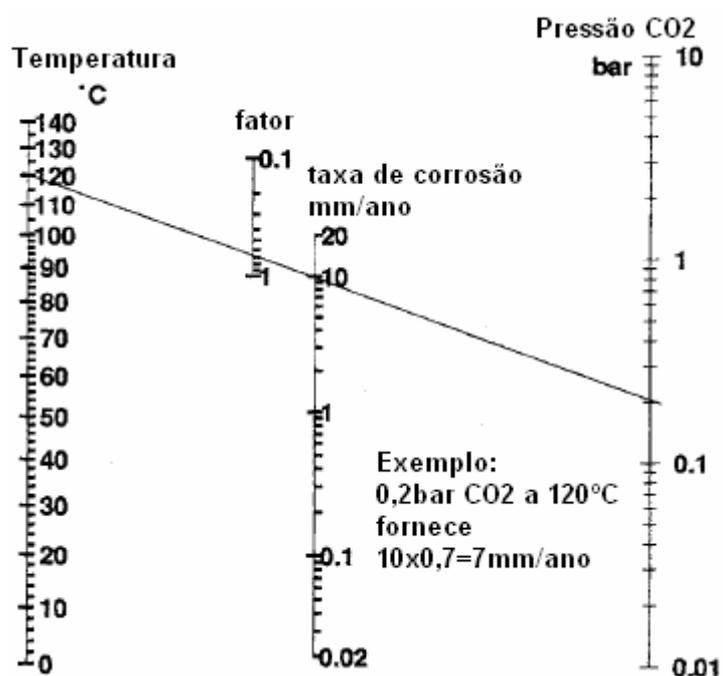


FIGURA 19 - DIAGRAMA PARA CORROSÃO POR CO₂ (de WAARD, 1991)

Com o objetivo de estabelecer um modelo eletroquímico para predição da corrosão por CO₂ em aço carbono, Nesic et al. (1996) utilizaram o eletrodo de cilindro rotatório com velocidades de rotação entre 0 e 5000 rpm. Os seguintes materiais foram utilizados como eletrodo de trabalho: aço ASTM A537 grau 1 e aço X-65. As variáveis controladas durante os testes foram: pH (3 a 6), concentrações de O₂ (< 20 ppb), Fe²⁺ (< 1 ppm) e CO₂, e temperatura (20 a 80

°C). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de NaCl a 1 % (massa), a qual foi deaerada e/ou saturada por no mínimo 60 minutos com N₂ ou CO₂. Logo após a imersão dos eletrodos de trabalho no eletrólito, mediram-se os potenciais de circuito aberto (OCP). As medidas de resistência à polarização linear foram obtidas variando-se o potencial em ± 5 mV em relação ao OCP, com uma velocidade de varredura igual a 0,1 mV/s. Ao final destas, foram iniciadas voltametrias de OCP-(500/600) mV a OCP+(100/200) mV, com velocidade de varredura igual a 0,1 mV/s ou 0,2 mV/s. Foram realizadas também impedâncias, com amplitude igual a ± 5 mV, em um intervalo de frequência entre 1 mHz e 100 kHz.

Como resultado dos experimentos, Nesic et al. (1996) verificaram que, para soluções deaeradas com N₂, entre valores de pH 3 e 4, a reação catódica predominante é a redução do H⁺, exceto em velocidades de rotação muito baixas e condições estáticas, onde observa-se a redução do H₂O. O comportamento descrito por Tafel para a redução do H⁺ somente foi observado em altas rotações (inclinação = 120 mV/década). Para correntes além da corrente limite, especialmente para pH > 5, a redução do H₂O se torna dominante, estando sob controle por ativação (inclinação \approx 120mV/década). A dissolução do ferro segue o comportamento de Tafel para baixos sobrepotenciais (inclinação \approx 40 mV/década) e não demonstrou ser sensível ao fluxo.

Para soluções com CO₂, existe uma reação catódica adicional, a de redução do H₂CO₃. Em pH = 4, as reduções do H⁺ e do H₂CO₃ possuem magnitudes similares em baixas rotações. Para velocidades de rotação mais altas, a redução do H⁺ é dominante (FIGURA (a)). Verificou-se que o icorr possui um componente independente do fluxo, controlado pela hidratação lenta do CO₂ a H₂CO₃. Analisando o comportamento do icorr em relação ao aumento da velocidade de rotação, observa-se um efeito do fluxo na redução de H⁺. Para pH = 5 (FIGURA (b)), a redução do H₂CO₃ se torna predominante e as correntes limites para esta reação demonstraram ser controladas pela reação química, além de serem quase insensíveis ao fluxo. O icorr não possui variação neste pH. As reações de redução do H₂O e de dissolução não foram afetadas pela adição de CO₂, mantendo as inclinações de Tafel descritas anteriormente. Para ambos os valores de pH, o icorr é regido por controle misto (ativação-reação química).

Em relação à mudança de temperatura, foram obtidas taxas de corrosão iguais a 1 mm/ano (20 °C), 2,5 mm/ano (50 °C) e 3,0 mm/ano (80 °C), para meios com CO₂, regime estático e pH=5. Enquanto a reação catódica aumenta com o incremento da temperatura, a reação anódica não sofre grande aceleração (NESIC, 1996).

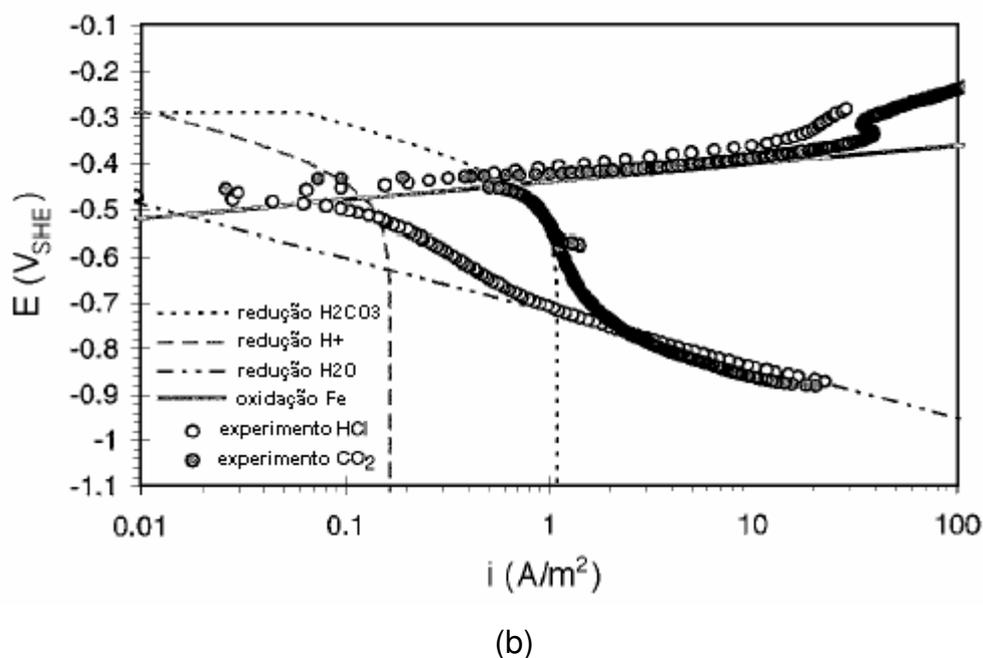
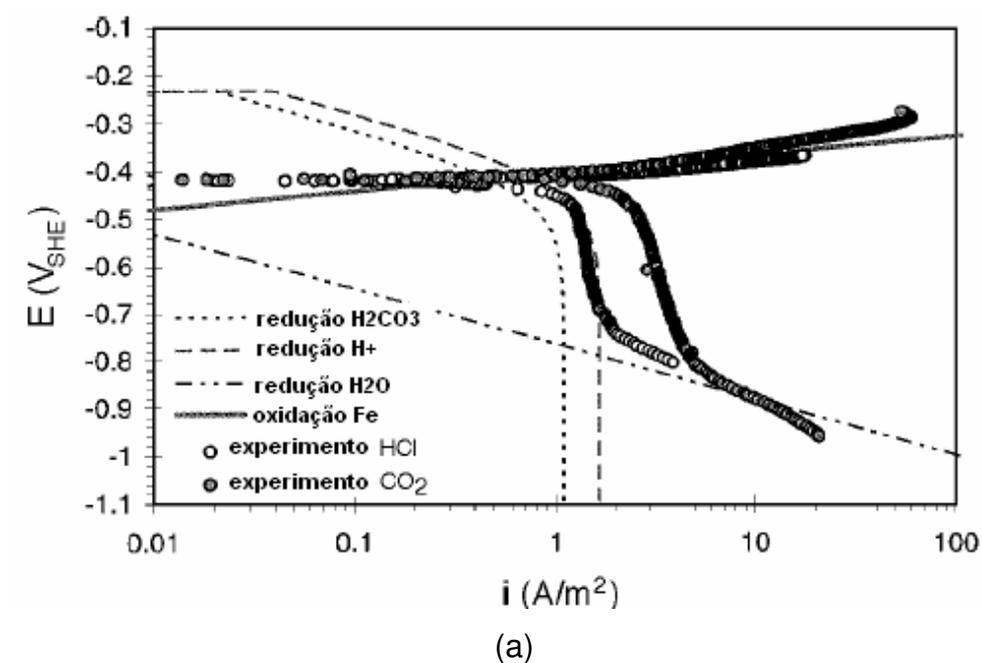


FIGURA 20 - EFEITO DO CO₂ NA CORROSÃO DO AÇO ST52, EM SOLUÇÃO DE NaCl 3 %, PCO₂ = 1 BAR, T = 20 °C, 1000 RPM. (A) PH = 4. (B) PH = 5 (NESIC, 1996)

Com o passar do tempo, novas técnicas têm sido propostas para o monitoramento da corrosão por CO₂, como a análise harmônica, discutida por Durnie *et al.* (2002). Em seu trabalho, objetivou-se a comparação desta técnica com a de RPL de forma a viabilizá-la. Para isso, foram utilizados eletrodos de cilindro rotatório, confeccionados com aço carbono grau 1022. A velocidade de rotação destes eletrodos foi de 1000 rpm e o eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 3 % (massa/volume) contendo 100 mg/l de bicarbonato de sódio, saturado com CO₂. A polarização linear foi realizada com variação de ± 10 mV e com velocidade de varredura igual a 0,1 mV/s. A taxa de corrosão foi obtida considerando-se as inclinações de Tafel iguais a 120 mV/década. A análise harmônica foi realizada com 30 mV de amplitude e 100 mHz de frequência.

Durnie *et al.* (2002) verificaram que a análise harmônica fornece resultados comparativos aos da resistência à polarização linear para diversas condições de corrosão por CO₂. Além disso, observou-se que as medidas de correntes harmônicas são independentes dos fatores cinéticos associados à contenção das taxas de corrosão pela adsorção de inibidores e fases de hidrocarbonetos. A maior vantagem da técnica de análise harmônica foi a obtenção simultânea das inclinações de Tafel, eliminando a aproximação imposta pelo uso de valores já conhecidos na resistência à polarização linear. Verificou-se que a análise harmônica é uma técnica relativamente rápida, dependendo da frequência escolhida para as medidas.

Como descrito até agora, os testes típicos de laboratório são realizados normalmente em condições estáticas, durando em torno de 1 a 3 dias, ou em condições dinâmicas, mas com período de tempo muito curto de imersão. Mora-Mendoza e Turgoose (2002) realizaram os seus estudos para longos tempos de imersão (até 17 dias), com e sem inibidores, em soluções de 3% NaCl, contendo CO₂ e com valores de pH 3,8 e 5,5. O ECR foi utilizado para os experimentos eletroquímicos, usando como material de análise o aço comum, sendo a velocidade de rotação igual a 1000 rpm. As medidas de resistência à polarização foram realizadas variando-se o potencial em ± 10 mV em relação ao potencial de corrosão, com velocidade de varredura de 1 mV/s.

Mora-Mendoza e Turgoose (2002) observaram que, para pH 3,8, sob regime turbulento, ocorre a formação de filmes protetores (FeCO₃) em curtos

períodos de tempo. E conforme o tempo de exposição é aumentado, a taxa de corrosão sempre aumenta, devido ao aumento da área com resíduos de Fe_3C . Em pH 5,5, a taxa de corrosão sempre aumenta com o tempo, pelo mesmo efeito já descrito. Concluiu-se também que uma área catódica enorme de carvão parece ter um impacto mais importante no comportamento eletroquímico do que produtos de carbonato mal formados.

Em outro trabalho, Wu *et al.* (2004) focaram a caracterização do filme formado sobre o aço N80 em meio com CaCl_2 e NaHCO_3 , com borbulhamento de CO_2 e com fluxo turbulento. Após 72 h, a 80 °C e 0,5 MPa de CO_2 , observou-se a formação de filme livre de trincas, com estrutura laminar e sem falha significativa entre o substrato metálico e o filme formado. A proporção encontrada dos elementos Fe, C e O foi de 1:1:3, sendo a o filme composto principalmente pelo carbonato complexo $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{CO}_3$. O FeCO_3 formado nas condições descritas não apresentou estabilidade, sendo esta característica atribuída ao carbonato complexo e ao tempo de exposição.

O efeito da existência de uma fase de hidrocarboneto no fluxo do fluido corrosivo (água do mar sintética saturada com CO_2) foi verificado por Heuer e Stubbins (1998). Os testes foram realizados em uma tubulação (aço de baixo carbono – 1018), sob fluxo e em circuito fechado, com temperaturas que variaram de 40 a 90 °C e pressões parciais de CO_2 entre 0,27 e 0,79 MPa. As taxas de corrosão foram obtidas através de RE e a superfície das amostras foi analisada via microscopia eletrônica de varredura e raios X. Foram observados três comportamentos distintos: a formação de filmes de corrosão, superfícies de aço completamente expostas (com Fe_3C) e estruturas cristalinas (FeCO_3 ou sais provenientes da água sintética). O parâmetro que mais afetou o comportamento da corrosão foi o fluxo. As espessuras dos filmes de corrosão decresceram com o aumento da turbulência, como resultado do crescimento retardado do filme. Além disso, os filmes com defeitos deram lugar a filmes rugosos, provavelmente pela remoção dos primeiros, facilitando o transporte das espécies reagentes à superfície metálica.

Tan *et al.* (2001) também avaliaram o fluxo bifásico (água do mar + hidrocarboneto) na corrosão por CO_2 . Neste trabalho, as duas fases permaneceram emulsificadas através de agitação, a qual também provocava

fluxo sobre o eletrodo de trabalho (aço UNS G10350). Antes de serem realizadas as análises eletroquímicas (OCP, ruído eletroquímico, corrente galvânica, RPL), as amostras foram expostas ao fluido a 70 °C, durante aproximadamente 39 dias. Como resultado, observou-se que a presença de um óleo viscoso em misturas multi-fásicas pode provocar a sua interação com o filme protetor, resultando num aumento significativo da proteção.

4.2 ESTUDO DA CORROSÃO-EROSÃO POR CO₂

Visando o estudo da corrosão por CO₂ em fluxo bifásico (sólido-líquido), Nesic e Lunde (1994) estudaram o fluxo em tubulação do aço ASTM A537. O monitoramento foi realizado através de técnicas para medição de perda de massa e de espessura. Foi observado que são alcançadas as condições favoráveis para a precipitação do FeCO₃ quando se excede a solubilidade do Fe²⁺. Em temperaturas ambientes (20 °C) e valores de pH entre 5,1 e 6,8, houve dificuldade na formação de filmes de FeCO₃ totalmente protetores em condições de fluxo, mesmo com supersaturação de Fe²⁺. Em valores de pH mais elevados, houve a precipitação do carbonato, porém pouco protetor, reforçando a idéia da fragilidade do filme de Fe₃C. Em temperaturas elevadas (>80 °C) os filmes protetores são formados mais facilmente quando alcança-se, ou se excede, a saturação do Fe²⁺. Nesta condição, os filmes se apresentaram bastante robustos e resistentes a condições severas de fluxo. Verificou-se que grande flutuação nas tensões de cisalhamento causada pelo fluxo bifásico causou maior dano a estes filmes, quando feita a comparação com o fluxo monofásico, sendo observado maior ataque na parte superior dos tubos. Comprovou-se que o filme de carbetto de ferro, inevitavelmente presente, aumenta a taxa de corrosão. Entretanto, é muito susceptível às condições de fluxo, podendo ser erodido. O fluxo bifásico causou uma erosão rápida da camada de Fe₃C no topo do tubo, diminuindo a taxa de corrosão neste local.

Outro estudo referente a este item foi realizado por Shadley *et al.* (1996), o qual teve como objetivo estabelecer a velocidade limiar, a partir da qual a erosão-corrosão ocorre em um cotovelo de aço carbono em meio (solução 3 % NaCl) com areia (diâmetro médio = 155 µm) e saturado com CO₂ (pH da solução

entre 5 e 6). As velocidades de fluxo variaram de 0,61 a 5,2 m/s e a temperatura dos experimentos foi mantida em 93 °C. Nos testes, a formação das camadas de FeCO_3 foi acompanhada com medidas de resistência à polarização linear, por aproximadamente 96 h. Após os testes, foram observados três comportamentos distintos:

- a) Para baixos valores de erosividade, formou-se uma camada de FeCO_3 contínua e protetora, e a taxa de corrosão foi baixa.
- b) Para altos valores, as camadas de FeCO_3 foram impedidas de se formar e a taxa de corrosão uniforme foi alta.
- c) Para valores intermediários, as camadas de FeCO_3 foram formadas em toda a superfície metálica, exceto em pontos onde houve o impacto com as partículas sólidas, resultando em pites profundos.

5.0 MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

5.1 VARIÁVEIS

Com o objetivo de analisar o comportamento eletroquímico do aço carbono em meio com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e dióxido de carbono (CO_2) em relação à corrosão e à erosão-corrosão, as variáveis propostas para este estudo foram: tempo de exposição ao meio antes do experimento (0, 1, 2 e 5 h), velocidade de rotação do ECR (0, 400 e 800 rpm) e fluxos monofásico (líquido) e bifásico (líquido + sólido).

5.2 ELETRODOS

Para os experimentos eletroquímicos foram utilizadas uma célula eletroquímica de três eletrodos, conforme figura abaixo.

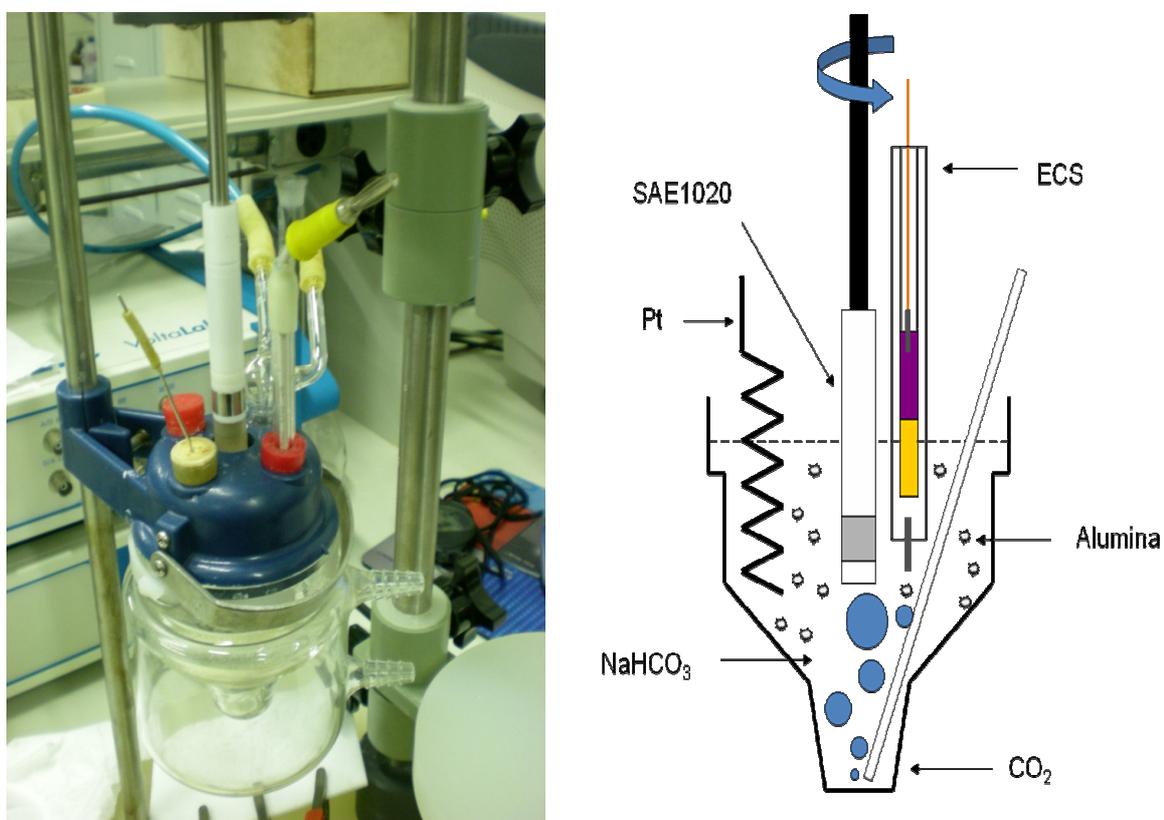


FIGURA 21 - CÉLULA ELETROQUÍMICA UTILIZADA NAS ANÁLISES.

O eletrodo de trabalho foi confeccionado com cilindros em aço carbono tipo SAE 1020 com 12 mm de diâmetro e 8 mm de altura, totalizando uma área geométrica, exposta aos processos eletroquímicos (área lateral), de 3,014 cm² (FIGURA 22). Para cada bateria de análises utilizou-se um corpo de prova diferente, ou seja, não foram repetidos corpos de prova. Optou-se por este procedimento devido à possibilidade de mudança de área superficial com o polimento mecânico, ou o ataque químico do material através da limpeza química.



FIGURA 22 - CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NAS ANÁLISES.

Considerou-se, como uma das premissas deste trabalho, que a rugosidade superficial das amostras é constante, uma vez que todas sofreram retificação simultânea durante a confecção. Antes de serem submetidas às análises, a superfície metálica foi limpa com fibra sintética abrasiva, para remoção de algum óxido que estivesse na superfície, e desengraxada com acetona por, no mínimo, 2 minutos.

Os cilindros em aço carbono foram analisados sob rotação com auxílio de um sistema de eletrodo rotatório da marca EG&G Princeton Applied Research, modelo 636. (Figura 23) As taxas de rotação escolhidas foram: 0, 400 e 800 rpm, esta última determinada pela necessidade de suspender o material sólido com a rotação do eletrodo, quando da análise de fluxo bifásico.



FIGURA 23 - ROTÂMETRO PAR 636

O eletrodo de referência utilizado foi o de Calomelano Saturado (Figura 24) tendo como potencial +240 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio e como eletrodo auxiliar optou-se por uma espiral de platina. A configuração do eletrodo auxiliar foi escolhida de forma a não impedir a movimentação das partículas sólidas na superfície do eletrodo de trabalho, quando do estudo do fluxo bifásico.

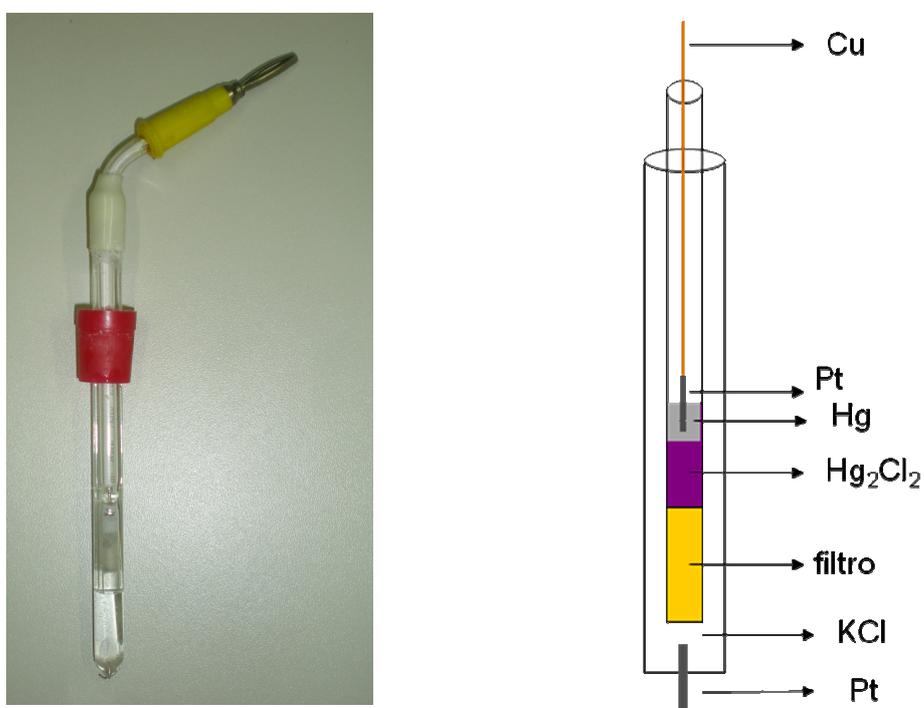


FIGURA 24 - FOTO E ESQUEMA DO ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO

5.3 ELETRÓLITO

Uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,5 M, saturada com CO_2 , foi utilizada como meio de análise (eletrólito), de acordo com as condições utilizadas por Videm e Koren (1993). A solução foi feita com água deionizada e utilizando-se reagente analítico da marca Synth, com mínimo de pureza de 99,7 %. O CO_2 gasoso foi fornecido pela Air Products (Figura 25), com 99,9 % de pureza. Para a obtenção da condição de análise, a solução foi deaerada com borbulhamento de CO_2 por no mínimo 30 minutos. Durante os períodos de exposição antecedentes às análises, continuou-se com o borbulhamento, o qual foi cessado somente durante os experimentos, mantendo-se uma atmosfera rica em CO_2 sobre o eletrólito ($P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$). As condições do eletrólito foram acompanhadas durante todas estas etapas através do monitoramento da temperatura, do pH e da concentração de oxigênio ($[\text{O}_2]$). Estas variáveis foram obtidas com o uso do pHmetro da Wissenschaftlich Technische Werkstätten, modelo 330i (Figura 27), e do oxímetro da Lutron, modelo DO-5510 (Figura 26).



FIGURA 25 - CILINDRO DE O_2



FIGURA 26 - OXÍMETRO LUTRON DO-5510



FIGURA 27 - PHMETRO WTW 3301

Para o estudo do fluxo bifásico, adicionou-se alumina ao eletrólito, com granulometria média de 92,29 μm (conforme distribuição representada na Figura 28), na concentração de aproximadamente 50 g/l. Durante o tempo de exposição antecedente às análises, a alumina foi suspensa pela rotação do eletrodo, com auxílio do borbulhamento de CO_2 . Porém, durante os experimentos foi mantida somente a suspensão pela rotação do eletrodo de trabalho.

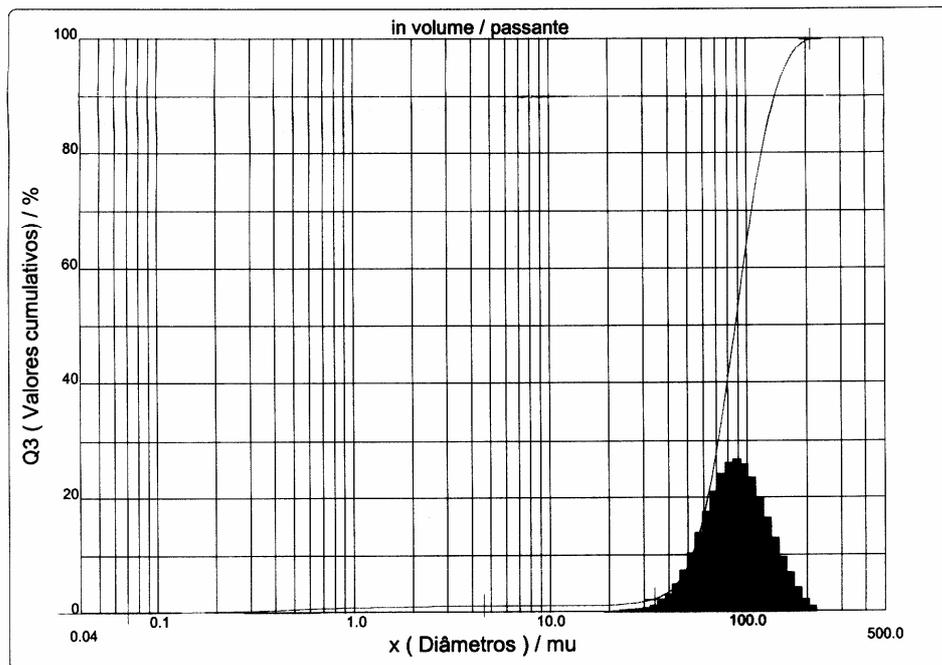


FIGURA 28 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA ALUMINA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS DE FLUXO BIFÁSICO.

5.4 AS TÉCNICAS DE ANÁLISE

As análises foram baseadas nas seguintes técnicas eletroquímicas:

- Potencial de Circuito Aberto (OCP), conforme norma ASTM G 59 – 97 (1997).
- Resistência à Polarização Linear (RPL), em intervalo suficiente para identificação comportamento linear em torno do E_{corr} e com velocidade de varredura mínima para garantir o equilíbrio das reações.
- Polarização Catódica, 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.
- 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.
- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para analisar a formação do filme passivante sobre o cilindro rotatório.

Os testes foram realizados através do equipamento Voltalab PGZ301 (Figura 29), com auxílio do software VoltaMaster4 versão 5.1.0.1, da Radiometer Analytical. Os gráficos apresentados foram gerado através do software Origin 6.1 versão 6.1052 (B232).

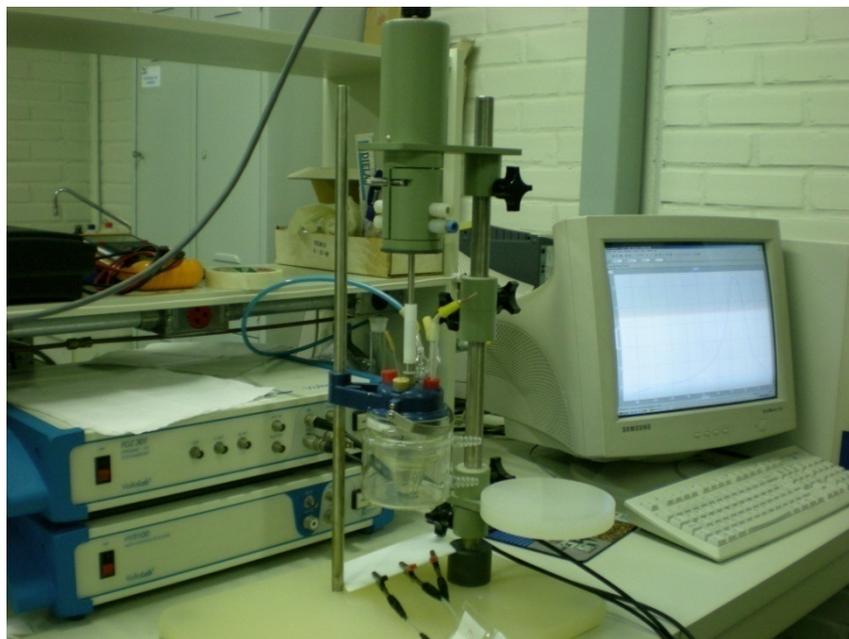


FIGURA 29 - VOLTALAB INTEGRADO À CÉLULA ELETROQUÍMICA E AO ROTÂMETRO

As seqüências utilizadas nas análises foram:

a) Para análise do aço carbono sem tempo de exposição:

- OCP: 55 minutos (ASTM, 1997)
- Cronoamperometria: 1 minuto a -15 mV em relação ao Elivre
- RPL: de -20 mV a 20 mV em relação ao Elivre (MAREK, 1992)
velocidade de varredura = 0,5 mV/s
- Cronoamperometria: 1 minuto a -15 mV em relação ao Elivre
- Polarização catódica: varredura catódica: -690 mV a -1350 mV em relação ao eletrodo de referência
velocidade de varredura = 1 mV/s
- Polarização anódica: -800 mV a 200 mV em relação ao eletrodo de referência
velocidade de varredura = 1 mV/s

b) Para análise do aço carbono com tempo de exposição:

- OCP: 55 minutos (GENTIL, 1983)
- RPL: de -20 mV a 20 mV em relação ao Eivre (MAREK, 1992)
velocidade de varredura = 0,5 mV/s
- Polarização anódica: -800 mV a 200 mV em relação ao eletrodo de referência
velocidade de varredura = 0,5 mV/s

c) Para EIS do aço carbono em estado estacionário:

- OCP: 60 minutos
- EIS
Frequência Inicial: 10kHz
Frequência Final: 25mHz
Amplitude: 5mV
Frequência por década: 10
Potencial: potencial obtido pelo OCP

d) Para EIS do aço carbono em estado dinâmico:

- OCP: 55 minutos com o rotâmetro ligado
mais 5 min com o rotâmetro desligado
- EIS
Frequência Inicial: 10kHz
Frequência Final: 25mHz
Amplitude: 5mV
Frequência por década: 10
Potencial: potencial obtido pelos 5 últimos minutos do OCP

6.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições de análise dos eletrólitos envolvidos no experimento estão descritas na Tabela 3. Estes dados correspondem aos valores médios das condições do eletrólito antes da desaeração, depois da desaeração e após os experimentos terem sido realizados.

TABELA 3 - CONDIÇÕES DE ANÁLISE: VALORES MÉDIOS DE TEMPERATURA (T), PH E CONCENTRAÇÃO DE O₂ ([O₂]) NO SEIO NA SOLUÇÃO.

	Antes da desaeração	Depois da desaeração	Após experimentos
T (C°)	22,40	18,70	19,40
pH	8,86	7,65	7,63
O ₂ (ppm)	4,00	0,50	0,40

Os valores de pH referentes a solução de NaHCO₃ 0,5 M – com e sem CO₂ – estão de acordo com os valores publicados por Videm e Koren[26]. Porém, estes valores são referentes ao seio da solução e não representam o pH na interface solução/metal. Nesta região, como explicado por Crolet et al.(1998), ocorre acidificação do meio, não podendo se desprezar a ação do H⁺.

Todos os eletrólitos desenvolvidos para os experimentos deste trabalho foram submetidos à desaeração de 30 a 35 min. A partir deste período foi constatado que não existe uma diferença significativa do nível de O₂ no eletrólito (TEDESCHI, 2005) como demonstra o experimento de desaeração contido na Tabela 4.

TABELA 4 - TESTE DE DEAERAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NAHCO₃ COM CO₂ A 1 ATM.

Tempo (min)	O ₂ (ppm)	pH	T (C°)
0	4	8,870	23,4
3	2,3	7,658	22,9
5	1,3	7,644	22,6
10	1	7,629	20,6
20	0,9	7,623	19,6
30	0,6	7,627	18,9
35	0,6	7,626	18,9
40	0,6	7,621	18,7

Com o intuito de dar continuidade ao entendimento da influência do tempo de exposição e do fluxo na corrosão e erosão-corrosão por CO₂ do aço carbono AISI 1020, foram utilizadas as seguintes técnicas eletroquímicas:

- a) Potencial de Circuito Aberto;
- b) Resistência a Polarização Linear;
- c) Polarização catódica;
- d) Polarização anódica;
- e) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Os experimentos citados acima, com exceção da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, foram necessários para o entendimento do fenômeno de corrosão do aço carbono em meio com NaHCO₃ e CO₂ e também para se estabelecer uma similaridade com os experimentos propostos por Tedeschi (2005) para a confiabilidade dos resultados aqui propostos.

As análises deste trabalho foram realizadas em tempos de imersão iguais a 0, 1, 2 e 5 horas em rotações de 0, 400 e 800 rpm, tanto para as curvas voltamétricas como para as de impedância eletroquímica. Cada experimento foi realizado pelo menos duas vezes para se certificar da confiabilidade dos dados obtidos. Quando ao final de dois experimentos houvesse divergência nas curvas, um terceiro ou quarto experimento era levado a efeito e as curvas de maior semelhança eram validadas como dados confiáveis.

O Gráfico 1 a seguir demonstra o comportamento das curvas voltamétricas em tempo de imersão igual a 0h e rotações variadas de 0, 400 e 800 rpm.

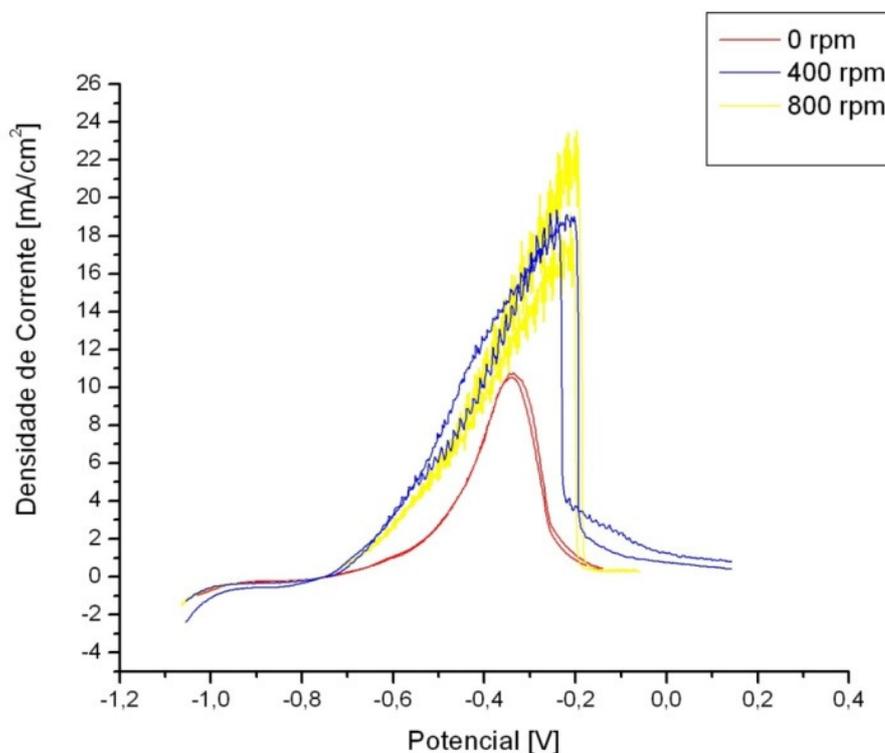


GRÁFICO 1 - CURVAS VOLTAMÉTRICAS. TEMPO DE IMERSÃO DE 0H E ROTAÇÕES DE 0, 400 E 800RPM

Neste Gráfico pode-se perceber três fenômenos que ocorrem com a variação da velocidade de rotação do eletrodo. Primeiro que o potencial de corrosão não se altera com o processo dinâmico mantendo-se sempre em torno de -750mV. Segundo que o eletrodo, quando submetido a rotações mais altas, sofre um significativo aumento da densidade de corrente para se chegar ao potencial de pico. O terceiro fenômeno é o deslocamento da potencial de pico a medida em que se aumenta a rotação do eletrodo.

No Gráfico 2, o comportamento do potencial de pico é facilmente visualizado quando o eletrodo é submetido a experimentos com diferentes rotações. Este deslocamento do potencial de pico ocorre devido ao fato de, na interface eletrólito e eletrodo, os íons de Fe^{+} desprendidos, serem levados pelo fluxo do eletrólito gerado pela variação da rotação do eletrodo.

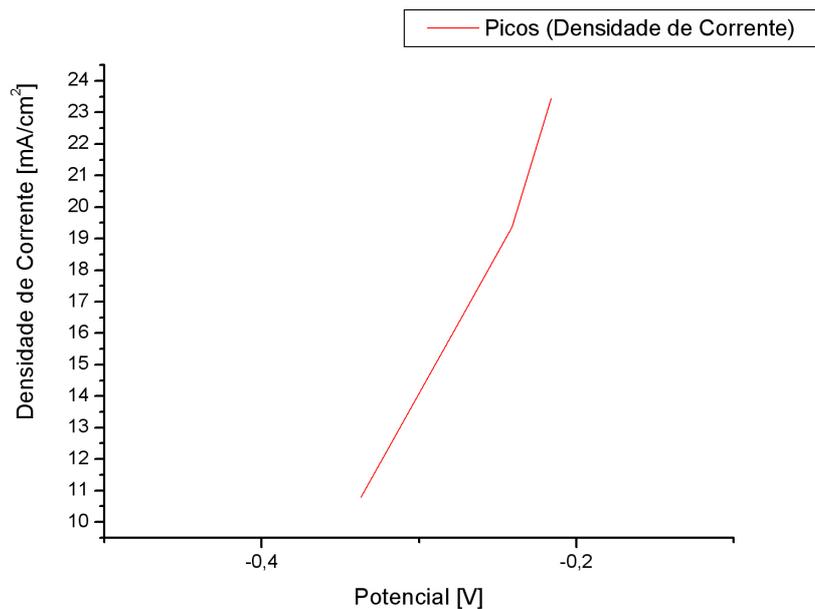


GRÁFICO 2 - DESLOCAMENTO DOS PICOS DE CORRENTE EM RELAÇÃO A VARIÇÃO DA ROTAÇÃO.

A seguir o Gráfico 3 representa o comportamento dos picos de corrente quando submetido a variação da velocidade de varredura. Tanto o fenômeno descrito no Gráfico 1 quanto este a seguir ocorre em modelos de dissolução e precipitação (OGURA, 1979).

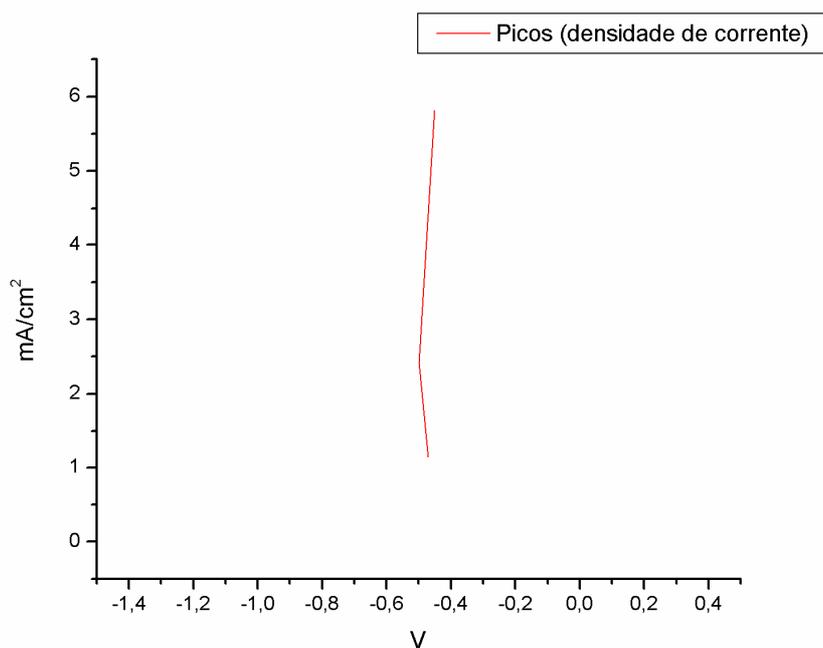


GRÁFICO 3 - PICOS DE CORRENTE EM RELAÇÃO A VARIÇÃO DA ROTAÇÃO.

Conforme Calandra (1974) para um modelo de dissolução e precipitação a variação da velocidade de varredura não altera o potencial de pico, mas sim a corrente de pico. Como o experimento realizado admite o mesmo comportamento pode-se concluir que a corrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 e CO_2 é um modelo de dissolução e precipitação.

Para modelos de dissolução e precipitação K. Ogura (1979) estabelece que este modelo existem quatro casos distintos que podem controlar a reação. São eles:

- Caso A: a dissolução do metal é determinante para a taxa de reação;
- Caso B: a reação de formação do hidróxido é determinante para a taxa de reação;
- Caso C: a formação do filme de passivação é determinante para a taxa de reação e o potencial é pequeno;
- Caso D: a formação do filme de passivação é determinante para a taxa de reação e o potencial é grande.

Para cada um desses casos Ogura (1979) estabeleceu uma equação matemática

- Caso A: **Equação 40**
$$\frac{\partial E}{\partial \ln i} = \frac{RT}{\alpha F}$$

- Caso B: **Equação 41**
$$\frac{\partial E}{\partial \ln i} = \frac{RT}{(1+\alpha)F}$$

- Caso C: **Equação 42**
$$\frac{\partial E}{\partial \ln i} = \frac{RT}{\beta F}$$

- Caso D: **Equação 43**

$$\frac{\partial E}{\partial \ln i} = \frac{RT}{2F}$$

Para o caso em estudo admite-se $\alpha=0,5$, temperatura de ensaio de 290K, $R_{gás}=8,314472$ [cm³·MPa·K⁻¹·mol⁻¹] e $F = 96485,3399$ [cm³·MPa·K⁻¹·mol⁻¹]

Substituindo esses valores na seguinte equação teremos:

Equação 44
$$\frac{RT}{F} = \frac{8,314472 \cdot 290}{96485} = 0,025$$

Adotando-se este valor nas equações 40, 41, 42 e 43 propostas por Ogura (1979) teremos:

- Caso A:

$$\frac{\partial E}{\partial \ln i} = \frac{0,025}{\alpha} = \frac{0,025}{0,5} = 0,05$$

Equação 45

$$E = 0,05 \ln i$$

- Caso B:

$$\frac{\partial E}{\partial \ln i} = \frac{0,025}{1 + \alpha} = \frac{0,025}{1,5} = 0,01667$$

Equação 46

$$E = 0,01667 \ln i$$

- Caso C:

$$\frac{\partial E}{\partial \ln i} = \frac{0,025}{3} = 0,00833$$

Equação 47

$$E = 0,00833 \ln i$$

- Caso D:

$$\frac{\partial E}{\partial \ln i} = \frac{0,025}{2} = 0,0125$$

Equação 48

$$E = 0,0125 \ln i$$

Analisando a região de Butler-Volmer no caso em estudo com as curvas de tendências traçadas a partir das equações 45, 46, 47 e 48 propostas por Ogura (1979) obteremos o Gráfico 6.

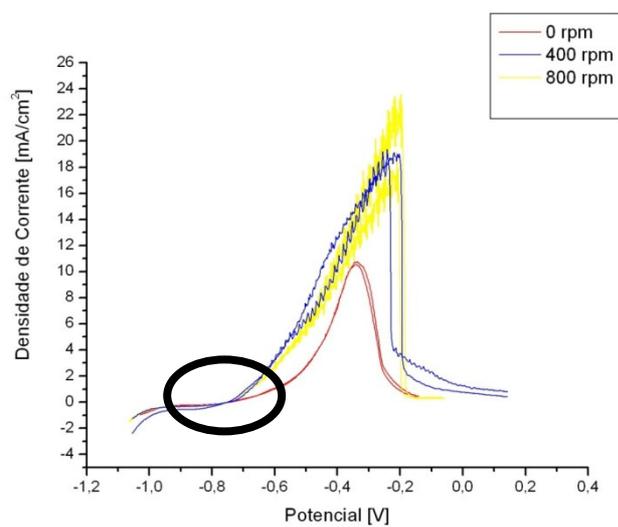


GRÁFICO 4 - REGIÃO DE BUTLER-VOLMER

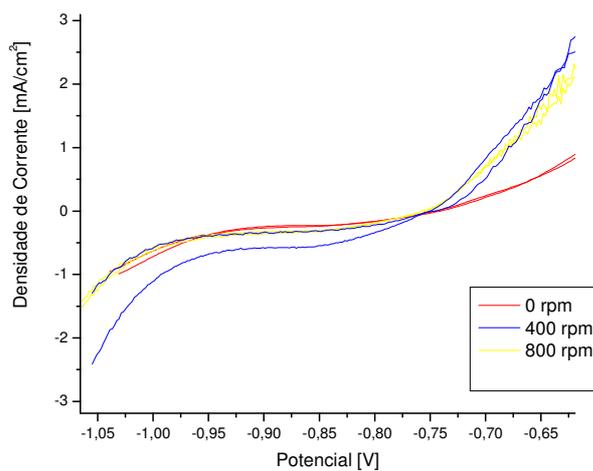


GRÁFICO 5 - REGIÃO DE BUTLER-VOLMER AMPLIADA

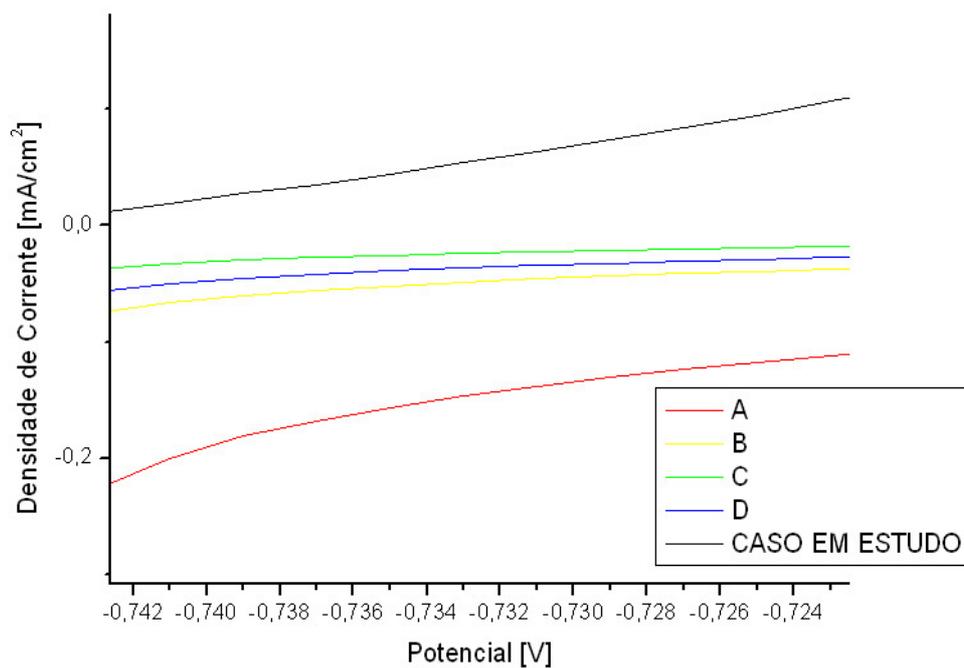


GRÁFICO 6 - CURVAS DE TENDÊNCIAS DAS EQUAÇÕES 46, 47, 48 E 49 RELACIONADAS COM O CASO EM ESTUDO.

Analisando o comportamento das tendências das curvas, pode-se concluir que, conforme K. Ogura, o caso em estudo, assim como o modelo de dissolução e precipitação é regido pelo caso A, ou seja, a dissolução do metal é determinante para a taxa de reação.

Z.Q. Bai et al (2006) descreve que formação do filme passivante que se forma no interior das superfícies de boilers ou outros reservatórios com presença de CO₂ em tubos de aço, pode impedir notavelmente a transferência de massa e o processo de reação do eletrodo é controlado pela difusão de íons na corrosão do filme.

Os experimentos de Impedância Eletroquímica, com a intenção de caracterizar a interface metal-solução, seguiram os mesmos parâmetros de variáveis das voltametrias, ou seja, tempo de exposição de 0, 1, 2 e 5 horas e velocidade de rotação do eletrodo de 0, 400 e 800 rpm. Os dados obtidos pelas análises de impedância eletroquímica sem a adição de alumina estão a seguir. Primeiramente serão demonstrados os gráficos e os dados correspondentes e posteriormente será feita a análise desses dados. Os valores de resistência e capacitâncias demonstrado nas tabelas foram obtidos através da regressão circular realizada pelo programa Voltalab.

Através do Gráfico 7 obtem-se os dados da Tabela 5 para 0 hora de exposição.

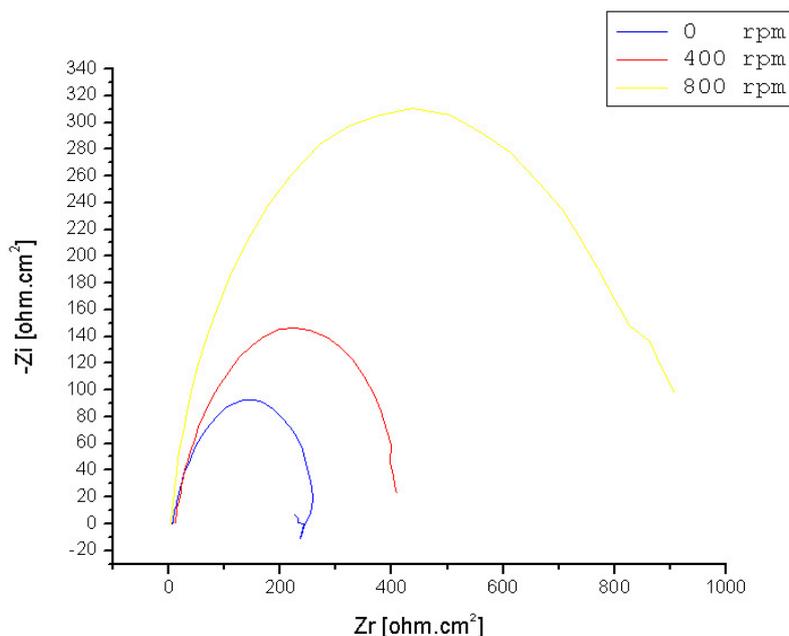


GRÁFICO 7 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA 0H DE EXPOSIÇÃO A 0, 400 E 800RPM.

TABELA 5 - DADOS DA IMPEDÂNCIA DE 0H DE A 0,400 E 800RPM

	0rpm	400rpm	800rpm
R1 [ohm.cm²]	7,196	7,872	3,133
R2 [ohm.cm²]	266,9	508,9	838,2
C [μF/cm²]	596,2	393,9	474,6

Através do Gráfico 8 obtem-se a Tabela 6 para 1 hora de exposição.

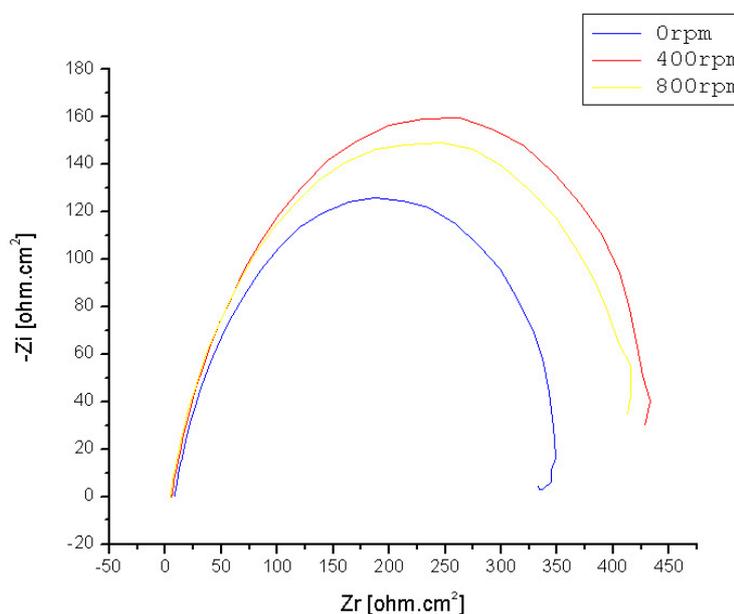


GRÁFICO 8 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA 1H DE EXPOSIÇÃO A 0, 400 E 800RPM.

TABELA 6 - DADOS DA IMPEDÂNCIA DE 1H DE A 0, 400 E 800RPM

	0rpm	400rpm	800rpm
R1 [ohm.cm²]	9,011	5,936	4,584
R2 [ohm.cm²]	363,5	455,9	442,4
C [μF/cm²]	691,6	872,6	899,2

Através do Gráfico 9 obtém-se a Tabela 7 para 2 horas de exposição.

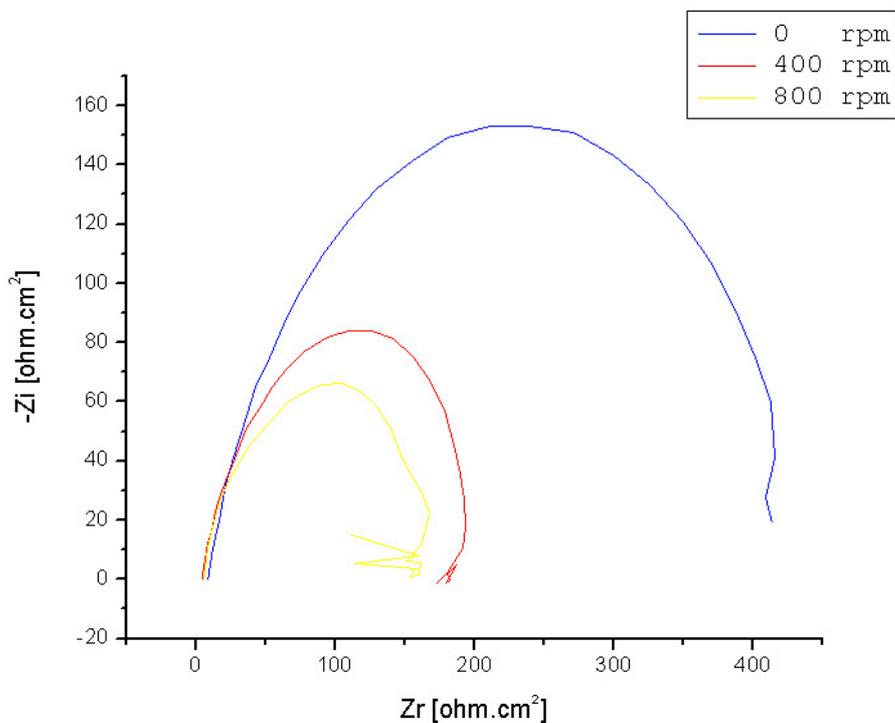


GRÁFICO 9 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA 2H DE EXPOSIÇÃO A 0, 400 E 800RPM.

TABELA 7 - DADOS DA IMPEDÂNCIA DE 2H DE A 0, 400 E 800RPM

	0rpm	400rpm	800rpm
R1 [ohm.cm²]	8,454	5,01	5,287
R2 [ohm.cm²]	438,2	207,6	177,8
C [μF/cm²]	907,9	766,4	715,8

Através do Gráfico 10 obtém-se a Tabela 8 para 5 horas de exposição.

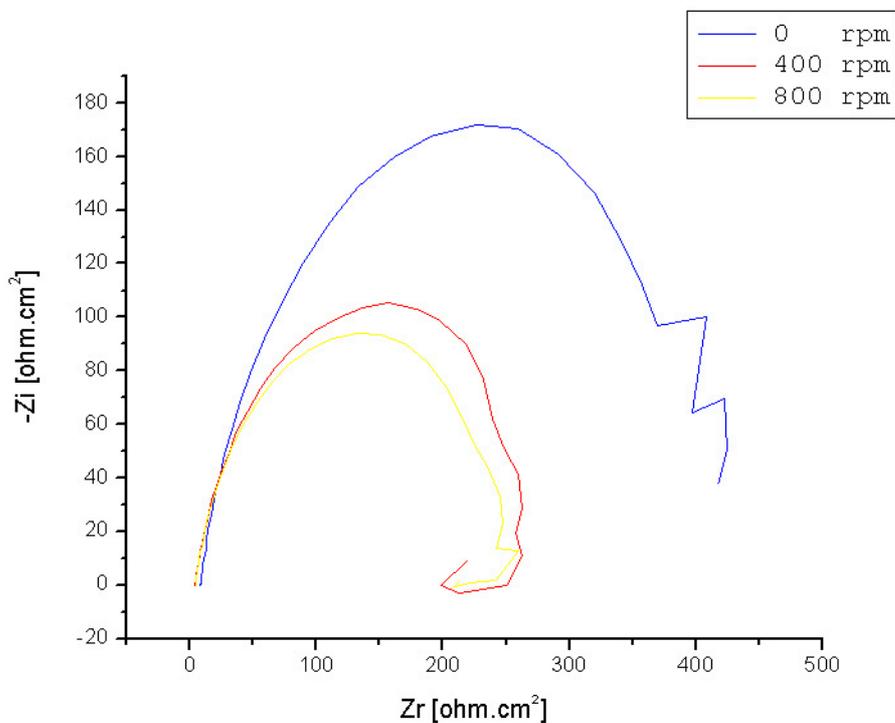


GRÁFICO 10 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA 5H DE EXPOSIÇÃO A 0, 400 E 800RPM.

TABELA 8 - DADOS DA IMPEDÂNCIA DE 5H DE A 0, 400 E 800RPM

	0rpm	400rpm	800rpm
R1 [ohm.cm²]	7,935	4,151	4,426
R2 [ohm.cm²]	413,4	289,1	259,6
C [μF/cm²]	1216	869,7	772,3

Através dos Gráficos 11, 12 e 13 obtém-se a Tabela 9 com rotação constante e tempo de exposição variando em 0, 1, 2 e 5 horas.

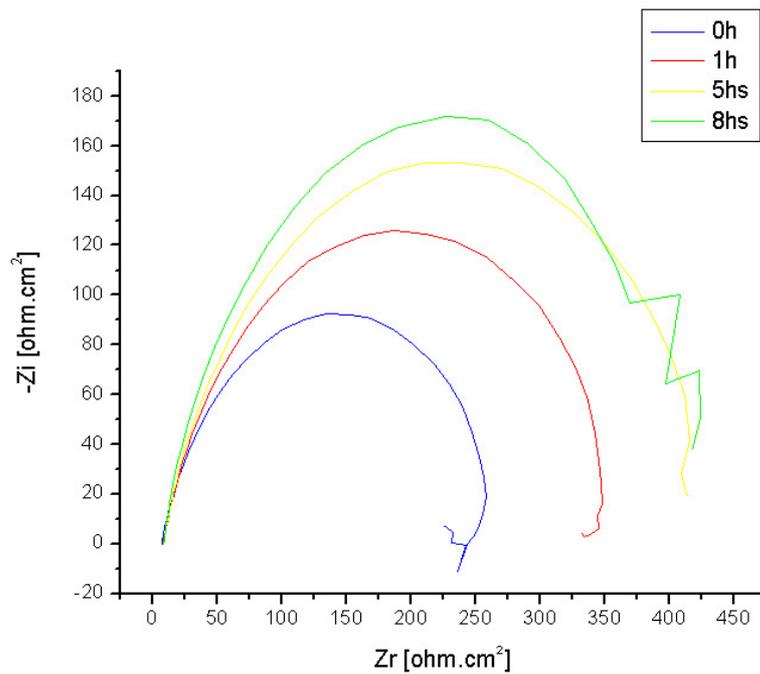


GRÁFICO 11 - DIAGRAMA DE NYQUIST A 0RPM PARA 0, 1, 2 E 5 HORAS DE EXPOSIÇÃO.

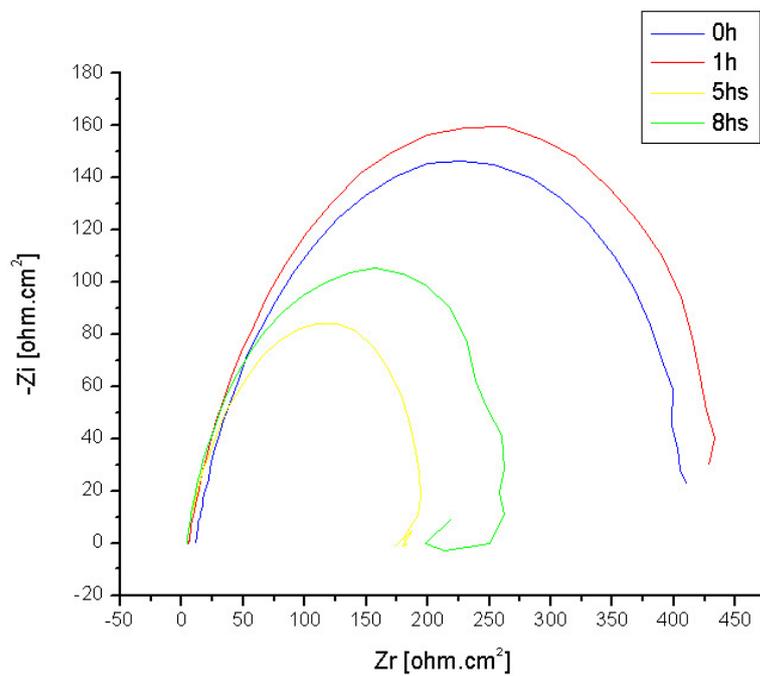


GRÁFICO 12 - DIAGRAMA DE NYQUIST A 400RPM PARA 0, 1, 2 E 5 HORAS DE EXPOSIÇÃO.

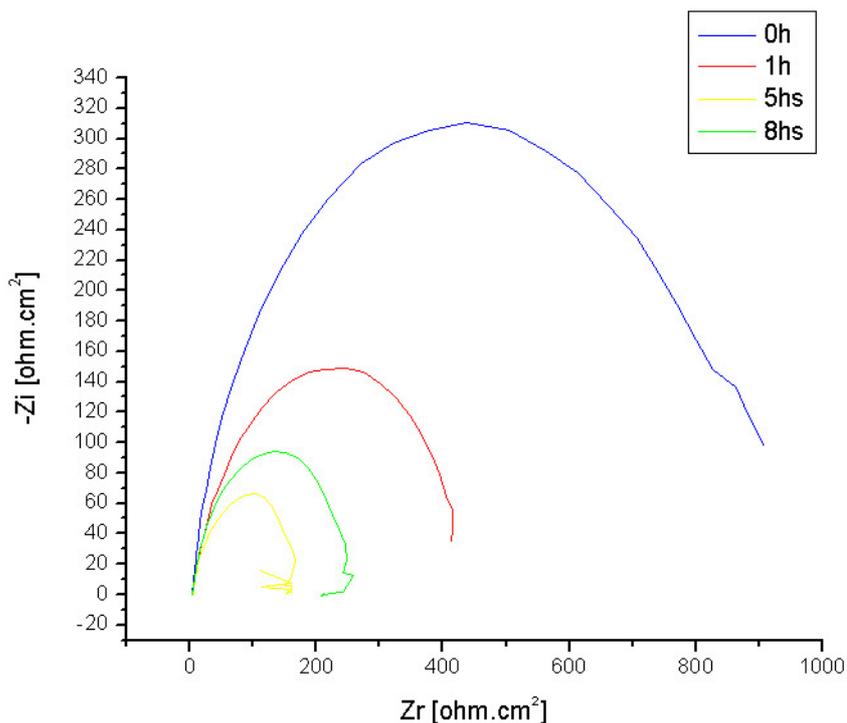


GRÁFICO 13 - DIAGRAMA DE NYQUIST A 800RPM PARA 0, 1, 2 E 5 HORAS DE EXPOSIÇÃO.

TABELA 9 - RESISTÊNCIA DO SISTEMA E CAPACITÂNCIA PARA DIFERENTES ROTAÇÕES E TEMPOS DE EXPOSIÇÃO.

0 rpm		
Exposição (hora)	R2 (ohm.cm ²)	C (μF/cm ²)
0	267	569.2
1	363	691.0
2	438	907.0
5	413	1216.0

400 rpm		
Exposição (hora)	R2 (ohm.cm ²)	C (μF/cm ²)
0	509	394
1	455	872.0
2	207	766.0
5	289	869.0

800 rpm		
Exposição (hora)	R2 (ohm.cm ²)	C (μF/cm ²)
0	838	475
1	442	899
2	177	715
5	259	772

Com os dados da Tabela 9 pode-se correlacionar os dados estabelecendo relações entre as grandezas envolvidas no experimento para poder analisar como cada uma delas se comporta em detrimento de outra.

Mantendo-se o tempo de exposição constante e variando-se a rotação, pode-se perceber, conforme a Tabela 10 e o Gráfico 14, que o comportamento da resistência do sistema para 0h de exposição tende a aumentar bruscamente com o acréscimo da rotação, já para tempos de exposição de 1h este acréscimo não é muito significativo. Para 2h e 5h de exposição a resistência sofre um pequeno decréscimo se mantendo constante.

TABELA 10 - VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM DIFERENTES ROTAÇÕES PARA TEMPO DE EXPOSIÇÃO CONSTANTE.

0h	
Rotação (rpm)	R2 (ohm.cm ²)
0	267
400	509
800	838

1h	
Rotação	R2 (ohm.cm ²)
0	363
400	455
800	442

2h	
Rotação	R2 (ohm.cm ²)
0	438
400	207
800	177

5h	
Rotação	R2 (ohm.cm ²)
0	413
400	289
800	259

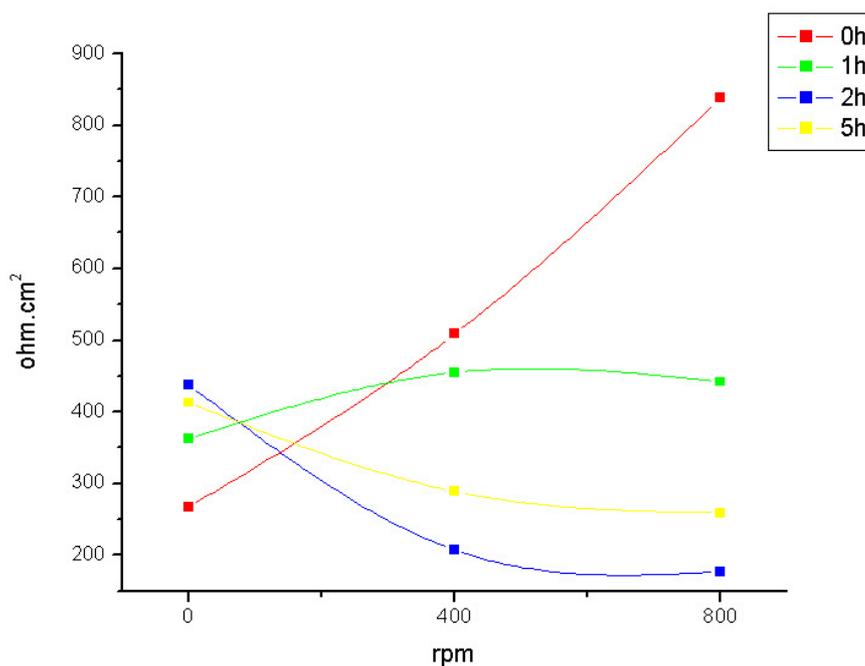


GRÁFICO 14 - VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM DIFERENTES ROTAÇÕES PARA TEMPO DE EXPOSIÇÃO CONSTANTE.

Mantendo-se o tempo de exposição constante e variando-se a rotação, pode-se perceber, conforme a Tabela 11 e o Gráfico 15, que o comportamento da capacitância do sistema para 0h de exposição sofre um pequeno descréscimo,

para 1h de exposição a capacitância tende a aumentar e se manter a níveis constantes, para 2h e 5h de exposição a capacitância sofre uma diminuição considerável.

TABELA 11 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA EM DIFERENTES ROTAÇÕES PARA TEMPO DE EXPOSIÇÃO CONSTANTE.

0h	
Rotação (rpm)	C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
0	569,2
400	394
800	475

1h	
Rotação	C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
0	691
400	872
800	899

2h	
Rotação	C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
0	907
400	766
800	715

5h	
Rotação	C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
0	1216
400	869
800	772

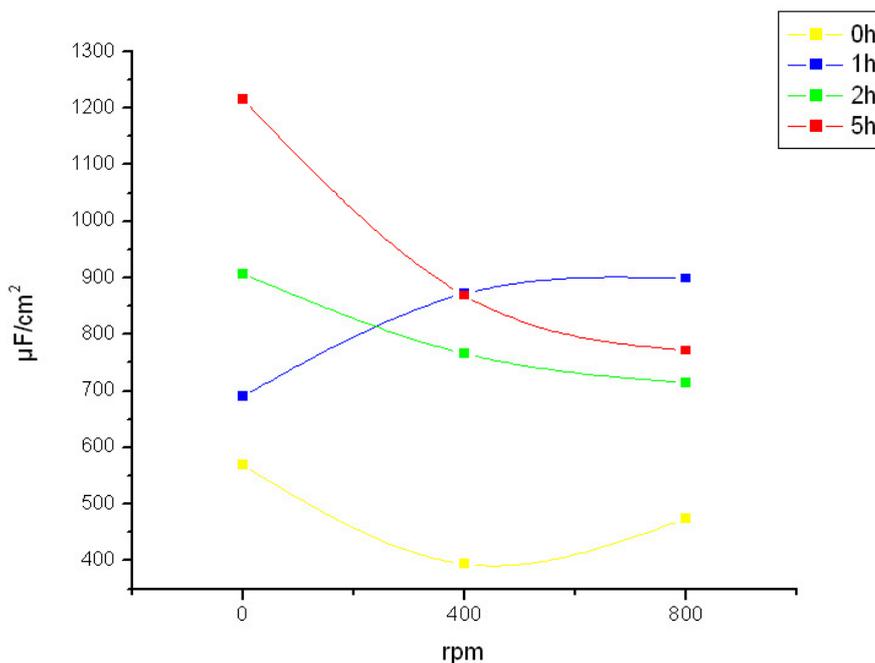


GRÁFICO 15 - VARIÇÃO DA CAPACITÂNCIA EM DIFERENTES ROTAÇÕES PARA TEMPO DE EXPOSIÇÃO CONSTANTE.

Mantendo-se as rotações constantes e variando-se o tempo de exposição, pode-se perceber, conforme a Tabela 12 e o Gráfico 16, que o comportamento da resistência para rotações no estado estacionário sofre um aumento da resistência até 2 horas de exposição, se mantendo praticamente constante até 5h de exposição. Para rotações de 400rpm e 800rpm a resistência sofre um decréscimo nas duas primeiras horas com uma tendência a aumentar no decorrer das próximas 5 horas. Provavelmente o que ocorre é que no estado estacionário a formação do filme passivante se dá sem a interferência do fluxo causado pela rotação, já para os casos de 400rpm e 800rpm devido a presença do fluxo do eletrólito na interface a formação do filme é prejudicada.

TABELA 12 - VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO COM ROTAÇÕES CONSTANTES

0 rpm	
Exposição (hora)	R2 (ohm.cm ²)
0	266
1	363
2	438
5	413

400 rpm	
Exposição (hora)	R2 (ohm.cm ²)
0	509
1	455
2	207
5	289

800 rpm	
Exposição (hora)	R2 (ohm.cm ²)
0	838
1	442
2	177
5	259

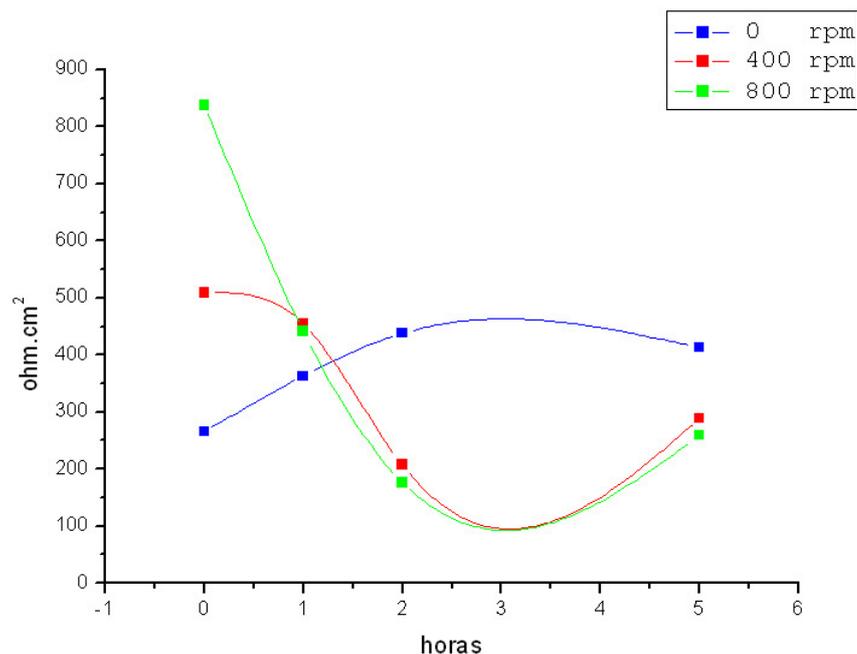


GRÁFICO 16 - VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO COM ROTAÇÕES CONSTANTES.

Mantendo-se as rotações constantes e variando-se o tempo de exposição, pode-se perceber, conforme a Tabela 13 e o Gráfico 17, que o comportamento da capacitância para rotações no estado estacionário tende a aumentar com o decorrer do tempo. Para 400rpm e 800rpm o comportamento da capacitância na interface é praticamente igual, ou seja, na primeira hora a capacitância sofre um acréscimo acentuado, na segunda hora um pequeno decréscimo e um gradativo acréscimo até a quinta hora. Provavelmente no estado estacionário a formação de um filme poroso se dá forma mais fácil devido a ausência do fluxo do eletrólito na interface. A partir do momento que o processo se torna dinâmico, a velocidade de rotação parece não interferir, criando um filme menos capacitivo e conseqüentemente menos poroso.

TABELA 13 - VARIACÃO DA CAPACITÂNCIA EM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO COM ROTAÇÕES CONSTANTES.

0 rpm	
Exposição (hora)	C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
0	569
1	691
2	907
5	1216

400 rpm	
Exposição (hora)	C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
0	394
1	872
2	766
5	869

800 rpm	
Exposição (hora)	C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
0	475
1	899
2	715
5	772

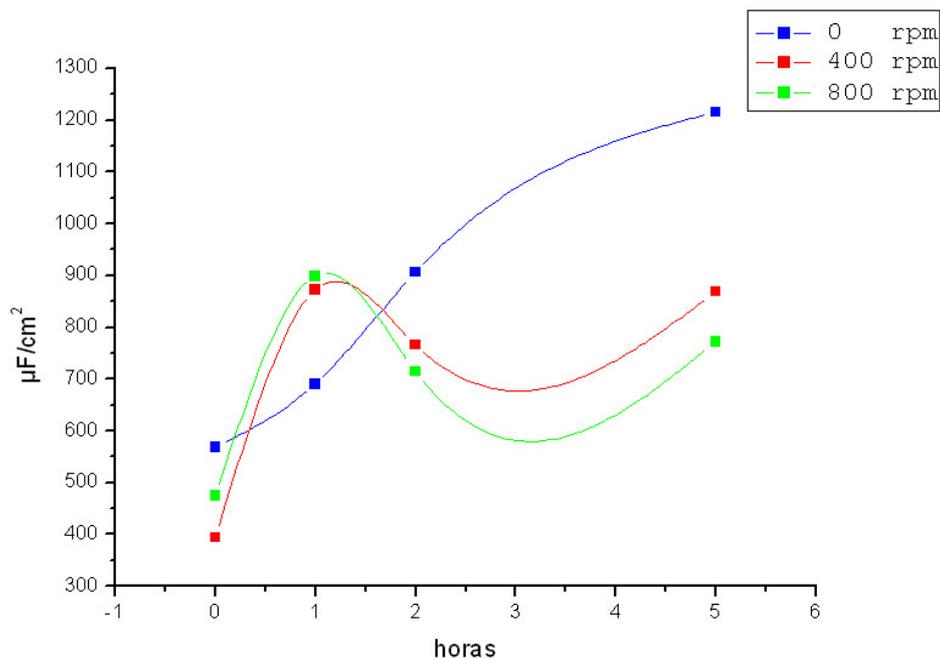


GRÁFICO 17 - VARIAÇÃO DA CAPACITÂNCIA EM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO COM ROTAÇÕES CONSTANTES.

Os experimentos com adição de alumina só foi realizado com rotações de 800rpm por ser o único estágio em que a alumina suspende devido à velocidade do rotâmetro. A Tabela 14 demonstra os dados obtidos através da impedância eletroquímica à rotação de 800rpm.

TABELA 14 - DADOS DA IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA A 800RPM E TEMPO DE EXPOSIÇÃO VARIADA DE 0, 1, 2 E 5 HORAS.

0h	800rpm
R1 [ohm.cm ²]	3,222
R2 [ohm.cm ²]	2493
C [µF/cm ²]	201,7

1h	800rpm
R1 [ohm.cm ²]	5,959
R2 [ohm.cm ²]	1759
C [µF/cm ²]	452,3

2h	800rpm
R1 [ohm.cm ²]	3,587
R2 [ohm.cm ²]	1957
C [μF/cm ²]	498

5h	800rpm
R1 [ohm.cm ²]	3,842
R2 [ohm.cm ²]	3960
C [μF/cm ²]	321,5

A Tabela 15 e o Gráfico 18 demonstram a interferência da alumina em um processo dinâmico na interface do sistema com a alteração das resistências da dupla camada, bem como a capacitância.

TABELA 15 – RESISTÊNCIA A IMPEDÂNCIA E CAPACITÂNCIA PARA O SISTEMA COM E SEM ALUMINA.

	Sem Alumina	Com alumina
0h	800rpm	800rpm
R1 [ohm.cm ²]	3,133	3,222
R2 [ohm.cm ²]	838,2	2493
C [μF/cm ²]	474,6	201,7

1h	800rpm	800rpm
R1 [ohm.cm ²]	4,584	5,959
R2 [ohm.cm ²]	442,4	1759
C [μF/cm ²]	899,2	452,3

2h	800rpm	800rpm
R1 [ohm.cm ²]	5,287	3,587
R2 [ohm.cm ²]	177,8	1957
C [μF/cm ²]	715,8	498

5h	800rpm	800rpm
R1 [ohm.cm ²]	4,426	3,842
R2 [ohm.cm ²]	259,6	3960
C [μF/cm ²]	772,3	321,5

Para todos os períodos de exposição nota-se um grande aumento na resistência da camada com a adição da alumina, já a capacitância sofre um decréscimo. Provavelmente a adição da alumina cria um filme muito compacto o que causa a diminuição da capacitância e o aumento na resistência.

Os gráficos 18 e 19 demonstram o comportamento da capacitância e da resistência da dupla camada respectivamente.

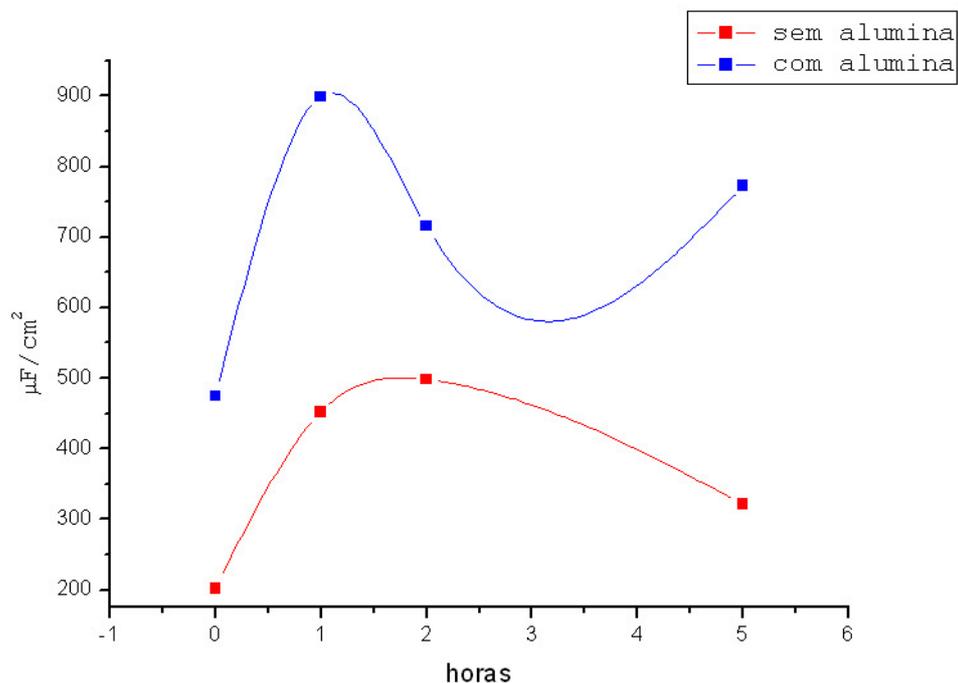


GRÁFICO 18 - COMPORTAMENTO DA CAPACITÂNCIA EM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO COM E SEM ALUMINA A 800RPM.

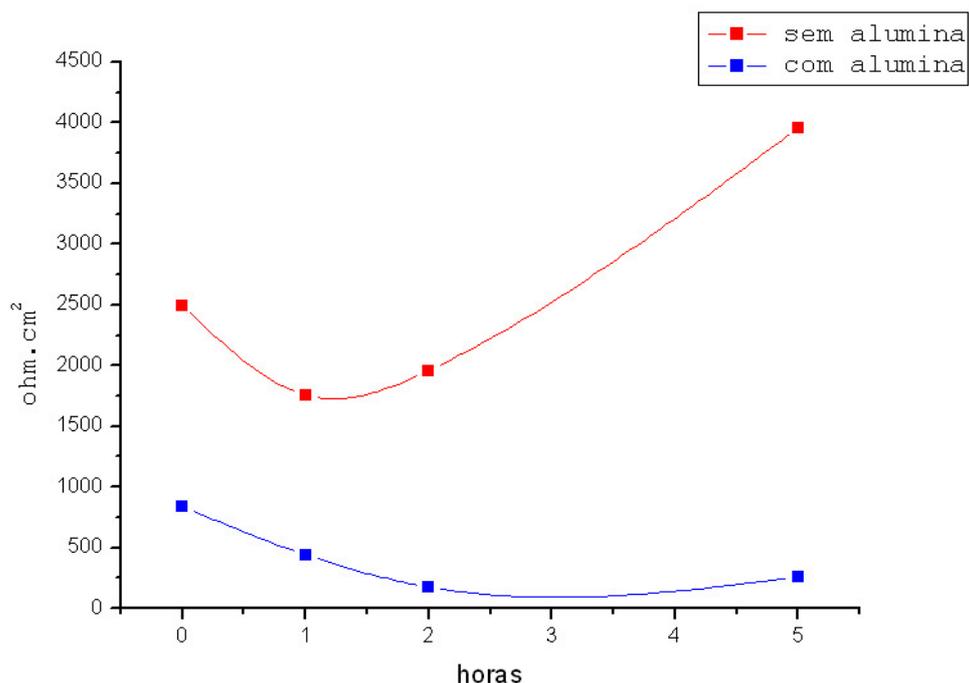


GRÁFICO 19 - COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA EM DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO COM E SEM ALUMINA.

À medida que a capacitância sem alumina sofre um pequeno acréscimo a partir das 2 horas em diante, o sistema com alumina sofre uma brusca diminuição na mesma. Com a resistência acontece o oposto, ou seja, com o passar do tempo a resistência do sistema sem alumina tende a diminuir ou permanecer constante, já para o sistema com alumina o acréscimo da resistência é brusco.

Tanto o comportamento da capacitância como o comportamento da resistência com o passar do tempo sugere que esteja havendo incrustação da alumina no próprio filme passivante. Provavelmente, o que se pode supor é que a alumina esteja preenchendo os espaços criados pela porosidade do filme passivante. Ensaio com diferentes granulometrias de alumina poderão confirmar esta hipótese.

CONCLUSÃO

Este trabalho verificou que o sistema de eletrodo cilíndrico rotatório continua sendo muito eficaz para o estudo do processo corrosivo induzido por CO_2 em condições de fluxo.

Através da impedância eletroquímica foi possível compreender as diferenças entre o regime dinâmico e estático, concluindo-se que, saindo do estado estático para o dinâmico a velocidade de rotação em si não interfere na resistência e nem na capacitância do filme passivante. Se o sistema é estático o filme tende a ser mais capacitivo, já em estados dinâmicos a sua capacitância diminui devido a presença do fluxo formando assim filmes menos porosos. A resistência no estado estático tende a ser maior do que nos estados dinâmicos. Para sistemas com adição de alumina percebeu-se uma brusca diminuição da capacitância e um brusco aumento da resistência com o passar do tempo.

Neste trabalho foi possível constatar que impedância eletroquímica é uma excelente ferramenta na caracterização do processo corrosivo e de erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 0,5 M e CO_2 tornando-se uma das técnicas eletroquímicas mais importantes para o estudo deste processo.

A partir deste trabalho foi possível trazer maiores esclarecimentos a cerca dos fenômenos e correlações que ocorrem na corrosão e na erosão-corrosão induzidos por CO_2 em função do tempo de exposição do metal ao meio corrosivo em diferentes velocidades de fluxo e com presença de material particulado.

Não somente este trabalho, mas a continuação desta linha de pesquisa, certamente nos levará a uma perfeita correlação dos testes realizados em laboratório com a corrosão e a erosão-corrosão encontrada nas indústrias de petróleo e gás.

SUGESTÕES

Visando o complemento deste trabalho e o seu desenvolvimento de forma a possibilitar a correlação entre as análises eletroquímicas obtidas com eletrodo cilíndrico rotatório e condições de fluxo reais em tubulação, sugere-se:

1. Estudo de mais pontos, tanto em relação a tempo de imersão quanto à velocidade de rotação, para esclarecer o comportamento estudado.
2. Estudos em diferentes temperaturas para identificar seu efeito sobre o processo.
3. Repetir os testes com alumina de diferentes geometrias e granulometrias.
4. Estudos com outros tipos de eletrólitos para verificar os efeitos da variação do pH no processo

REFERÊNCIAS

ASTM. **Standard practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.** G 102 – 89, 1989.

ASTM. **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.** G 59 – 97, 1997.

CALANDRA, A. J.; TACCONI, R. P.; ARVIA, A. J. **Potentiodynamic Current/Potential relations for Film Formation under ohmic resistance control.** *Electrochimica Acta*, V. 19, p. 901-905, fev. 1974.

CARVALHO, D. S.; JOIA, C. J. B.; MATTOS, O. R. **Corrosion Rate of Iron and Iron-Chromium Alloys in CO₂ Medium.** *Corrosion Science*, n. 47, p. 2974-2986, 2005.

CROLET, J. L., THEVENOT, N.; NESIC, S. **Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers.** *Corrosion*, v. 54, n. 3, p. 194-203, 1998.

D.G. Li; Y.R. Feng; Z.Q. Bai; J.W. Zhu, M.S. Zheng. **Influence of temperature, chloride ions and chromium element on the electronic property passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution.** *Electrochemical Acta*, vol. 52. p. 7877-7884, 2007.

da SILVA, J. M. **Estudos dos processos de formação e redução de filmes passivantes do ferro em bicarbonato de sódio.** São Carlos, 1993. Tese de Doutorado, UFSCar.

de MORAES, F. D., *et al.* **Characterization of CO₂ Corrosion Products Scales Related to Environmental Conditions.** *Corrosion2000 - NACE*, paper nº 30, 2000.

de WAARD, C., LOTZ, U.; MILLIAMS, D. E. **Predictive Model for CO₂ Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines.** *Corrosion*, v. 47, n. 18, p. 976-985, 1991.

de WAARD, C.; MILLIAMS, D. E. **Carbonic Acid Corrosion of Steel.** *Corrosion*. v. 31, n. 5, p. 177-181, 1975.

DENPO, K.; OGAWA, H. **Fluid Flow Effects on CO₂ Corrosion Resistance of Oil Well Materials.** *Corrosion*, v. 49, n. 6, p. 442-449, 1993.

DUGSTAD, A.; HEMMER, H.; SEIERSTEN, M. **Effect of Steel Microstructure upon Corrosion rate and Protective Iron Carbonate Film Formation.** *Corrosion2000-NACE*, paper nº 24, 2000.

DURNIE, W., *et al.* **Harmonic Analysis of Carbon Dioxide Corrosion.** Corrosion Science, n. 44, p.1213-1221, 2002.

EFIRD, K. D., *et al.* **Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Tests.** Corrosion, v. 19, n. 12, p. 992-1003, 1993.

EG&G. Princeton Applied Research. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).** Application Note AC-1, p. 2,

GABE, D. R., *et al.* The rotating cylinder electrode: its continued development and application. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 28, p. 759-780, 1998.

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

GUO, H. X.; LU, B. T.; LUO, J. L. **Interaction of Mechanical and electrochemical factors in erosion-corrosion of carbon steel.** Electrochimica Acta, v. 51, p. 315-323, 2005.

HARA, T., *et al.* **Effect of Flow Velocity on Carbon Dioxide Corrosion Behavior in Oil and Gas Environments.** Corrosion, v. 56, n. 8, p. 860-866, 2000.

HEUER, J. K.; STUBBINS, J. F. **Microstructure Analysis of Coupons Exposed to Carbon Dioxide Corrosion in Multiphase Flow.** Corrosion, v. 54, n.7, p. 566-575, 1998.

JIANG, X., *et al.* **Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution.** Corrosion Science, n. 41, p. 2636-2658, 2005.

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. **Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium.** Corrosion, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003.

KINSELLA, Y. J.; TAN, Y. J.; BAILEY, S. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales.** Corrosion, v. 54, n. 10, p.835-842, 1998.

LACERDA, L. A., *et al.* **Analysis of a 2D Cathodic Protection System for a Buried Slender Structure With the Dual Boundary Element Method.** European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering – ECCOMAS 2004, Jyväskylä, 24-28 de Julho de 2004.

LACERDA, L. A.; SILVA, J. M. **Identification of Polarization Curves of Buried Structures with the Boundary Element Method.** XXVI Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering – CILAMCE 2005, Brazil, 19-25 de Outubro de 2005, artigo CIL 06-0029.

MANFELD, F., *et al.* **The Corrosion Behavior of Copper Alloys, Stainless Steels and Titanium in Seawater.** Corrosion Science, v. 36, n. 12, p. 2063-2095, 1994.

MAREK, M.I. **Fundamentals of Corrosion: Introduction**. ASM Handbook, 4^a ed.: Corrosion, v. 13, 1992.

MISHRA, S., *et al.* **Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of steel in Solutions Containing Carbon Dioxide**. Corrosion, v. 53, n. 11, p. 852-859, 1997.

MOISEEVA, L. S. **Carbon Dioxide Corrosion of Oil and Gas Field Equipment**. Protection of Metals, v. 41, n. 1, p. 82-90, 2005.

MORA-MENDOZA, J. L.; TURGOOSE, S. **Fe₃C Influence on the Corrosion Rate of Mild Steel in Aqueous CO₂ Systems under Turbulent Flow Conditions**. Corrosion Science, n. 44, p. 1223-1246, 2002.

NESIC, S.; LUNDE, L. **Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow**. Corrosion, v. 50, n. 9, p. 717-727, 1994.

NESIC, S.; POSTLETHWAITE, J.; OLSEN, S. **An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solution**. Corrosion, v. 52, n. 4, p.280-294, 1996.

NEWMAN, John. **Electrochemical Systems**. Prentice-Hall, EUA, 1973.

OGURA, K. A **Dissolution-Precipitation Model for Metal passivation**. Electrochemical Acta, vol. 25. pp. 335-339, 1979.

PRENTICE, G. **Electrochemical Engineering Principles**. Prentice-Hall International Editions, EUA, 1991.

R. Malka; S. Nestic; D.A. Gulino. **Erosion-corrosion and synergistic effects in disturbed liquid-particle flow**. Wear, vol. 262. pp. 791-799, 2007.

SHADLEY, J.R., *et al.* **Erosion-Corrosion of a Carbon Steel Elbow in a Carbon Dioxide Environment**. Corrosion , v. 52, n. 9, p. 714-723, 1996.

STER, M. & GEARY, A. Y. **Eletrochemical Polarization. I. A. Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves**. J. Eletrochem. Soc., 104 (1): 56-63. Jan. 1957.

TAN, Y-J.; BAILEY, S.; KINSELLA, B. **Mapping non-uniform corrosion using the wire beam electrode method. I. Multi-phase carbon dioxide corrosion**. Corrosion Science, n. 43, p. 1905-1918, 2001.

Tedeschi, Ana Carolina. **Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO₃ e CO₂**. Curitiba, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharias) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ed, São Paulo, Edusp, 2005.

VIDEM, K. **The Anodic Behaviour of Iron and Steel in Aqueous Solutions With CO₂, HCO₃⁻, CO₃⁻ and Cl⁻.** Corrosion200-NACE, paper nº 39, 2000.

VIDEM, K.; KOREN, A. M. **Corrosion, Passivity and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO₃⁻, CO₂, e Cl⁻.** Corrosion, v. 49, n. 9, p. 746-754, 1993.

WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics.** 51ed., EUA, The Chemical Ruber CO, 1970.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo, Edusp, 2003.

WU, S. L., *et al.* **Characterization of the Surface Film Formed from Carbon Dioxide Corrosion on N80 Steel.** Materials Letters, n. 58, p. 1076-1081, 2004.

WU, S. L., *et al.* **EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion.** Applied Surface Science, n. 228, p. 17-25, 2004.

Z.Q. Bai; C.F. Chen; M.X. Lu; J.B. Li. **Applied Surface Science.** vol. 252. pp. 7578-7584, 2006.

BIBLIOGRAFIAS RECOMENDADAS

CROLET, J. L.; BONIS, M. R. **pH Measurement in Aqueous CO₂ Solutions under High Pressure and Temperature**. Corrosion83 – NACE, 39 (2), 1983.

DAYALAN, E.; *et al.* **CO₂ Corrosion Prediction in Pipe Flow under FeCO₃ Scale-Forming Conditions**. Corrosion98 – NACE, 51, 1998.

DEBERRY, D. W.; CLARK, S. W.; YOST, A. **Corrosion Due to Use of Carbon Dioxide for Enhanced Oil Recovery**. Fossil Energy, U. S. Department of Energy, 1979, USA.

EFIRD, K. D., *et al.* **Experimental Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder laboratory Tests**. Corrosion89 – NACE, 81, 1993.

GARCIA, L. A. C., *et al.* **Electrochemical Methods in Corrosion on Petroleum Industry: Laboratory and Fields Results**. **Electrochimica Acta**, n. 46, p. 3879-3886, 2001.

GARCIA, L. A. C. **Técnicas Eletroquímicas e Respectivos Parâmetros que Viabilizam a Monitoração da Integridade de Equipamentos Utilizados no Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2000. Tese de Mestrado (Ciências da Engenharia Metalúrgica e de Materiais), COPPE/UFRJ.

GRAY, L. G. S., *et al.* **Mechanism of Carbon Steel Corrosion in Brines Containing Dissolved Carbon Dioxide at pH 4**. Corrosion89 – NACE, paper nº 464, 1989.

GULBRANDESEN, E.; MORARD, J. H. **Study of the Possible Mechanisms of Steel passivation in CO₂ Corrosion**. Corrosion99 – NACE, 624, 1999.

MANSFELD, f. *et al.* **The Corrosion Behavior of Copper Alloys, Stainless Steels and Titanium in Seawater**, Corrosion Science, v. 36, n. 12, p. 2063-2095, 1994.

MORAES, F. D. **Characterization of Iron Carbonate Scales developed Under CO₂ Corrosion Conditions**. USA, 1999. Thesis of Doctor Philosophy in the Discipline of Petroleum Engineering – The University of Tulsa.

MOREIRA, R. M., *et al.* **The Effect of Temperature and Hydrodynamic Conditions on the CO₂ Corrosion of 13Cr and 13Cr5Ni2Mo Stainless Steels in a Formation Water Simulating Solution**. Corrosion Science, v. 46, p. 2987-3003, 2004.

MOREIRA, R. M. **Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo**. Florianópolis, 2003. Tese de Doutorado – Departamento de Química, UFSC.