

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**SIMONE MARIA KLOK**

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO NO ESTUDO DA  
CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO DE BICARBONATO DE SÓDIO  
SATURADO COM DIÓXIDO DE CARBONO**

**CURITIBA**

**2013**

**SIMONE MARIA KLOK**

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO NO ESTUDO DA  
CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO DE BICARBONATO DE SÓDIO  
SATURADO COM DIÓXIDO DE CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

**CURITIBA**

**2013**

Klok, Simone Maria

Aplicação da técnica de ruído eletroquímico no estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono 1020 em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono / Simone Maria Klok. – Curitiba, 2013.

152 f.: il., tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE.

Orientador: Haroldo de A. Ponte

1. Corrosão eletrolítica. 2. Eletroquímica. 3. Dióxido de carbono. 4. Aço – Corrosão. I. Ponte, Haroldo de A.. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD: 620.11223



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

---

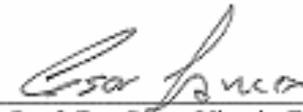
### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos três dias do mês de abril de 2013, na Sala de Reuniões do PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima trigésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Patricio Rodolfo Impinnisi (UFPR), Cesar Vitorio Franco (UFSC). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **SIMONE MARIA KLOK** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO NO ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO DE BICARBONATO DE SÓDIO SATURADO COM DIÓXIDO DE CARBONO**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 03 de abril de 2013.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Patricio Rodolfo Impinnisi  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Cesar Vitorio Franco  
Examinador

**Com muito amor dedico esta dissertação  
aos meus pais, Basílio e Eva  
a Deus.**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Haroldo de Araújo Ponte, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelo crescimento profissional, pelo apoio e conselhos em momentos de indecisão e, pela amizade, acima de tudo.

Ao Professor Patrício Impinnisi, pelas observações e discussões, no momento da qualificação deste trabalho.

A Professora Cláudia Marino pelas observações e discussões, no momento da qualificação deste trabalho.

Ao Alysson Nunes Diógenes pelo auxílio com a técnica de Ruído Eletroquímico.

Aos meus pais, Basílio e Eva pelo carinho e amizade, pelo apoio neste e em todos os outros projetos da minha vida e por tudo o que já realizaram por mim.

A todas as amigas do GEA - Grupo de Eletroquímica Aplicada Ana Carolina, Nice, Luciana, Lílian, Renata, Fernanda, Luciane e Eveline, pela troca de informações, pelas palavras amigas, pelos momentos de descontração.

À Universidade Federal do Paraná, pela infra-estrutura concedida para a realização da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais (PIPE), incluindo professores, funcionários e alunos com os quais tive a oportunidade de conviver.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE FOTOGRAFIAS.....	xiv
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	xvi
Resumo.....	xvii
Abstrat.....	xviii
<b>1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>02</b>
1.1 - MOTIVAÇÃO.....	02
1.2 - OBJETIVOS DO TRABALHO.....	04
1.2.1 - Objetivo Geral.....	04
1.2.2 - Objetivos Específicos.....	04
1.3 - ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	06
<b>2 - FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS.....</b>	<b>09</b>
2.1 - PROCESSOS CORROSIVOS.....	09
2.2 - CORROSÃO POR DIÓXIDO DE CARBONO.....	10
2.2.1 - Fatores que influenciam a corrosão por CO <sub>2</sub> .....	11
2.2.1.1 - pH.....	11
2.2.1.2 - Pressão parcial de CO <sub>2</sub> .....	14
2.2.1.3 - Influência da temperatura .....	15
2.2.1.4 - Contaminação com O <sub>2</sub> .....	16
2.2.1.5 - Influência da microestrutura do aço .....	17
2.2.1.6 - Fluxo.....	18
2.2.1.7 - Composição química da solução e supersaturação .....	19
2.2.2 - Eletroquímica da corrosão por CO <sub>2</sub> .....	22
2.2.3 - Produtos de corrosão por CO <sub>2</sub> .....	23
2.2.3.1 - Filmes transparentes.....	24
2.2.3.2 - Carbetos de ferro – Cementita (Fe <sub>3</sub> C).....	25
2.2.3.3 - Carbonato de ferro – Siderita (FeCO <sub>3</sub> ).....	26
2.2.3.4 - Carbonato de ferro (FeCO <sub>3</sub> ) + Carbetos de ferro (Fe <sub>3</sub> C).....	28
<b>3 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS NO ESTUDO DA CORROSÃO.....</b>	<b>32</b>
3.1 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO – OCP.....	32
3.2 - VOLTAMETRIA.....	32
3.2.1 - Voltametria de varredura linear.....	34
3.3 - RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR – RPL.....	34
3.4 - CURVAS DE TAFEL.....	36

3.5 - TAXA DE CORROSÃO.....	37
3.6 - CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO COM A PERDA DA MASSA DE FERRO....	38
<b>4 - TRABALHOS CORRELATOS NO ESTUDO DA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>40</b>
4.1 - SISTEMA ESTÁTICO.....	40
4.2 - SISTEMA COM FLUXO.....	42
<b>5 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO – REL.....</b>	<b>50</b>
5.1 - A TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	50
5.2 - DEFINIÇÃO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	52
5.3 - APARATO EXPERIMENTAL PARA MEDIÇÃO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	53
5.3.1 - Medição do ruído do potencial.....	55
5.3.2 - Medição do ruído de corrente.....	55
5.4 - RESISTÊNCIA AO RUÍDO ELETROQUÍMICO – RN.....	56
5.5 - ANÁLISE DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	57
5.5.1 - Análise no domínio do tempo.....	57
5.5.2 - Análise estatística.....	59
5.6 - DIFERENCIANDO PROCESSOS CORROSIVOS EMPREGANDO RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	60
5.7 - ANÁLISE DO RUÍDO ELETROQUÍMICO PELA TEORIA SHOT-NOISE.....	62
5.8 - TRABALHO CORRELATO APLICANDO A TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	66
<b>6 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>70</b>
6.1 - MEDIDAS ELETROQUÍMICAS CLÁSSICAS PARA O SISTEMA ESTÁTICO.....	70
6.2 - MEDIDAS ELETROQUÍMICAS CLÁSSICAS PARA O SISTEMA COM FLUXO.....	74
6.3 - MEDIDAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO PARA SISTEMA ESTÁTICO E COM FLUXO.....	76
6.4 - MEDIDAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO AO LONGO DE SEMANAS – SISTEMA ESTÁTICO.....	77
6.5 - MEDIDA DA PERDA DE MASSA DE FERRO PARA A SOLUÇÃO POR POLAROGRAFIA.....	78
<b>7- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>81</b>
7.1 - CARACTERIZAÇÃO DO FILME FORMADO.....	81
7.1.1 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	85
7.1.2 - Caracterização por XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios – X.....	88
7.2 - APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS CLÁSSICAS.....	94
7.2.1 - Aplicação das técnicas eletroquímicas clássicas para o sistema estático.....	94

7.2.2 - Aplicação das técnicas eletroquímicas clássicas para o sistema com fluxo.....	104
7.2.3 - Comparação entre os resultados obtidos com a aplicação das técnicas eletroquímicas clássicas para o sistema estático e para sistema com fluxo.....	107
7.3 - APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO PARA O SISTEMA ESTÁTICO E PARA SISTEMA COM FLUXO.....	109
7.4 - COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS OBTIDOS PELA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL COM OS RESULTADOS OBTIDOS PELA TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO PARA O SISTEMA ESTÁTICO PARA O SISTEMA COM FLUXO.....	119
7.5 - MEDIDA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO AO LONGO DE SEMANAS – SISTEMA ESTÁTICO.....	121
7.6 - ANÁLISE DA PERDA DA MASSA DE FERRO PARA A SOLUÇÃO APLICANDO POLAROGRAFIA.....	123
<b>8 - CONCLUSÃO.....</b>	<b>128</b>
<b>9 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>130</b>
<b>10 - REFERÊNCIAS.....</b>	<b>132</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de POURBAIX para o sistema Fe-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> a 51°C, com valores diferentes de atividade iônica, mostrando a região do FeCO <sub>3</sub> .....	13
Figura 2 - Diagrama de POURBAIX esquemático de equilíbrio termodinâmico Potencial <i>versus</i> pH para o sistema Ferro – H <sub>2</sub> O, a 25°C, delimitando os domínios de corrosão, imunidade e passivação.....	13
Figura 3 - Filme protetor de carbonato de ferro.....	27
Figura 4 - Efeito da formação de uma camada de carbonato de ferro de corrosão sob aço-carbono em solução contendo CO <sub>2</sub> .....	28
Figura 5 - Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetoras e não protetoras.....	29
Figura 6 - Voltagrama cíclico, conforme previsto através da teoria de NICHOLSON e SHAIN.....	33
Figura 7 - Curva de Resistência à polarização linear – RPL.....	35
Figura 8 - Curva de Tafel.....	37
Figura 9 - Diagrama para corrosão por CO <sub>2</sub> .....	43
Figura 10 - Efeito do CO <sub>2</sub> na corrosão do aço St52, em solução de NaCl 3%, P <sub>CO2</sub> = 1bar, T = 20°C, 1000rpm. (a) pH = 4. (b) pH = 5.....	45
Figura 11 – Esquema de um sistema para medição de ruído eletroquímico.....	54
Figura 12 – Exemplo de curva de ruído eletroquímico durante processo de corrosão por pite.....	55
Figura 13 – Análise no domínio do tempo.....	57
Figura 14 - Corrosão generalizada determinada por ruído eletroquímico.....	61
Figura 15 - Iniciação e propagação dos pites determinada por ruído eletroquímico.....	62
Figura 16 - Gráfico típico de ruído eletroquímico que apresentada resistência ao ruído eletroquímico - Rn <i>versus</i> frequência de eventos – fn.....	64
Figura 17 – Correlação entre Rn e fn em ruído eletroquímico.....	65
Figura 18 - Curva de Calibração da bomba peristáltica utilizada para as medidas com o sistema em fluxo.....	75
Figura 19 – Célula de Acondicionamento.....	78
Figura 20 - Acompanhamento da variação de pH da solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L para sistema em estudo.....	82
Figura 21 - Acompanhamento da variação da concentração de oxigênio ([O <sub>2</sub> ]) mg/L da solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L para o sistema em estudo.....	82

Figura 22 - Esquema do mecanismo dissolução – precipitação do aço-carbono.....	87
Figura 23 - Análise Elementar do filme de carbonato de ferro realizada por XPS.....	89
Figura 24 - Amostra de Carbono.....	90
Figura 25 - Amostra de Ferro.....	90
Figura 26 - Filme poroso de $\text{FeCO}_3$ com zonas de estação de bicarbonato de sódio saturado com $\text{CO}_2$ .....	92
Figura 27 - Interior dos poros de carbonato de ferro com formação do $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	92
Figura 28 - Acompanhamento da variação de pH da solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.....	95
Figura 29 - Acompanhamento da variação da concentração de oxigênio ( $[\text{O}_2]$ ) mg/L da solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.....	95
Figura 30 - Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas para as 3 medidas efetuadas como sistema estático com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L utilizando-se o aparelho Microquímica. Eletrodo de aço-carbono 1020 lixado.....	96
Figura 31 - Curvas de Polarização obtidas com velocidade de varredura de 0,1 mV/s para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L utilizando-se o aparelho Microquímica. Eletrodo de aço-carbono 1020 lixado.....	97
Figura 32 - Curva de Polarização para o sistema estático com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L utilizando-se o aparelho Microquímica. Eletrodo de aço-carbono 1020 lixado.....	98
Figura 33 - Método da resistência à polarização linear (RPL). Solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com $\text{CO}_2$ . Sistema estático, eletrodo de aço-carbono 1020 lixado. Medida 1.....	99
Figura 34 - Curva de Polarização para o sistema estático com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L utilizando-se o aparelho Microquímica. Eletrodo de aço-carbono 1020 lixado.....	99
Figura 35 - Método da resistência à polarização linear (RPL). Solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com $\text{CO}_2$ . Sistema estático, eletrodo de aço-carbono 1020 lixado. Medida 2.....	100
Figura 36 - Curva de Polarização para o sistema estático com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L utilizando-se o aparelho Microquímica. Eletrodo de aço-carbono 1020 lixado.....	100
Figura 37 - Método da resistência à polarização linear (RPL). Solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com $\text{CO}_2$ . Sistema estático, eletrodo de aço-carbono 1020 lixado. Medida 3.....	101
Figura 38 - Método da extrapolação da reta de Tafel. Solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com $\text{CO}_2$ . Dados da medida 1 – sistema estático.....	102

Figura 39 - Método da extrapolação da reta de Tafel. Solução de Bicarbonato de Sódio 0,5 mol/L saturada com CO <sub>2</sub> . Dados da medida 2 – sistema estático.....	102
Figura 40 - Método da extrapolação da reta de Tafel. Solução de Bicarbonato de Sódio 0,5 mol/L saturada com CO <sub>2</sub> . Dados da medida 3 – sistema estático.....	103
Figura 41 – Taxa de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de bicarbonato de sódio saturado com CO <sub>2</sub> , comparação entre sistema estático e submetido a fluxo.....	107
Figura 42 - Resistência à polarização – Rp do aço-carbono 1020 em meio de bicarbonato de sódio saturado com CO <sub>2</sub> , comparação entre sistema estático e submetido a fluxo.....	109
Figura 43 - Frequência <i>versus</i> Resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para o sistema com estático.....	110
Figura 44 - Frequência <i>versus</i> Resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para o sistema com fluxo de 4,91 mL/s.....	112
Figura 45 - Frequência <i>versus</i> Resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para o sistema com fluxo de 6,17 mL/s.....	113
Figura 46 - Frequência <i>versus</i> Resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para o sistema com fluxo de 7,34 mL/s.....	114
Figura 47 - Frequência <i>versus</i> Resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para os sistemas: estático e com fluxo de 4,91 mL/s, 6,17 mL/s e 7,34 mL/s....	115
Figura 48 – Taxa de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de bicarbonato de sódio saturado com CO <sub>2</sub> , comparação entre sistema estático e submetido a fluxo usando a técnica de ruído eletroquímico.....	118
Figura 49 - Comparativo entre os resultados de taxa de corrosão (sistema estático e com fluxo) obtidos pela extrapolação da reta de Tafel com os resultados obtidos pela aplicação da técnica de ruído eletroquímico para o aço-carbono 1020 em meios de bicarbonato de sódio e CO <sub>2</sub> .....	119
Figura 50 - Acompanhamento da Resistência ao ruído <i>versus</i> frequência de eventos ao longo de 4 semanas.....	122
Figura 51 – Curva da perda da massa de Ferro (mg/L) para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com dióxido de carbono. Primeira semana monitorada.....	123
Figura 52 – Curva da perda da massa de Ferro (mg/L) para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com dióxido de carbono. Segunda semana monitorada.....	124
Figura 53 – Curva da perda da massa de Ferro (mg/L) para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com dióxido de carbono. Terceira semana monitorada.....	124

Figura 54 – Curva da perda da massa de Ferro (mg/L) para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com dióxido de carbono. Quarta semana monitorada..... 124

Figura 55 - Curva da perda da massa de Ferro (mg/L) para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com dióxido de carbono. Quatro semanas monitoradas..... 125

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – Eletrodo de trabalho - aço-carbono SAE 1020.....	70
Fotografia 2 - pHmetro e oxímetro utilizados no experimento.....	72
Fotografia 3 – Célula de fluxo de 3 eletrodos utilizada nos experimentos.....	73
Fotografia 4 – Aparelho Microquímica.....	73
Fotografia 5 - Bomba peristáltica utilizada nos testes.....	75
Fotografia 6 - Potenciostato da Gamry Instruments utilizado na realização dos testes de ruído eletroquímico.....	76
Fotografia 7 – Polarógrafo 797 VA Computrace Metrohm.....	79
Fotografia 8 – Eletrodo de trabalho após aquisição de dados – recoberto por um filme....	84
Fotografia 9 – Filme formado sob aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Aumento de 5.000 X referência de 5 $\mu\text{m}$ .....	85
Fotografia 10 - Filme formado sob aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Aumento de 7.000 X referência de 2 $\mu\text{m}$ .....	85
Fotografia 11 – Filme formado sob aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Aumento de 1.400 X referência de 10 $\mu\text{m}$ .....	85
Fotografia 12 – Filme formado sob aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Aumento de 350 X referência de 50 $\mu\text{m}$ .....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de rotações por minuto RPM e vazão em mL/s da bomba peristáltica utilizada para as medidas com o sistema em fluxo.....	76
Tabela 2 - Acompanhamento do pH, da temperatura (°C) e da concentração de oxigênio ([O <sub>2</sub> ]) mg/L durante o borbulhamento de CO <sub>2</sub> na solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L o sistema em estudo.....	81
Tabela 3 - Análise elementar do filme de carbonato de ferro realizada por ESCA.....	88
Tabela 4 - Acompanhamento do pH, da temperatura (°C) e da concentração de oxigênio ([O <sub>2</sub> ]) mg/L durante o borbulhamento de CO <sub>2</sub> na solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.....	94
Tabela 5 - Resumo dos resultados obtidos pelo método de resistência de polarização linear para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.....	101
Tabela 6 - Resumo das medidas eletroquímicas para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.....	104
Tabela 7 - Resumo das medidas eletroquímicas para as 3 medidas efetuadas com o sistema com fluxo de 4,91 mL/s.....	105
Tabela 8 - Resumo das medidas eletroquímicas para as 3 medidas efetuadas com o sistema com fluxo de 6,17 mL/s.....	106
Tabela 9 - Resumo das medidas eletroquímicas para as 3 medidas efetuadas com o sistema com fluxo de 7,34 mL/s.....	106
Tabela 10 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com e sem fluxo, avaliados pelo método da extrapolação da reta de Tafel.....	107
Tabela 11 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema estático. Medidas realizadas em triplicata empregando a técnica de ruído eletroquímico.....	111
Tabela 12 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com fluxo de 4,91 mL/s. Medidas realizadas em triplicata empregando a técnica de ruído eletroquímico.....	112
Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com fluxo de 6,17 mL/s. Medidas realizadas em triplicata empregando a técnica de ruído eletroquímico.....	113
Tabela 14 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com fluxo de 7,34 mL/s. Medidas realizadas em triplicata empregando a técnica de ruído eletroquímico.....	114
Tabela 15 - Resumo dos resultados obtidos para os sistemas estáticos e com fluxo. Medidas realizadas pelo método de Tafel e empregando a técnica de ruído eletroquímico.....	120
Tabela 16 – Comparativo da taxa de corrosão (mm/ano) calculado por Tafel, Ruído Eletroquímico e análise Polarográfica.....	126

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

$R_n$	Resistência ao Ruído eletroquímico
RPM	Rotações por Minuto
RPL	Resistência a Polarização Linear
RE	Ruído eletroquímico
ER	Eletrodo de Referência
$ET$	Eletrodo de Trabalho
$EA$	Eletrodo Auxiliar
$E$	Potencial
$I$	Corrente
$TC$	Taxa de Corrosão
$i_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão
$I_{pico}$	Densidade de corrente de pico
$E_{pico}$	Potencial de pico
$R_p$	Resistência a Polarização
$\beta_a$ e $\beta_c$	Coefficientes de Tafel anódico e catódico respectivamente
$E_q$	Equivalente eletroquímico
$\rho$	Densidade do metal
$\Delta E$	Varição no potencial
$\Delta i$	Varição no potencial
$B$	Coefficiente de Stern-Geary
$F$	Constante de Faraday

## RESUMO

O atual cenário da indústria petroquímica passou a envolver a perfuração de poços em condições de alta pressão e temperatura. Os campos de exploração de petróleo na camada pré-sal representam um desafio operacional, pois possuem elevada concentração de Dióxido de Carbono -  $\text{CO}_2$ . O  $\text{CO}_2$  reage com a água e forma o ácido carbônico –  $\text{H}_2\text{CO}_3$  que é corrosivo ao aço carbono. A corrosão por dióxido de carbono é um dos tipos de ataques mais encontrados na produção de óleo e gás e a maior parte das falhas em campos petrolíferos resulta da corrosão por  $\text{CO}_2$ . Em virtude desse cenário, faz-se necessário o entendimento, predição e controle da corrosão por  $\text{CO}_2$  para o projeto, operação e segurança dos campos petrolíferos. O mecanismo da corrosão por  $\text{CO}_2$  é uma função de diversos fatores como: pH, pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , a velocidade do fluido, e a temperatura.

Embora tenha se passado muitos anos de pesquisa, o entendimento da corrosão por  $\text{CO}_2$  continua incompleto, principalmente no que se refere à técnica de monitoramento de corrosão em sistemas submetidos a fluxo. Mediante os desafios apresentados referentes ao estudo da corrosão por  $\text{CO}_2$ , este trabalho visou o estudo de uma técnica de monitoramento de corrosão ocasionada pela presença de gás carbônico em sistemas submetidos a fluxos. O comportamento eletroquímico do aço carbono em meios de dióxido de carbono foi avaliado através das técnicas eletroquímicas clássicas como: resistência a polarização linear e extrapolação da reta de Tafel, e pela técnica do ruído eletroquímico.

Como aparato experimental utilizou-se uma solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturado com dióxido de carbono, uma célula de fluxo e eletrodos de aço-carbono AISI 1020, em 4 condições diferentes: sistema estático, sistema com vazão de 4,91 mL/s, vazão de 6,17 mL/s e 7,34 mL/s.

Os resultados obtidos utilizando as técnicas de RPL, extrapolação de Tafel e ruído eletroquímico mostraram que a variação da taxa de corrosão com a vazão do eletrólito segue uma mesma tendência independentemente do método utilizado. Entretanto, os valores obtidos para a taxa de corrosão pela técnica de ruído eletroquímico se mostraram mais elevados.

Palavras-Chave: Corrosão por  $\text{CO}_2$ . Fluxo. Ruído Eletroquímico.

## ABSTRAT

The current scenario of the petrochemical industry began to involve drilling wells under high pressure and temperature. The fields of oil exploration in the pre-salt layer represent an operational challenge, because they have a high concentration of carbon dioxide -  $\text{CO}_2$ . The  $\text{CO}_2$  reacts with water to form carbonic acid -  $\text{H}_2\text{CO}_3$  is corrosive to carbon steel. The corrosion of carbon dioxide is one of the most frequently encountered types of attacks in the production of oil and gas and most of the failures resulting from oilfield corrosion  $\text{CO}_2$ . Under this scenario, it is necessary to the understanding, prediction and control of  $\text{CO}_2$  corrosion for the design, operation and security of the oil fields. The mechanism of corrosion  $\text{CO}_2$  is a function of several factors such as pH,  $\text{CO}_2$  partial pressure, fluid velocity, and temperature. Although he spent many years of research, the understanding of  $\text{CO}_2$  corrosion remains incomplete, particularly with regard to the technique of monitoring corrosion in systems undergoing flow. Through the challenges related to the study of corrosion by  $\text{CO}_2$ , this work aims to study a technique for monitoring corrosion caused by the presence of carbon dioxide in systems undergoing flows. The electrochemical behavior of carbon steel with means of carbon dioxide was assessed by the classical electrochemical techniques such as linear polarization resistance and Tafel extrapolation of the straight line, and electrochemical noise technique. As experimental apparatus used a solution of sodium bicarbonate 0.5 mol/L saturated with carbon dioxide, a flow cell and electrodes of AISI 1020 carbon steel, in four different conditions: static system flow system with 4, 91 mL/s, flow rate of 6.17 mL/s and 7.34 mL/s.

The results obtained using the techniques of RPL, extrapolation of Tafel and electrochemical noise showed that the variation of corrosion rate with the flow rate of the electrolyte follows the same trend regardless of the method used. However, the values obtained for the corrosion rate of the electrochemical noise technique proved higher.

Keywords: Corrosion by  $\text{CO}_2$ . Flow. Electrochemical noise.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

**“Ele não sabia que era impossível, por isso foi lá e fez.”**

**Jean Cocteau**

# 1- INTRODUÇÃO

## 1.1- MOTIVAÇÃO

Um dos grandes problemas encontrados na produção de Petróleo é o controle da deterioração nas estruturas de aço das unidades, que compõe o sistema de dutos de prospecção, produção e escoamento de petróleo. No cenário atual a corrosão passou a ser um grande desafio operacional para a indústria petroquímica, tendo em visto que, as atividades operacionais relacionadas à busca de novos poços de petróleo e gás que envolve prospecção em poços cada vez mais profundos e expostos às condições críticas de pressão e temperatura, além de águas profundas e ultra-profundas.

Os prejuízos causados pela corrosão dos metais constituem uma notável evasão de recursos para a indústria petroquímica (REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, 1966).

As perdas causadas pela corrosão podem ser classificadas em diretas e indiretas. São perdas diretas (PANOSIAN, 1996):

- i) Os custos de substituição das peças ou equipamentos que sofreram corrosão, incluindo-se energia e mão de obra;
- ii) Os custos e a manutenção dos processos de proteção (proteção catódica, recobrimentos, pinturas, etc.).

As perdas indiretas são mais difíceis de serem avaliadas. Porém, uma breve avaliação das perdas típicas dessa espécie permite concluir de que podem totalizar custos mais elevados que as perdas diretas e nem sempre podem ser quantificados. São perdas indiretas (PANOSIAN, 1996):

- i) Paralisações acidentais para reposição de peças corroídas ou limpeza de equipamentos;
- ii) Perda de produto, como perdas de água, gás, óleos ou soluções em tubulações corroídas até se fazer o reparo;
- iii) Perda da eficiência de equipamentos, pela diminuição da taxa de troca térmica, corrosão nos motores de combustão, incrustações em caldeiras, entupimento ou perda de carga em tubulações de água, vapor e outros fluídos, obrigando a um custo mais elevado de bombeamento;

iv) Contaminação de produtos, pela contaminação do cobre proveniente da corrosão de tubulações de latão ou de cobre; alteração na tonalidade de corantes ocasionada pela contaminação com traços de metais;

v) Superdimensionamento nos projetos de reatores, caldeiras, tubos de condensadores, paredes de oleodutos, tanques estruturas de navios, entre outros. Isto porque a velocidade de corrosão é desconhecida e os métodos de controle ainda são incertos.

Esta deterioração está relacionada a mecanismos de dissolução-precipitação envolvidos na corrosão de aços carbonos em meios contendo gás carbônico. Atualmente, estudos mostram que o entendimento do mecanismo de corrosão por gás carbônico permanece incompleto principalmente no que se refere às técnicas de monitoramento de corrosão em sistemas submetidos a fluxo (DOMINGUES, 2010).

A corrosão por dióxido de carbono é atualmente uma das formas mais estudadas de corrosão na indústria de petróleo e gás. Isto se deve ao fato de que o petróleo bruto e o gás natural são extraídos de poços que contêm diferentes tipos de impurezas, dentre elas o  $\text{CO}_2$ , e este dissolvido em água do mar é altamente corrosivo para as tubulações de aço carbono e todos os equipamentos utilizados no processo. Desta forma, a grande preocupação com a corrosão por  $\text{CO}_2$  na indústria de petróleo e gás é que as falhas ocasionadas possam comprometer a produção de óleo e gás ou causar sérios danos ambientais (REVISTA PETROBRÁS, 2009).

## 1.2- OBJETIVOS DO TRABALHO

### 1.2.1 - Objetivo Geral

Estudar a aplicabilidade da técnica de ruído eletroquímico como uma técnica de monitoramento da corrosão ocasionada pela presença de CO<sub>2</sub> em sistemas submetidos a fluxo.

### 1.2.2 - Objetivos Específicos

- Aplicar a técnica do ruído eletroquímico na avaliação da corrosão causada em aço carbono devido ao meio de bicarbonato de sódio e CO<sub>2</sub>;
- Avaliar os resultados obtidos pela aplicação da técnica do ruído eletroquímico a partir da fundamentação teórica de modelos de dissolução - precipitação;
- Confrontar os resultados obtidos de taxa de corrosão pela aplicação da técnica do ruído eletroquímico para o aço carbono para sistemas estáticos e para sistemas submetidos a fluxo;
- Detectar a variação da taxa de corrosão do aço carbono com a intensidade de fluxo por ruído eletroquímico;
- Avaliar a sensibilidade da técnica de ruído eletroquímico na determinação de diferentes modos de corrosão – generalizada e localizada;
- Validar os resultados obtidos pela aplicação da técnica de ruído eletroquímico com os resultados obtidos empregando-se técnicas clássicas de eletroquímica;
- Caracterização morfológica do filme de carbonato de ferro formado para confirmar o processo de formação do filme protetor;

- Confrontar os resultados teórico e experimental de taxa de corrosão, com a perda de massa de ferro do sistema, obtida por polarografia.

### 1.3- ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Para melhor entendimento do presente estudo, este trabalho foi dividido em uma estrutura de tópicos.

- Capítulo 2 - Fundamentação teórica da corrosão por dióxido de carbono

Este capítulo contém uma fundamentação teórica sobre a corrosão por CO<sub>2</sub> e seus mecanismos eletroquímicos, produtos de corrosão e filmes formados na presença de saturação de dióxido de carbono.

- Capítulo 3 - Fundamentação teórica das técnicas clássicas de Eletroquímica aplicadas no estudo da corrosão

Este capítulo contém uma descrição de todas as técnicas eletroquímicas aplicadas neste trabalho.

- Capítulo 4 – Trabalhos correlatos no estudo da corrosão por CO<sub>2</sub>

Os trabalhos citados neste capítulo contribuem para o esclarecimento de alguns comportamentos observados no desenvolvimento desta dissertação, estando relacionados com a variável em estudo: fluxo.

- Capítulo 5 – Fundamentação teórica da técnica do ruído eletroquímico

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

- Capítulo 6 - Materiais empregados e metodologia de análise

Neste capítulo estão descritos os reagentes, os materiais e os equipamentos empregados na execução deste estudo. Contém ainda uma descrição da preparação da superfície do eletrodo de trabalho, da preparação do eletrólito, da saturação com CO<sub>2</sub>, e do preparo/montagem do aparato experimental.

- Capítulo 7 - Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização do filme formado. Assim como os resultados das medidas eletroquímicas por técnicas clássicas e pela técnica de ruído eletroquímico. São apresentadas também as discussões, que são realizadas com base nas informações constantes nos capítulos anteriores.

- Capítulo 8 - Conclusão

Este capítulo contém as principais conclusões obtidas neste estudo.

- Capítulo 9 - Sugestões para Trabalhos Futuros

Este capítulo traz sugestões para trabalhos futuros.

- Capítulo 10 - Referências

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

## **CAPÍTULO 2**

### **CORROSÃO POR DIÓXIDO DE CARBONO – CO<sub>2</sub>**

**“Sinto-me nascido a cada momento para a eterna novidade do mundo”.**

**Fernando pessoa**

## 2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 - PROCESSOS CORROSIVOS

O termo “corrosão” pode ser definido como a reação do metal com outros elementos do seu meio, no qual o metal é convertido a um estado não metálico. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e os produtos de corrosão formados são muitos “pobres” em termos destas propriedades. A corrosão é conceituada como a destruição dos materiais metálicos pela ação química ou eletroquímica do meio, a qual pode estar, ou não, associada a uma ação física (GENTIL, 2011).

A corrosão dos metais em meios aquosos é quase sempre de natureza eletroquímica e se caracteriza por processos de transporte de massa e transporte de cargas elétricas e iônicas. Para tanto, duas ou mais reações eletroquímicas ocorrem na superfície do metal, fazendo com que alguns dos elementos do metal ou da liga passem do estado metálico para um estado não-metálico. Os produtos de corrosão podem ser sólidos ou espécies dissolvidas. As reações eletroquímicas podem ocorrer uniformemente ou não na superfície do metal que é denominado eletrodo. O líquido condutor é chamado eletrólito. Como resultado da reação, a interface eletrodo – eletrólito adquire uma estrutura bastante complexa (ASM Handbook, 2003).

Durante um processo corrosivo, a interface eletrodo/eletrólito adquire uma estrutura especial:

- 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;
- iv) Processos difusionais e migracionais de espécies iônicas - ocorrem de maneira particular e com importância fundamental no entendimento deste processo. Essa interface é denominada de dupla camada elétrica. Sobre a dupla camada aparece uma diferença de potencial, que permite a definição de potencial de eletrodo que caracteriza a passagem de corrente entre o eletrólito e o eletrodo (MAREK, 1992).

## 2.2 - CORROSÃO POR DIÓXIDO DE CARBONO

A corrosão por  $\text{CO}_2$  é frequentemente encontrada na indústria de petróleo e gás e ocorre em todos os estágios de produção, desde a prospecção até as instalações de processamento (KINSELLA *et al.*, 1998).

O dióxido de carbono, amplamente conhecido como gás carbônico, tem origem nas rochas carbonáticas, mas precisamente no carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), presente em reservatórios de petróleo. Na camada pré-sal a alta presença de gás carbônico é um fator crítico nos reservatórios, pois o gás carbônico em contato com a água produzida forma um ácido carboxílico, um composto corrosivo ao aço-carbono, chamado de ácido carbônico -  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . A corrosividade do ácido carbônico pode ser superior a qualquer outro ácido completamente dissociado em um mesmo pH (MORA-MENDOZA e TURGOOSE, 2002).

O gás carbônico geralmente ocasiona uma forma de corrosão denominada “corrosão por  $\text{CO}_2$ ” ou “sweet corrosion”. A severidade deste tipo de corrosão depende das variáveis do processo sendo sua localização e morfologia influenciada por uma complexa interação de parâmetros ambientais, tais como pH, temperatura, pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , e a presença de ácidos orgânicos.

A corrosão do aço carbono pelo dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$  tem como característica o aumento da corrosividade do meio atribuído a uma acidificação induzida pela reação de dissociação do gás carbônico na água.

Esta forma de corrosão pode apresentar diferentes morfologias: localizada (pites), uniforme (generalizada) ou em camadas (mesa). Cada tipo de corrosão dependerá das condições operacionais, sendo essencialmente influenciada pela temperatura e velocidade de escoamento do fluido. Muitos dos problemas de corrosão observados em meios com  $\text{CO}_2$  são do tipo localizado, onde diversos pontos da parede do duto sofrem um ataque acentuado (pite). Dependendo das condições do fluido, esses pites podem se formar em taxas aceleradas, levando a uma falha prematura da tubulação (DURNIE, 2002).

Sabe-se que a camada de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética e no tipo de corrosão por CO<sub>2</sub>. 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 da evolução catódica do hidrogênio (KINSELLA *et al.*, 1998).

A formação irregular da camada de corrosão e a sua destruição localizada são os principais fatores que contribuem para a corrosão localizada por CO<sub>2</sub>. 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 *et al.*, 1998).

A corrosão por CO<sub>2</sub> pode ser ocasionada tanto pelas condições do meio, quanto pelos aspectos metalúrgicos ou materiais (MISHRA *et al.*, 1997).

Apesar da corrosão do aço carbono pelo dióxido de carbono ser tema de muitos estudos nos últimos 20 anos, o conhecimento completo do seu mecanismo e previsão da corrosividade não é completamente dominado, principalmente em sistema submetidos a fluxo.

## 2.2.1 - Fatores que influenciam a corrosão por CO<sub>2</sub>

### 2.2.1.1 – pH

O pH da solução influencia tanto as reações eletroquímicas que levam a dissolução do ferro quanto à 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 e MORSHED, 2003).

As taxas de corrosão uniforme em soluções saturadas com CO<sub>2</sub> diminuem com o aumento do pH a diminuição está relacionada com a formação dos sais de carbonato e bicarbonatos assim como a diminuição na solubilidade de FeCO<sub>3</sub>.

Silva *et al.*, estudaram a formação do filme de carbonato de ferro sobre os aços API X52, X60, X65 e X70 imersos numa solução de 3% NaCl a 20°C,

sendo o pH da solução 3,9. Nestas condições encontram um produto de corrosão ( $\text{FeCO}_3$ ) não uniforme, pouco compacto e facilmente removível da superfície do metal (SILVA *et al.*, 2005).

Muñoz *et al.*, também estudaram a formação do filme de carbonato de ferro sobre o aço X70 e encontrou que na primeira hora de imersão o filme formado não foi uniforme, e que foi facilmente removível ao pH de 3,9 e temperatura de 20°C, onde os processos de precipitação são lentos comparados com as reações de corrosão (MUÑHOZ *et al.*, 2005).

Como um exemplo, pelo incremento do pH de 4 para 5, a solubilidade do  $\text{Fe}^{2+}$  é reduzida 5 vezes. Já para um acréscimo do pH de 5 para 6, a redução da solubilidade do  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{FeCO}_3$  (KERMANI e MORSHED, 2003). Além disso, valores elevados de pH resultam na diminuição da quantidade de íons  $\text{H}^+$  disponíveis e da diminuição da taxa de reação de redução de H (NESIC e LUNDE, 1994).

Para corrosão uniforme, a taxa de corrosão aumenta com a adição de  $\text{CO}_2$ , porque a solução tem seu pH reduzido. Este efeito é mais acentuado para valores menores que 3,8 (MISHRA *et al.*, 1997).

OGUNDELE e WHITE (apud MORA-MENDOZA e TURGOOSE, 2002) determinaram que para o aço-carbono, imerso em soluções aquosas com  $\text{CO}_2$  na temperatura ambiente, as camadas de  $\text{FeCO}_3$  se formam para pH > 4,95. Al-SAYED (apud MORA-MENDOZA e TURGOOSE, 2002) também mostrou que o  $\text{FeCO}_3$  é o principal produto formado na superfície metálica para soluções saturadas com  $\text{CO}_2$ , com pH = 6,5 e temperatura ambiente. Para pequenos períodos de imersão, o filme na superfície não se encontra uniforme e apresentam falhas na compactação. Porém, com o tempo, a compactação é melhorada e após 8 dias são formados cubos cristalinos de  $\text{FeCO}_3$ .

VIDEM - DUGSTAD (apud MORA-MENDOZA e TURGOOSE, 2002) reportaram que uma boa proteção pode ser obtida em pH = 6,0 pelos filmes de  $\text{FeCO}_3$ , mesmo em temperatura ambiente. Eles demonstraram que um aumento no pH também resulta na formação de um filme como consequência da redução da solubilidade do  $\text{Fe}^{2+}$ . Da mesma forma, de MORAES *et al.*, afirmou que as camadas protetoras podem ser observadas somente em pH >

5,0 – camadas muito protetoras estão presentes somente em altas temperaturas (93°C) e altos pH's (> 5,5) (MORAES *et al.*, 2000).

Na ausência de agentes complexantes (como o  $\text{HCO}_3^-$ ), a solubilidade do  $\text{FeCO}_3$  é pequena para  $\text{pH} \geq 8$  (VIDEM e KOREN, 1993).

MISHRA *et al.* construíram um Diagrama de POURBAIX para o sistema  $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$  a 51°C, apresentado na Figura 1, onde é possível verificar que a formação do carbonato de ferro é possível para  $\text{pH} > 6$ .

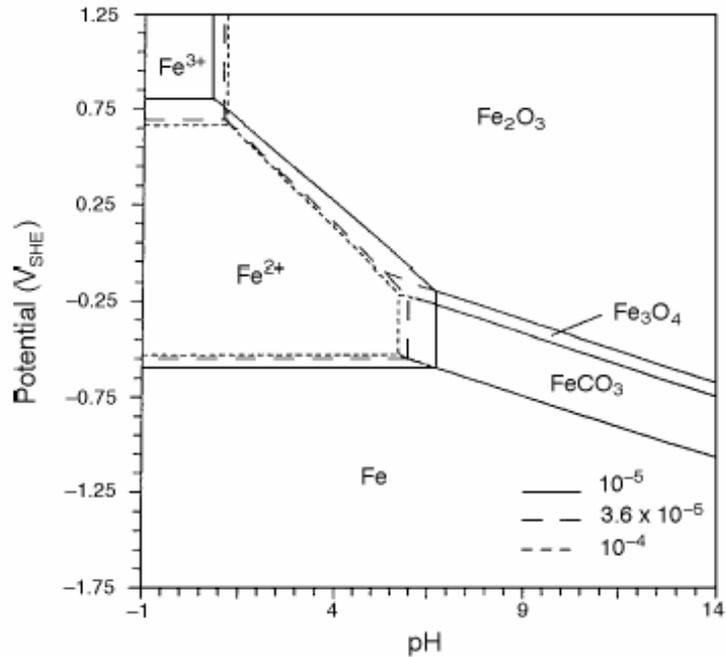


Figura 1 - Diagrama de POURBAIX para o sistema  $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$  a 51°C, com valores diferentes de atividade iônica, mostrando a região do  $\text{FeCO}_3$  (adaptado MISHRA *et al.* 1997).

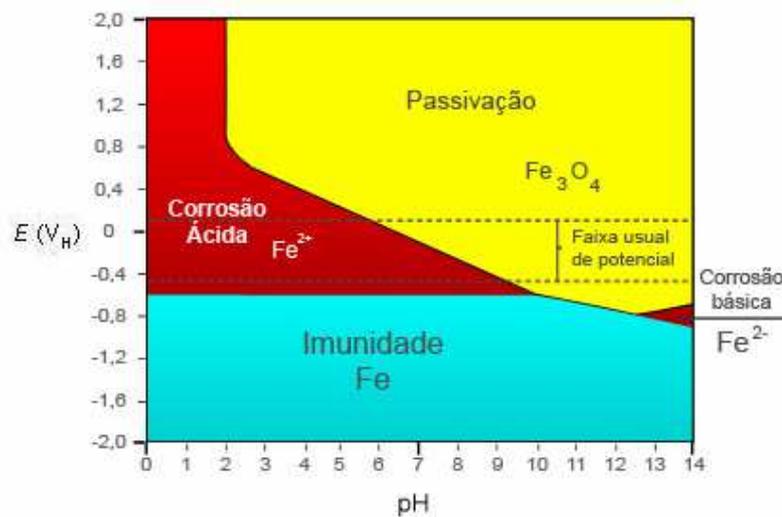


Figura 2 – Diagrama de POURBAIX esquemático de equilíbrio termodinâmico Potencial *versus* pH para o sistema Ferro –  $\text{H}_2\text{O}$ , a 25°C, delimitando os domínios de corrosão, imunidade e passivação (adaptado de POURBAIX, 1976).

A Figura 1 apresenta o diagrama de POURBAIX do sistema ferro – água. Este diagrama mostra as condições de estabilidade termodinâmica do ferro e dos seus derivados que podem existir na presença de água ou de soluções aquosas.

De acordo com o diagrama de POURBAIX apresentado na Figura 2, em potenciais muito baixos, o ferro se apresenta imune e não reage com o meio, embora possam estar ocorrendo diversas reações em sua superfície. Nesta região não existe a possibilidade de ocorrer degradação do material. Já em potenciais mais altos e pH ácido, o ferro se apresenta ativo e com dissolução constante. Em potenciais mais altos e pH alcalino, o ferro forma uma película de óxido que pode protegê-lo do meio, tornando-o passivo.

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):

<b>Agente despolarizante predominante</b>	
pH < 5	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
5 ≤ pH < 6,8	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
pH ≥ 6,8	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
pH > 7	H <sub>2</sub> O e HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

No entanto, é importante ressaltar que os diagramas de POURBAIX são termodinâmicos e não apresentam indicativos da velocidade (cinética) das reações e nem das taxas de corrosão, as quais podem ser avaliadas através de curvas de polarização (ZEEMAN, 2003).

#### 2.2.1.2 - Pressão parcial do CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>)

A pressão parcial de CO<sub>2</sub> tem sido usada nos cálculos de pH e nas medidas das taxas de corrosão (KERMANI e MORSHED, 2003), uma vez que influi na quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido (MISHRA *et al.*, 1997).

Em geral quanto maior a pressão parcial de CO<sub>2</sub>, maiores são as taxas de corrosão, uma vez que causam redução do pH e aumentam a taxa de reação de redução do ácido carbônico (NESIC e LUNDE, 1994). Para NESIC *et.al.*, entretanto, filmes protetivos formam-se rapidamente em todos os casos, até mesmo para baixas pressões parciais de CO<sub>2</sub>. Um aumento na pressão parcial do gás carbônico permite a formação de filmes ainda mais protetivos. Quanto maior a pressão parcial do CO<sub>2</sub>, filmes mais espessos são formados (NESIC e LUNDE, 1994).

A inserção de CO<sub>2</sub> no sistema acelera a reação catódica, pela ação do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> não dissociado. Em uma dada pressão parcial de CO<sub>2</sub>, a concentração de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> não é afetada pela variação da concentração do íon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (VIDEM e KOREN, 1993).

#### 2.2.1.3 - Influência da temperatura

A temperatura é outro parâmetro importante para se avaliar a estabilidade, características e a morfologia da superfície dos filmes de carbonato de ferro em meios de CO<sub>2</sub> (KERMANI e MORSHED, 2003). Em temperaturas acima de 80°C, a solubilidade do FeCO<sub>3</sub> na solução é diminuída e a alta supersaturação leva a precipitação deste composto, formando um filme aderente e compacto (MISHRA *et al.*, 1997). Em baixas temperaturas (<70°C), a taxa de corrosão aumenta progressivamente até temperaturas intermediárias, entre 70 e 90°C. Porém, onde ocorre a quebra na formação de FeCO<sub>3</sub>, o processo corrosivo acontece de forma incontrolável, o qual pode levar a um 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<sub>3</sub>. Conseqüentemente, depois da formação de uma camada protetora, o processo de difusão se torna o processo limitante na corrosão (KERMANI e MORSHED, 2003).

DAS e KHANNA estudaram a influência da temperatura (30°C até 120°C) sobre a formação do filme de carbonato de ferro para aços de baixo carbono. Eles encontraram que, a baixas temperaturas, as taxas de corrosão

foram incrementadas devido à dissolução contínua dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  na solução como resultado da formação de um filme poroso e não protetor de  $\text{FeCO}_3$ . As taxas de corrosão aumentaram consideravelmente para a temperatura de 90 °C, um filme mais denso foi formado, e a 120°C as taxas de corrosão diminuíram consideravelmente (DAS e KHANNA, 2004).

DUGSTAD estudou os mecanismos da formação do filme protetor para temperaturas de 40°C até 120°C, e observaram que para temperaturas maiores que 60°C, a taxa de precipitação é rápida e o filme começa a se formar. O filme não se forma facilmente a temperaturas mais baixas (<40°C) onde a taxa de precipitação é muito mais lenta. O filme formado a 120°C foi menos protetor que o obtido a 80°C (DUGSTAD, 1998).

RAJAPPA *et al.*, demonstrou que a cinética de precipitação do filme de  $\text{FeCO}_3$  é extremamente dependente da temperatura. As temperaturas baixas (<60°C), o filme não é aderente e é transportado para longe da superfície do próprio fluido (RAJJAPA *et al.*, 1998).

SONG *et al.*, construíram um modelo para determinar os mecanismos de corrosão pelo  $\text{CO}_2$  e encontraram que as taxas de corrosão aumentaram para temperaturas maiores. O modelo necessita ser melhorado e incluir o efeito da escala passiva sobre as taxas de corrosão para pressões e temperaturas mais altas (SONG *et al.*, 2004).

#### 2.2.1.4 - Contaminação com $\text{O}_2$

O oxigênio não está presente no fluido de produção transportado em oleodutos e gasodutos a não ser que tenha ocorrido uma contaminação. Esta contaminação pode ocorrer quando o campo tem sistema de injeção de água, cujo oxigênio pode não ter sido removido adequadamente; em oleodutos, onde os suspiros de tanques de campos de baixa produção não são selados com gás natural; em gasodutos, por falha em selagens de compressores, em oleodutos por problemas em gaxetas, entre outros (ALTOÉ, 1998).

A contaminação por  $\text{O}_2$  é uma das maiores dificuldades no estudo da corrosão por  $\text{CO}_2$  em laboratório. Na prática, traços de  $\text{O}_2$  podem entrar no sistema na injeção de inibidores ou em outras operações. Adição súbita de  $\text{O}_2$

(10 ppb a 1500 ppb) resulta em um acréscimo moderado da taxa de corrosão devido a uma reação catódica alternativa. A presença de  $O_2$  pode promover também a formação de filmes protetores que retardam o ataque corrosivo (MISHRA *et al.*, 1997).

#### 2.2.1.5 - Influência da microestrutura do aço

A microestrutura final dos aços é determinada pela composição química e os tratamentos termomecânicos usados durante o processo de fabricação. Apesar dos critérios do projeto ser principalmente focalizados sobre as propriedades mecânicas e na soldabilidade, as resistências à corrosão são também afetadas (BRESCIANI, 1991).

Lopez *et. al.*, estudaram as características da camada corrosiva (morfologia, espessura e composição) formada sobre o aço-carbono. As características do filme foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios – X. A solução testada foi de 5% NaCl saturada com  $CO_2$  a pH de 6 à temperatura de 40°C. Dos resultados, foi concluído que a microestrutura do aço influencia as propriedades da camada corrosiva, além da morfologia e proporção dos vários componentes químicos (LÓPEZ *et al.*, 2003).

Muitos trabalhos mostram que as diferentes fases na microestrutura do aço fornecem locais para as reações catódicas e anódicas, tornando importante o estudo da forma, tamanho e distribuição destas fases nas taxas de corrosão. Tem sido reportado que a presença de carbeto (cementita, por exemplo) ajuda na formação dos filmes não protetores (HASSAN, 1998).

Quando o aço é corroído, o filme da superfície com  $Fe_3C$  frequentemente está presente. A  $Fe_3C$  não é um produto de corrosão já que forma parte da microestrutura do metal. A  $Fe_3C$  pode ser visto como “esqueleto” do metal que permanece após o processo de corrosão tirar o resto do metal. O filme de  $Fe_3C$  frequentemente é conhecido como “porção de metal corroída” (ROBIM, 2007). Estes filmes são muito porosos e não protetores (NORDSVEEN e ÑESIC *et al.*, 2004).

NESIC *et.al.*, propuseram um modelo teórico da corrosão por  $CO_2$  na qual o foco principal eram os fatores que diretamente influenciam a formação

do filme de  $\text{FeCO}_3$  no processo de corrosão por dióxido de carbono. O autor sugere que as taxas de corrosão não estariam associadas com a espessura do filme formado, mas sim com o percentual de recobrimento superficial. Este recobrimento é na verdade responsável por bloquear uma porção, ou em alguns casos, toda a extensão da superfície, prevenindo-se a dissolução metálica subsequente. O mecanismo de precipitação retrata que, durante o processo corrosivo ocorre o aparecimento de vazios entre o filme e a superfície do metal. A velocidade com que estes vazios aparecem caracteriza a formação de diferentes coberturas protetoras, ou seja, densas ou porosas, grossas ou finas. Esse fenômeno é denominado de “tendência incrustante”, modificando-se com o tempo conforme as taxas de corrosão ou precipitação sofram qualquer variação (NORDSVEEN e NESIC *et al.*, 2004).

#### 2.2.1.6 - Fluxo

A velocidade do fluxo é um dos parâmetros mais significativos na determinação da corrosividade. A vazão do fluxo afeta tanto a extensão quanto a composição dos filmes de produto de corrosão (ALTOÉ, 1998).

O aumento da velocidade está relacionado à maior turbulência e maior taxa de mistura da solução. Isto afeta tanto a taxa de corrosão de superfícies metálicas “limpas” como a taxa de precipitação do carbonato de ferro. Antes da formação do filme, uma alta velocidade do fluido permite o aumento da taxa de corrosão, pois o transporte de espécies catódicas para a superfície do metal aumenta pelo transporte turbulento (NESIC e LUNDE, 1994). Ao mesmo tempo, o transporte de íon  $\text{Fe}^{2+}$  para longe da superfície metálica também aumenta, diminuindo a concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície do metal. Isto resulta tanto em uma menor supersaturação da superfície como em uma menor taxa de precipitação. Estes dois efeitos contribuem para a formação de filmes menos protetivos em altas velocidades (NESIC e LEE, 2003).

NESIC e LUNDE verificaram que o fluxo pode causar erosão nos filmes de carboxeto 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  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Quando o aço corrói, geralmente são formados filmes com  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 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  $20^\circ\text{C}$ , filmes com estas características são constituídos predominantemente por  $\text{Fe}_3\text{C}$  (NESIC e LUNDE, 1994).

O efeito do fluxo mais relevante ocorre a baixas temperaturas ( $20^\circ\text{C}$ ), onde existe uma dificuldade na formação de  $\text{FeCO}_3$  e a possibilidade de se chegar a uma alta supersaturação de  $\text{Fe}^{2+}$ . Após as exposições, a superfície metálica fica coberta de carbeto de ferro, o qual demonstra ser muito susceptível a erosão pelo fluxo. Isto é um efeito mecânico que afeta o processo eletroquímico, sem estar relacionado à transferência de massa (NESIC e LUNDE, 1994).

#### 2.2.1.7 - Composição química da solução e supersaturação

A água produzida tipicamente contém íons, como o cloreto, em solução. A concentração de cloreto na água pode variar consideravelmente, de zero até milhares de ppm na água de formação. Normalmente, este valor varia de 10.000 ppm a 130 ppm. Dependendo da temperatura, este valor de cloreto pode se tornar preocupante, principalmente para valores de temperatura maiores que  $60^\circ\text{C}$ . Os íons cloretos podem ser incorporados ao produto de corrosão, podendo levá-lo à desestabilização e conseqüentemente ao aumento da corrosão. Dependendo da temperatura este efeito é acelerado (ALTOÉ, 1998).

Já o bicarbonato tem uma ação oposta à do cloreto. Dependendo do seu valor, este pode agir sobre o pH, elevando o seu valor e conseqüentemente reduzindo a taxa de corrosão (ALTOÉ, 1998).

Em solução de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  livre de  $\text{O}_2$ , o cloreto pode levar a redução da corrosão uniforme pela reação com o  $\text{CO}_2$  ou pela inibição na superfície. O aumento da concentração de cloretos ou outros sais diminuem a solubilidade do  $\text{CO}_2$  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  $\text{NaCl}$ , sem alguns componentes encontrados em campo, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc. A taxa de corrosão diminui quando os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  são adicionados nas mesmas concentrações encontradas nas situações reais. Este comportamento ocorre pela construção de filmes protetores, principalmente de  $\text{FeCO}_3$  enriquecido com cálcio (MISHRA *et al.*, 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 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 *et al.*, 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  $\text{FeCO}_3$  passivo, acelerando a corrosão localizada (KERMANI e MORSHED, 2003).

Partículas sólidas, como areia, levam a corrosão do aço através de dois mecanismos: erosão dos filmes de corrosão protetores, e despolarização do processo de corrosão controlado anodicamente e/ou catodicamente pelos danos da superfície metálica (MISHRA *et al.*, 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 os íons leva a precipitação de uma camada/filme de corrosão que reduz a taxa de corrosão através de alguns efeitos (KERMANI e MORSHED, 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 ( $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ).

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  $\text{Fe}(\text{HCO}_3) \Leftrightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$ . 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  $\text{Fe}^{2+}$ , facilitando a formação de  $\text{FeCO}_3$  (KERMANI e MORSHED, 2003).

Quando o limite de solubilidade do  $\text{FeCO}_3$  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 e LUNDE, 1994).

CROLET *et al.*, verificaram que o  $\text{FeCO}_3$  pode não somente precipita-se no aço, mas também diretamente no  $\text{Fe}_3\text{C}$ , como resultado da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e dos ânions  $\text{HCO}_3^-$  produzidos pela redução catódica do  $\text{CO}_2$ . A conservação da camada de carvão na superfície aumenta a taxa de corrosão do metal, por causa da acidificação da solução aprisionada dentro da camada, pela exaustão localizada de  $\text{HCO}_3^-$ . 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 redissolução de uma quantidade de  $\text{FeCO}_3$ , somente a camada superficial do carvão é exposta, não comprometendo a proteção da camada de corrosão (CROLET *et al.*, 1998).

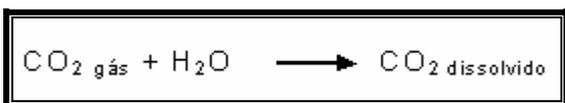
Por outro lado, se a concentração de ferro no meio só se torna alta com o início da corrosão, levando a formação de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , a acidificação interna impede a precipitação do  $\text{FeCO}_3$  em contato com o metal, levando a obstrução da parte externa da camada de corrosão. Este filme não é resistente e mesmo

uma alta supersaturação de ferro não o torna protetor (MORA-MENDOZA E TURGOOSE, 2002).

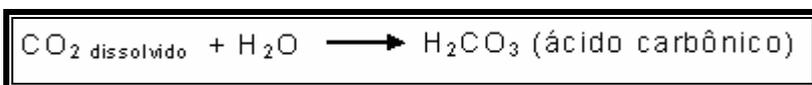
VIDEM e DUGSTAD (apud KERMANI e MORSHED, 2003) concluíram que uma mudança de 30 ppm de  $\text{Fe}^{2+}$  pode afetar a taxa de corrosão da mesma forma que uma mudança na concentração de  $\text{CO}_2$  em 100 ppm (2bar) a  $90^\circ\text{C}$ .

### 2.2.2 - Eletroquímica da corrosão por $\text{CO}_2$

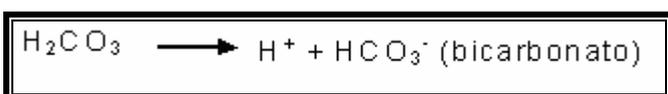
A corrosão por dióxido de carbono já foi tema de muitos estudos, no entanto, o completo conhecimento do seu mecanismo e previsão da sua corrosividade ainda não são completamente dominados. Existem várias proposições diferentes sobre reações eletroquímicas em relação à corrosão pelo  $\text{CO}_2$ . Em alguns casos foi concluído que essas reações estão competindo podendo ocorrer preferencialmente em relação às demais, dependendo do pH do meio e das condições de transporte (velocidade), ou seja, da transferência de massa. WAARD e WILLIAMS propõem que de forma generalizada, as reações que acarretam a corrosão pelo  $\text{CO}_2$  podem ser representadas pelas Equações 1, 2, 3 e 4.



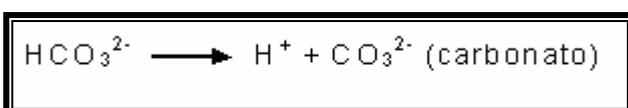
[Equação 1]



[Equação 2]



[Equação 3]



[Equação 4]

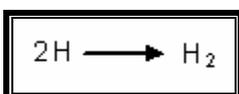
Em geral, o CO<sub>2</sub> dissolve-se em água resultando em ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), um ácido fraco se comparado com ácidos minerais, uma vez que não está totalmente dissociado (KERMANI e MORSHED, 2003).

Embora seja um ácido fraco o ácido carbônico é altamente corrosivo porque a parte catódica da reação de corrosão não necessita do H<sup>+</sup>, como acontece na corrosão ácida, pois envolve a redução direta do ácido carbônico na forma não dissociada (WAARD e WILLIAMS, 1975):



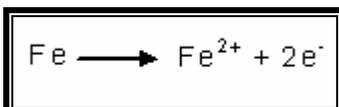
[Equação 5]

Seguida por:



[Equação 6]

A reação anódica, que é a dissolução do ferro, é a seguinte:



[Equação 7]

A corrosão do aço carbono em soluções aquosas saturadas com CO<sub>2</sub> é um processo eletroquímico que envolve a precipitação-dissolução de ferro e a evolução catódica de hidrogênio (NESIC, 2007). A reação global é a seguinte:



[Equação 8]

### 2.2.3 - Produtos de corrosão por CO<sub>2</sub>

A corrosão por CO<sub>2</sub> em aço-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. A cinética de precipitação do filme de  $\text{FeCO}_3$  é afetada pelas concentrações do ferro e de carbonato e sua subsequente formação e crescimento são extremamente sensíveis a temperatura. Não é a espessura do filme e sim a estrutura e a sua morfologia que leva a 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 (KERMANI e MORSHED, 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 e MORSHED, 2003).

Baseado em extensivas observações feitas por KERMANI e MORSHED, os filmes de corrosão formados entre 5 e 150°C em água com  $\text{CO}_2$  podem ser divididos genericamente em quatro classes principais:

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

#### 2.2.3.1 - Filmes transparentes

Estes filmes possuem menos que  $1\mu\text{m}$  de espessura e são somente observados a temperatura ambiente, porém a sua formação é mais rápida em temperaturas inferiores. Esta classe de filme não é termodinamicamente o produto sólido mais estável e pode ser formada em águas com  $\text{CO}_2$  com uma concentração de ferro muito baixa. O aumento da concentração de ferro deixa o filme mais protetor, fornecendo uma taxa de corrosão mais lenta em cerca de 1 ordem de magnitude e possivelmente mais após longo período de exposição. Os aços carbono protegidos por este filme transparente podem estar susceptíveis a trincas e pittings 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 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  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  (KERMANI e MORSHED, 2003).

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  $\text{FeCO}_3$  (KERMANI e MORSHED, 2003).

### 2.2.3.3 - Carbetto de ferro – Cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )

A dissolução anódica do aço-carbono leva a formação de íons de ferro dissolvidos. Este processo deixa para trás um filme de  $\text{Fe}_3\text{C}$  não corroído (cementita) que se acumula na superfície. Este filme pode ser frágil, poroso e susceptível às condições de fluxo, ou pode ser uma rede resistente. Fluxos elevados em meios aquosos com  $\text{CO}_2$  não tamponados levam a formação de um filme de corrosão constituído principalmente por  $\text{Fe}_3\text{C}$ , mais constituintes de alguns elementos de liga provenientes do substrato. A redução do fluxo pode aumentar a quantidade de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , mas isto também leva a presença de  $\text{FeCO}_3$  no filme (KERMANI e MORSHED, 2003).

O filme de  $\text{Fe}_3\text{C}$  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 e MORSHED, 2003):

- par galvânico: o  $\text{Fe}_3\text{C}$  tem um sobrepotencial menor para as reações catódicas do que o ferro e o contato galvânico entre os dois pode acelerar a dissolução do ferro pela aceleração da reação catódica na presença de  $\ll 1$ ppm de  $\text{Fe}^{2+}$  na água;
- acidificação local: as reações catódicas podem acontecer preferencialmente nos pontos de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 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  $\text{Fe}^{2+}$ : os íons de ferro dissolvidos levam a um grande enriquecimento de  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície do metal. Isto aumenta a supersaturação local dos íons de ferro e facilita a formação de  $\text{FeCO}_3$ ;
- ancoramento do filme: em certas condições o filme de corrosão consiste na combinação de  $\text{Fe}_3\text{C}$  e  $\text{FeCO}_3$ . Nestes filmes, o  $\text{Fe}_3\text{C}$  age como uma estrutura, ancorando o  $\text{FeCO}_3$  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  $\text{FeCO}_3$ . Este tipo de filme forma uma camada de corrosão com contato e ligação fracas 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 e MORSHED, 2003).

Em geral, um acúmulo de  $\text{Fe}_3\text{C}$  previne a difusão dos íons de ferro da superfície, promovendo a formação do filme de  $\text{FeCO}_3$ , o qual oferece maior grau de proteção. Invariavelmente, a microestrutura governa a distribuição do carbeto, afetando a estabilidade do filme (KERMANI e MORSHED, 2003).

#### 2.2.3.3 - Carbonato de Ferro – Siderita ( $\text{FeCO}_3$ )

O  $\text{FeCO}_3$ , ou siderita, é o mais importante filme que pode crescer no aço carbono em meios sem  $\text{H}_2\text{S}$ . A formação do filme é fortemente dependente da termodinâmica e da cinética de precipitação do  $\text{FeCO}_3$ . A supersaturação é o principal fator para o crescimento do filme de  $\text{FeCO}_3$  e para a determinação de sua morfologia. Uma alta supersaturação de  $\text{FeCO}_3$  é necessária para formar um filme protetor, particularmente em baixas temperaturas. A princípio, o processo de precipitação possui duas etapas: a nucleação e o crescimento. A morfologia do filme dependerá da etapa que for determinante. Uma vez que o filme é formado, entretanto, ele irá permanecer protetor mesmo em

supersaturações menores. A formação do filme protetor é acelerada por medidas que restringem o transporte dos produtos de reação da superfície (KERMANI e MORSHED, 2003).

A aderência e a espessura da camada de  $\text{FeCO}_3$  depende da microestrutura do metal. O seu crescimento em aços normalizados, com estrutura perlítica/ferrítica, é mais aderente, tendo cristais maiores, empacotados mais densamente e mais espessos do que os filmes formados em aços temperados (KERMANI e MORSHED, 2003). A Figura 3 mostra o filme protetor de carbonato de ferro sobre uma superfície de aço-carbono.

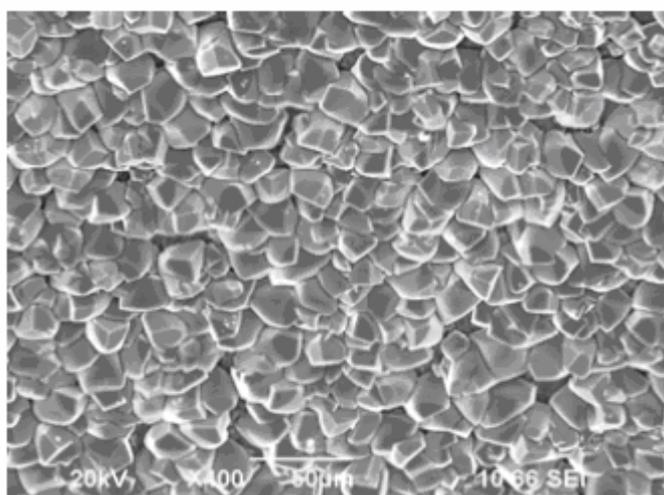


Figura 3 – Filme protetor de carbonato de ferro. (NESIC, 2011)

O  $\text{FeCO}_3$  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, diminuindo a taxa de corrosão do sistema - Figura 4. O aumento da temperatura pode melhorar a proteção da camada de  $\text{FeCO}_3$ , 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  $\text{FeCO}_3$  protetores. A menor temperatura necessária para se obter os filmes de  $\text{FeCO}_3$ , reduzindo a taxa de corrosão significativamente, é 50°C, e a proteção é aumentada também pelo aumento do pH (KERMANI e MORSHED, 2003).

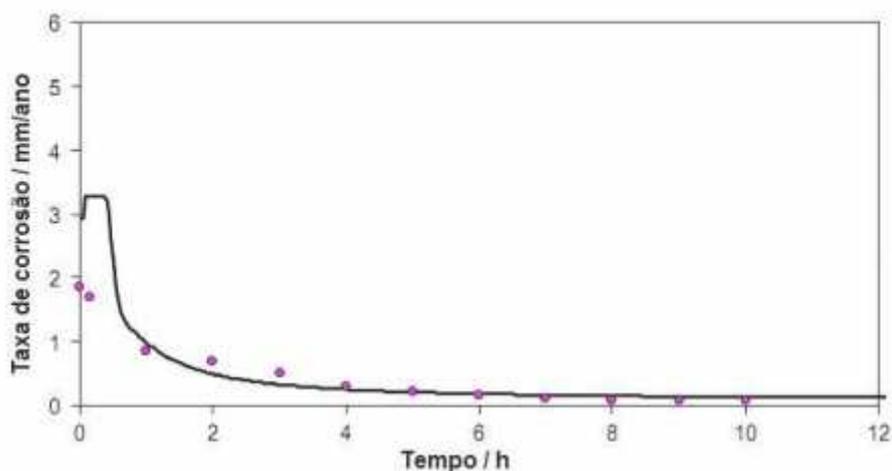


Figura 4 - Efeito da formação de uma camada de carbonato de ferro de corrosão sob aço-carbono em solução contendo  $\text{CO}_2$  (LIONS, 1996).

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 e MORSHED, 2003).

#### 2.2.3.4 - Carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ) + Carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )

Este tipo de filme é o mais comumente encontrado em superfícies de aço-carbono e de aços de baixa liga em meios com  $\text{CO}_2$ . Durante a corrosão por  $\text{CO}_2$  de aço carbono, a fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  é catódica (resistente à corrosão), podendo ser entrelaçado com o filme de  $\text{FeCO}_3$ . A estrutura do filme, portanto, depende onde e quando a precipitação de  $\text{FeCO}_3$  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. Do outro lado, a formação inicial de uma camada de cementita na superfície seguida de um selamento parcial do  $\text{FeCO}_3$ , perto do limite externo da cementita, pode acarretar um filme não protetor. 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  $\text{FeCO}_3$  não

é prejudicial e o filme de corrosão permanece protetor (KERMANI e MORSHED, 2003).

CROLET *et al.*, (apud KERMANI e MORSHED, 2003) categorizou as morfologias de formação de filme de corrosão como influenciadoras da sua ação protetora, como mostrado na Figura 5. 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.

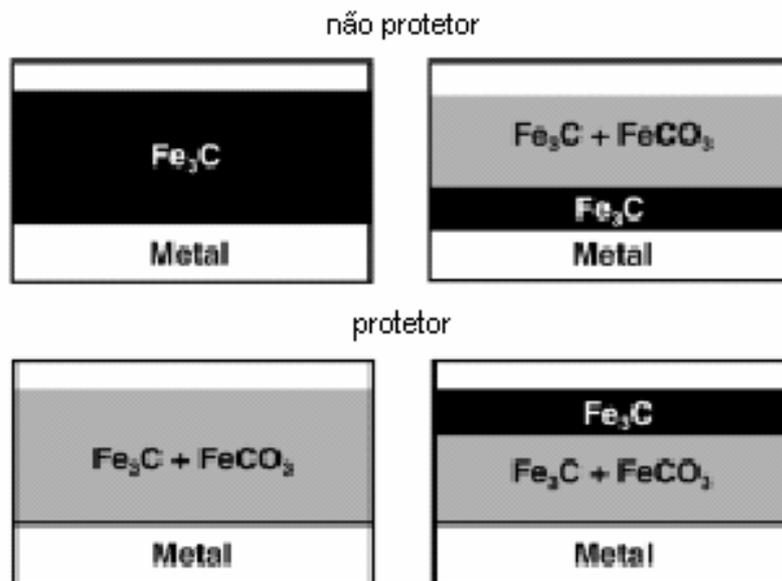


Figura 5 - Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetoras e não protetoras

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 um estrutura de carbeto, a qual fornece um bom suporte para a construção de filmes protetores de carbonatos (KERMANI e MORSHED, 2003).

Experimentos com aço-carbono padrão, após diferentes tratamentos térmicos, mostrou 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 e MORSHED, 2003).

IKEDA, VERAS e CROLET (apud ALTOÉ, 1998) discutem a presença de um outro produto de corrosão pelo  $\text{CO}_2$ , o  $\text{Fe}_3\text{O}_5$  (magnetita). Para VERAS, o produto de corrosão observado em baixa velocidade foi principalmente o  $\text{FeCO}_3$ , enquanto em alta velocidade um filme fino bem aderente e com uma relativa alta concentração de  $\text{Fe}_3\text{C}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi encontrado. Estes fatos sugerem que a velocidade afeta a cinética de dissolução do ferro (corrosão) e a nucleação de  $\text{FeCO}_3$ , produzindo um filme mais protetor e mais resistente à erosão, provavelmente devido ao favorecimento da ancoragem de partículas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita) não corroídas. Segundo CROLET, os produtos de corrosão são constituídos principalmente pelo  $\text{FeCO}_3$  insolúvel e constituinte não dissolúvel, como  $\text{Fe}_3\text{C}$ , mais alguns outros elementos como óxidos, que são tão pequenos que não podem ser positivamente identificados. O  $\text{FeCO}_3$  e o  $\text{Fe}_3\text{C}$  não são nem compactos e nem impermeáveis, o que faz concluir que a proteção pode estar associada a mecanismos de transporte através do depósito. Portanto o fenômeno de corrosão envolve não somente as duas reações eletroquímicas, mas também dois outros processos, o transporte dos reagentes para o catodo e também a remoção dos produtos do anodo. Logo, a formação do depósito de corrosão sobre uma superfície nua do aço é o resultado dos seguintes fatores (ALTOÉ, 1998):

- A espessura da camada de difusão, que é governada pela hidrodinâmica;
- O fluxo de difusão das espécies, que é governado pela taxa de corrosão inicial;
- O potencial de corrosividade;
- A solubilidade dos íons ferrosos.

Portanto, no início não há formação de depósitos, só a dissolução do ferro gerando os íons ferrosos. Como o depósito não se forma imediatamente, a corrosão do ferro (ferrita) leva à exposição da cementita (que não é dissolúvel), que provavelmente limita este processo de difusão devido à força mecânica da cementita na rede (estrutura do aço) (ALTOÉ, 1998).

**CAPÍTULO 3**

**TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS NO**

**ESTUDO DA CORROSÃO**

**“Estamos no caminho do êxito, quando compreendemos que o fracasso não passa de um desvio”.**

**W.G. Milner Jr.**

### 3- TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS NO ESTUDO DA CORROSÃO

#### 3.1 – POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO – OCP

Potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial de eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial em relação ao tempo, até que uma variação nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Por meio deste processo espontâneo podem-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização (SILVA, 2005). Neste estudo foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto durante 75 minutos em cada experimento para se observar o potencial de equilíbrio do aço carbono e o tempo para atingir o mesmo.

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.

#### 3.2 - VOLTAMETRIA

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial. Feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultantes são registrados simultaneamente. A curva corrente *versus* potencial obtido é chamada de voltamograma (ALEIXO, 2009).

Como a área dos dois eletrodos é diferente, o microeletrodo se polarizará, isto é, assumirá o potencial aplicado a ele. O eletrodo de referência, por possuir uma área grande, não se polarizará, mantendo o seu potencial constante. O microeletrodo é comumente feito de um material inerte, como ouro, platina, carbono, mercúrio. Quando o microeletrodo é constituído de um eletrodo gotejante de mercúrio, a técnica é chamada de polarografia (ALEIXO, 2009).

O formato típico do voltamograma cíclico teórico ( $i$  versus  $\Delta E$ ) está representado na Figura 6. 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 apud TICIANELLI, 2005), os seguintes critérios de diagnóstico podem ser aplicados para caracterizar um processo reversível:

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

Parâmetros típicos:  $E_{\text{pico,c}}$  = potencial de pico catódico;  $E_{\text{pico,a}}$  = potencial de pico anódico;  $i_{\text{pico,c}}$  = corrente de pico catódico;  $i_{\text{pico,a}}$  = corrente de pico anódico.

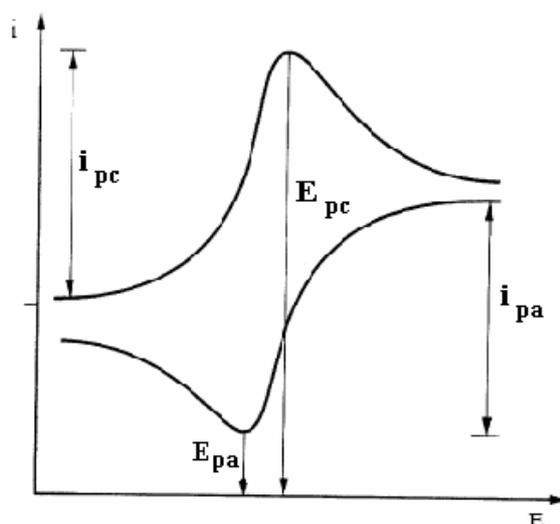


Figura 6 – Voltamograma cíclico, conforme previsto através da teoria de NICHOLSON e SHAIN (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005).

As células utilizadas em voltametria são consideradas do tipo eletroquímicas e podem ter dois ou três eletrodos. Estas por sua vez estão presentes num eletrólito, o solvente e o sal com as espécies eletroativas, o potencial do eletrodo de trabalho (ET) com relação ao eletrodo de referência (ER) é varrido entre dois valores fixos, um máximo e um mínimo, com velocidade de varredura  $v$  constante. A resposta, corrente, é coletada entre o ET e o contra-eletrodo (CE) (BRETT, 1996).

### 3.2.1 - Voltametria de varredura linear

Na voltametria de varredura linear, também chamada por alguns autores de cronoamperometria de varredura de potencial linear, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo (ALEIXO, 2009). Esta técnica possibilita a aplicação de velocidades de varredura relativamente altas (até  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ ), no entanto não é uma técnica muito sensível. A corrente é lida de forma direta, em função do potencial aplicado, desta forma a corrente total lida possui contribuições tanto da corrente Faradaica (desejável) quanto da corrente capacitiva (ruído), o que prejudica em muito a aplicação desta técnica para aplicações quantitativas (ALEIXO, 2009).

Os limites de detecção obtidos por essa técnica, nas estimativas mais otimistas, são da ordem de  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  (ALEIXO, 2009).

A técnica de polarização linear é a única técnica de monitoramento de corrosão que permite a medida direta das taxas de corrosão em tempo real. Esta técnica é bastante útil para identificar o início do processo corrosivo e iniciar ações corretivas, de forma a proporcionar maior vida útil a plantas industriais e equipamentos e reduzir o tempo de paradas para reparos (ALEIXO, 2009).

### 3.3 – RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR - RPL

A resistência de polarização linear indica a resistência à oxidação apresentada por um material durante a aplicação de um potencial externo. Pode ser obtida, na prática, pela inclinação da curva de polarização (potencial

(E) versus corrente (i)), obtida a baixa velocidade de varredura (v<sub>v</sub>), no ponto em que i = 0. Conforme Figura 7.

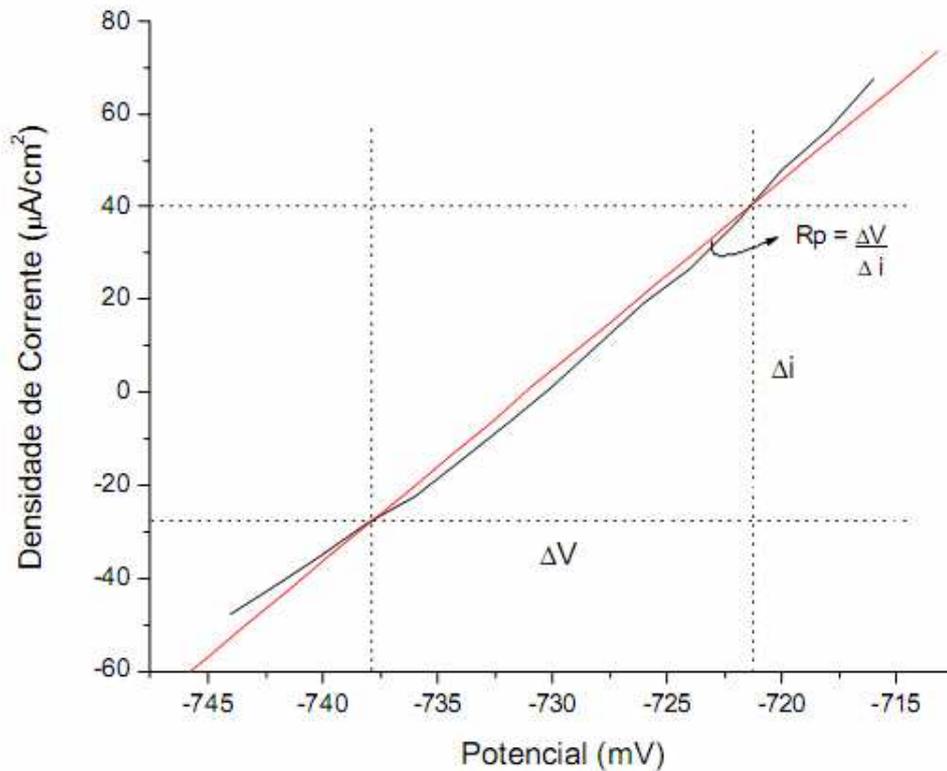


Figura 7 – Curva de Resistência à polarização linear – RPL (BARD e FAULKNER, 1980).

Esta técnica consiste na aplicação de pequenas variações de potencial em torno do potencial de corrosão (até cerca de aproximadamente 20 mV) para determinar a chamada “resistência de polarização” ( $R_p$ ) e, assim, poder calcular a taxa de corrosão (TC).

Para tal finalidade é importante que descrevamos algumas equações que serão úteis ao se analisar a resistência de polarização linear.

STERN e GEARY determinaram uma equação mais simples para a taxa de corrosão, derivando a Equação 9 em relação à  $\Delta E$ , no potencial de corrosão:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,3003 (\beta_a + |\beta_c|)} \frac{1}{R_p}$$

[Equação 9]

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

[Equação 10]

Onde  $i_{corr}$  é a densidade de corrente de corrosão,  $R_p$  a resistência de polarização,  $\beta_a$  e  $\beta_c$  coeficientes de Tafel anódico e catódico respectivamente,  $\Delta E$  é a variação no potencial e  $\Delta i$  a variação na densidade de corrente.

Esta equação é conhecida como equação de STERN-GEARY e  $R_p$  é designado como resistência de polarização. A Equação 9 pode ser escrita em uma forma simplificada:

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

[Equação 11]

Onde B é o coeficiente de STERN-GEARY:

$$B = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,3003(\beta_a + |\beta_c|)}$$

[Equação 12]

Esta equação é à base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ) e, para o cálculo da taxa de corrosão,  $i_{corr}$ , é necessário o valor de  $R_p$  (BRETT, 1996).

### 3.4 – CURVAS DE TAFEL

Para um sistema genérico de corrosão, cuja curva de polarização experimental é semelhante à da Figura 6, 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.

Assim, pode ser medido experimentalmente, o valor do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e, para um dado valor E diferente de  $E_{corr}$ , o valor da corrente

( $\Delta i$ ), que equivale à diferença entre a densidade de corrente anódica  $i_a$  e a densidade de corrente catódica  $i_c$ .

Numa mesma solução, e, portanto para um mesmo valor do potencial de equilíbrio  $E_0$ , as duas retas eventualmente extrapoladas relativas a uma reação que se dá no sentido de oxidação e à mesma reação que ocorre no sentido de redução, cortam-se num ponto a que corresponde um potencial que é o potencial de equilíbrio  $E_0$  da reação e uma corrente que é a corrente de troca  $i_0$  (ou densidade de corrente de troca) da reação (BRETT, 1996).

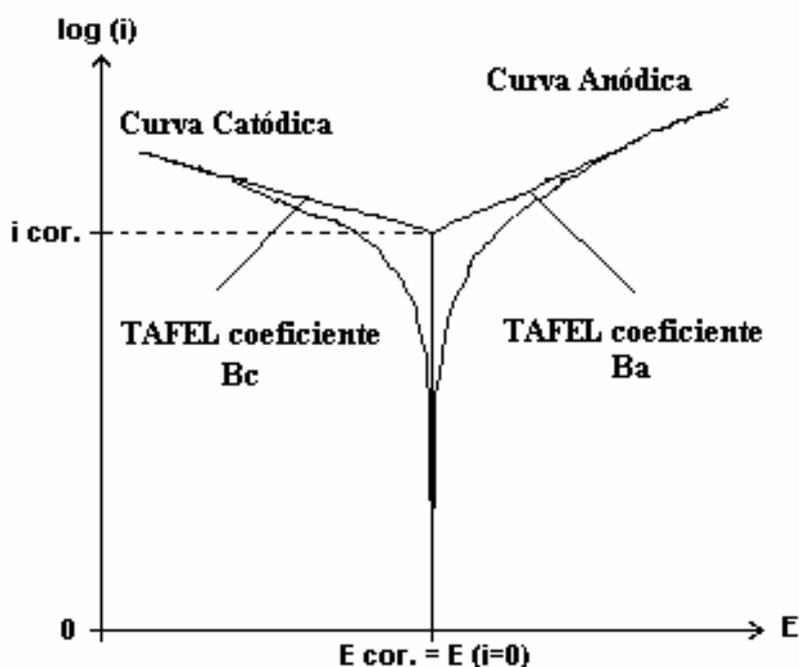


Figura 8 – Curva de Tafel (BARD e FAULKNER, 1980).

### 3.5 – TAXA DE CORROSÃO

O elétron fluindo ou a mudança de movimento dos elétrons constitui uma corrente elétrica ( $i_{corr}$ ). Depois do fluir da corrente elétrica, uma situação semelhante pode ser equacionada pela perda de massa do metal, regida pelas Leis de Faraday, onde  $i_{corr}$  é medido para se calcular a taxa de corrosão.

A taxa de corrosão (TC) em mm/ano pode ser determinada a partir da Equação 13, onde  $E_q$  é o equivalente eletroquímico da espécie corroída, em gramas, e  $\rho$  é a densidade do material corroído, em  $g/cm^3$ .

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

[Equação 13]

A grande vantagem deste método com relação a 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 suficiente. 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.

### 3.6 – CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO COM A PERDA DA MASSA DE FERRO

De acordo com a norma NACE RP 0775 (2005), a taxa de corrosão usualmente expressa em mm/ano pode ser calculada com o uso da Equação 14.

$$T_c = 3,65 \cdot 10^5 \cdot \frac{\Delta m}{S \cdot t \cdot \rho}$$

[Equação 14]

Onde:

$T_c$  = Taxa de corrosão (mm/ano);

$\Delta m$  = Perda de massa (g);

$S$  = Área do corpo de prova sujeita ao ataque corrosivo ( $\text{mm}^2$ );

$t$  = Tempo de exposição em dias (d);

$\rho$  = Massa específica do material do corpo de prova ( $\text{g/cm}^3$ ).

## **CAPÍTULO 4**

# **TRABALHOS CORRELATOS NO ESTUDO DA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>**

**“O fim da vossa viagem será o de chegar de onde partimos e conhecê-lo  
então pela primeira vez”**

**T.S. Elliot**

## 4- TRABALHOS CORRELATOS NO ESTUDO DA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>

### 4.1 – SISTEMA ESTÁTICO

Com o objetivo de entender quantitativamente a influência da pressão parcial de CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub> por 2 horas. As medidas de impedância foram realizadas em um ambiente de 1 atm de CO<sub>2</sub>, 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.

KINSELLA *et al.*, após as análises, 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 CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub> encontra-se em estado supercrítico (WU *et al.*, 2004).

(Wu *et al.*, 2004) aproveitaram a necessidade de elucidar esta situação para estudar os filmes de corrosão formados em água do mar com CO<sub>2</sub> 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 (0-144h) e a temperatura (60-150°C), sem fluxo. A solução foi purgada com N<sub>2</sub> para retirada de O<sub>2</sub> e depois com CO<sub>2</sub>, visando à retirada do N<sub>2</sub> e a saturação com CO<sub>2</sub>. O pH da solução de teste foi de 5 ± 0,5. Após a formação dos filmes de corrosão, os testes de EIS foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, variando-se o sinal de amplitude em ± 5 mV, entre 10 mHz e 10 kHz, a 90°C e 1atm de CO<sub>2</sub>.

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 conforme há o aumento do tempo de exposição, até 96h. 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 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sem oxigênio (< 3ppb), através da técnica de voltametria. Como eletrólitos, foram utilizadas soluções de NaHCO<sub>3</sub>, em concentrações variando entre 0,001 e 0,5 mol/L, com e sem borbulhamento de CO<sub>2</sub> e adição de NaCl.

Para soluções de 0,1 e 0,5 mol/L de NaHCO<sub>3</sub>, sem CO<sub>2</sub>, observou-se a máxima corrente para potenciais iguais a -0,65 V<sub>SCE</sub>, 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 mol/L NaHCO<sub>3</sub>). 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 V<sub>SCE</sub>, na região de estado pré-passivo do Fe (VIDEM e KOREN, 1993).

Nos eletrólitos utilizados por VIDEM e KOREN, a região que antecede a passivação é muito pequena para uma determinação acurada do gradiente de Tafel. Para 0,1 e 0,5 mol/L de NaHCO<sub>3</sub>, o valor encontrado foi de 0,13V/década, evidenciando que os eletrodos nunca estão realmente ativos, mas em um estado pré-passivos, devido às espécies absorvidas 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 15) 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.

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

[Equação 15]

#### 4.2 – SISTEMA COM FLUXO

(WAARD e MILLIAMS, 1975) utilizaram 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 CO<sub>2</sub>. Foram utilizados eletrodos de trabalho cilíndricos de aço carbono X52, os quais foram expostos a um eletrólito aquoso de NaCl a 0,1% e CO<sub>2</sub>, 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 60mV, sendo 40mV o valor mais comum.

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

$$\log i_{corr} = -1,3pH + const$$

[Equação 16]

Como conclusão adicional, teve-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 10,7kcal/mol. A predição quantitativa das taxas de corrosão como função da pressão parcial de  $CO_2$  e da temperatura é possível, através da Equação 17 - Equação de WAARD e MILLIAMS, desde que não ocorra passivação (WAARD, 1991).

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

[Equação 17]

Esta equação resulta em valores de taxa de corrosão na pior situação. Para situações reais, deve-se considerar fatores de correção, 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 (WAARD, 1991).

A Equação 17 pode ser representada pelo diagrama abaixo - Figura 8, com as mesmas ressalvas (WAARD, 1991).

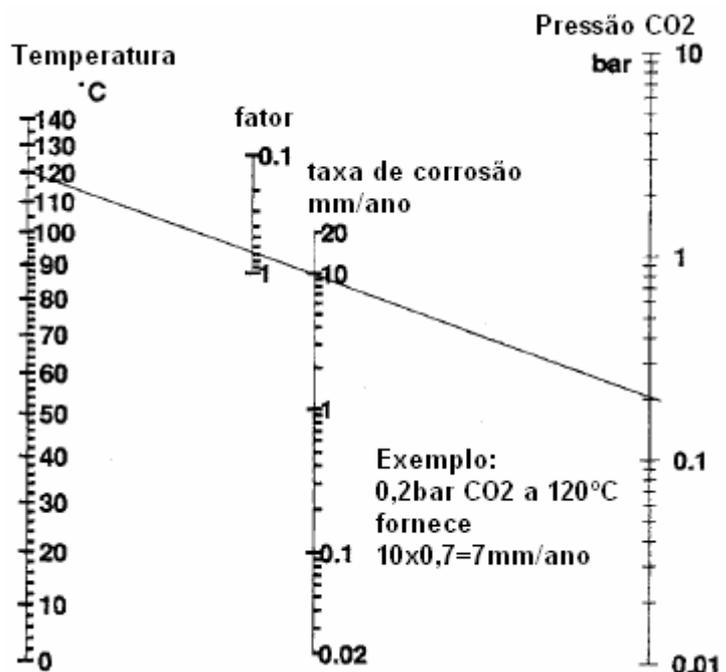


Figura 9 - Diagrama para corrosão por  $CO_2$  (WAARD, 1991).

Com o objetivo de estabelecer um modelo eletroquímico para predição da corrosão por CO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> (< 20 ppb), Fe<sup>2+</sup> (< 1 ppm) e CO<sub>2</sub>, e temperatura (20 a 80°C). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de NaCl a 1% (massa), a qual foi desaerada e/ou saturada por no mínimo 60 minutos com N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>. Logo após a imersão dos eletrodos de trabalho no eletrólito, mediram-se os potenciais de circuito aberto (OCP). As medidas de resistência a 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 desaeradas com N<sub>2</sub>, entre valores de pH 3 e 4, a reação catódica predominante é a redução do H<sup>+</sup>, exceto em velocidades de rotação muito baixas e condições estáticas, onde se observa a redução do H<sub>2</sub>O. O comportamento descrito por Tafel para a redução do H<sup>+</sup> somente foi observado em altas rotações (inclinação = 120 mV/década). Para correntes além da corrente limite, especialmente para pH > 5, a redução do H<sub>2</sub>O se torna dominante, estando sob controle por ativação (inclinação ≈ 120mV/década). A dissolução do ferro segue o comportamento de Tafel para baixos sobrepotenciais (inclinação ≈ 40mV/década) e não demonstrou ser sensível ao fluxo.

Para soluções com CO<sub>2</sub>, existe uma reação catódica adicional, a de redução do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Em pH = 4, as reduções do H<sup>+</sup> e do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> possuem magnitudes similares em baixas rotações. Para velocidades de rotação mais altas, a redução do H<sup>+</sup> é dominante (Figura 10 (a)). Verificou-se que o  $i_{lim}$  possui um componente independente do fluxo, controlado pela hidratação lenta do CO<sub>2</sub> à H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Analisando-se o comportamento do  $i_{corr}$  em relação ao aumento da velocidade de rotação, observa-se um efeito do fluxo na redução

de  $H^+$ . Para  $pH = 5$  (Figura 10 (b)), a redução do  $H_2CO_3$  se torna predominante e as correntes limites para esta reação demonstraram ser controladas pela reação química, além de serem quase insensíveis ao fluxo. O  $i_{corr}$  não possui variação neste  $pH$ . As reações de redução do  $H_2O$  e de dissolução não foram afetadas pela adição de  $CO_2$ , mantendo as inclinações de Tafel descritas anteriormente. Para ambos valores de  $pH$ , o  $i_{corr}$  é regido por controle misto (ativação-reação química). Em relação à mudança de temperatura, foram obtidas taxas de corrosão iguais a 1 mm/ano ( $20^\circ C$ ), 2,5mm/ano ( $50^\circ C$ ) e 3,0mm/ano ( $80^\circ C$ ), para meios com  $CO_2$ , regime estático e  $pH=5$ . Enquanto que a reação catódica aumenta com o incremento da temperatura, a reação anódica não sofre grande aceleração (NESIC *et al.*, 1996).

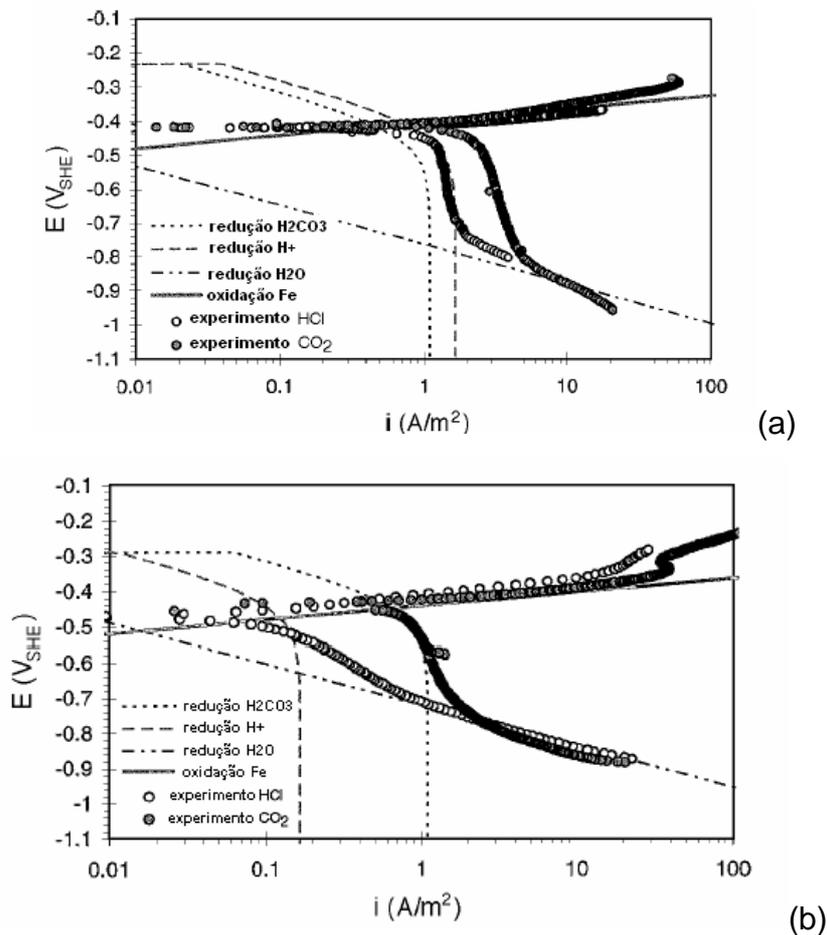


Figura 10 - Efeito do  $CO_2$  na corrosão do aço St52, em solução de NaCl 3%,  $P_{CO_2} = 1\text{bar}$ ,  $T = 20^\circ C$ , 1000rpm. (a)  $pH = 4$ . (b)  $pH = 5$  (NESIC *et al.*, 1996)

Com o passar do tempo, novas técnicas têm sido propostas para o monitoramento da corrosão por  $CO_2$ , 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 CO<sub>2</sub>. A polarização linear foi realizada com variação de  $\pm 10$  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 CO<sub>2</sub>. 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.

(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 CO<sub>2</sub> 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  $\pm 10$  mV em relação ao potencial de corrosão, com velocidade de varredura de 1mV/s.

(MORA-MENDOZA e TURGOOSE, 2002) observaram que, para pH 3,8, sob regime turbulento, ocorre a formação de filmes protetores (FeCO<sub>3</sub>) 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<sub>3</sub>C. 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 carbetos parece ter um impacto mais importante no comportamento eletroquímico do que produtos de carbonato mal formados.

(WU *et al.*, 2004) focaram a caracterização do filme formado sobre o aço N80 em meio com  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaHCO}_3$ , com borbulhamento de  $\text{CO}_2$  e com fluxo turbulento. Após 72 horas, a  $80^\circ\text{C}$  e 0,5 MPa de  $\text{CO}_2$ , 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 o filme composto principalmente pelo carbonato complexo  $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{CO}_3$ . O  $\text{FeCO}_3$  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  $\text{CO}_2$ ) 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  $90^\circ\text{C}$  e pressões parciais de  $\text{CO}_2$  entre 0,27 e 0,79 MPa. As taxas de corrosão foram obtidas através de REL e a superfície das amostras foi analisada via microscopia eletrônica de varredura e raio X. Foram observados três comportamentos distintos: a formação de filmes de corrosão, superfícies de aço completamente expostas (com  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), e estruturas cristalinas ( $\text{FeCO}_3$  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 mais hidrocarboneto) na corrosão por  $\text{CO}_2$ . 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  $70^\circ\text{C}$ , 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.

## **CAPÍTULO 5**

### **Fundamentação teórica de ruído eletroquímico – REL**

**“O pensamento faz a grandeza do homem”.**

**Pascal**

## 5 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO – REL

### 5.1 – A TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

Atualmente as medidas de ruído eletroquímico são bem desenvolvidas para uma grande variedade de metais em diferentes meios. A utilização da técnica de ruído eletroquímico no monitoramento da corrosão é algo recente, tendo seus primeiros estudos iniciados na década de 70-80 com o desenvolvimento de técnicas eletrônicas que permitiram a filtragem, medição e análise de valores diminutos de potencial e corrente (FÓFANO e JAMBO, 2007).

A técnica de ruído eletroquímico não fornece diretamente a taxa de corrosão do sistema, entretanto, ela permite a determinação da resistência ao ruído eletroquímico ( $R_n$ ), que é definida como o desvio padrão do potencial dividido pelo desvio padrão da corrente. A resistência ao ruído eletroquímico ( $R_n$ ) por sua vez, permite a estimativa da taxa de corrosão (COTTIS, 2006).

Levando em consideração que os processos corrosivos apresentam natureza randômica, é possível extrair informações sobre os fenômenos que ocorrem durante a corrosão, sem perturbar o sistema, a partir da análise das flutuações aleatórias do potencial ou corrente em função do tempo. Sendo assim, podem-se definir o ruído eletroquímico como flutuações espontâneas de potencial e corrente em torno de um estado estacionário (COTTIS, 2000).

O ruído pode ser originário de vários fenômenos corrosivos e apresentar diferentes características, as quais estão relacionadas a cada tipo de mecanismo corrosivo que ocorre no meio, seja ele localizado ou generalizado. Alguns dos principais mecanismos que geram ruído eletroquímico são (RIOS, 2011):

- Nucleação e propagação de trincas por stress;
- Nucleação, crescimento e desprendimento de hidrogênio;
- Formação e crescimento de filme passivo;
- Corrosão por clivagem;
- Nucleação, crescimento e propagação de pites;
- Corrosão microbológica;

- Corrosão uniforme;

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

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

Estudos preliminares das características do fenômeno da corrosão localizada, principalmente a puntiforme e ao ataque por cavitação, mostraram a sensibilidade da técnica de REL na determinação de mudanças espontâneas em processos de corrosão. Alguns tipos de corrosão, em especial os processos localizados, têm características marcantes. Variações no potencial de corrosão podem ser observadas e correlacionadas com o ataque localizado. Assim, a técnica de ruído eletroquímico provou ser uma ferramenta muito útil, podendo identificar mudanças no comportamento dos materiais em certos ambientes. A resposta a certas circunstâncias de corrosão generalizada ou uniforme podem ser analisadas e correlacionadas com outras técnicas eletroquímicas tais como a resistência a polarização ( $R_p$ ), impedância eletroquímica (EIS) e análise harmônica. Altos níveis de corrosão eletroquímica são associados com altos níveis de ruído (TULLMIN, 2000).

Sendo a técnica de ruído eletroquímico especialmente vantajosa em processos corrosivos localizados, ela já se encontra aplicada em campo, como uma técnica complementar aos métodos de monitoramento tradicionais. Tentativas têm sido feitas para se automatizar a interpretação dos dados

fornecidos pelo ruído eletroquímico para se obter um monitoramento em tempo real pelo uso de redes neurais (HUET *et al.*, 2001).

Os métodos que utilizam corrente contínua (cc) nas medidas de taxa de corrosão envolvem a aplicação de pequenas amplitudes de sinal (corrente ou potencial) em um metal que sofre corrosão. A variação do potencial dividida pela variação na corrente fornece a resistência de polarização, que é inversamente proporcional à densidade de corrente de corrosão. Com a utilização de uma constante apropriada, a densidade de corrente de corrosão pode ser calculada. A partir dela, calcula-se a taxa de corrosão pela lei de Faraday (COTTIS *et al.*, 1999).

## 5.2 – DEFINIÇÃO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO – REL

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

Existem múltiplas correntes de corrosão que tanto podem inverter o seu sentido como desaparecer. Esse processo é espontâneo. Quando se coloca uma peça metálica ligada eletricamente à outra peça de forma idêntica a sua, ambos imersos no mesmo eletrólito, os sítios eletroquímicos dos dois metais, mesmo eles sendo idênticos, nunca serão iguais. Eles se modificam rapidamente com o tempo. Os sítios eletroquímicos dos dois metais, embora sendo de materiais idênticos, nunca são iguais. Numa dada fração de tempo, o somatório relativo dos sítios anódicos em um dos metais pode ser maior do que o somatório dos sítios anódicos no outro, o que gera a possibilidade da passagem de elétrons de um metal para o outro nesse mesmo instante. Como os metais são idênticos, a condição pode se inverter de ânodo para cátodo. Na

verdade, nestas condições, isso se dá várias vezes em várias frações de segundos, dependendo do meio corrosivo (FÓFANO *et al.*, 2007).

Quando temos corrosão uniforme, os dois metais flutuam em uma mesma média de corrente, não existindo salto significativo de corrente. Para o caso da corrosão localizada, pode haver eventos com correntes elevadas e com duração bem definida. Teremos alto fluxo de corrente entre os metais quando as quantidades instantâneas de seus pontos de corrosão forem diferentes. Como é mínima a probabilidade do número de pontos serem idêntica aos dois espécimes no mesmo instante, o que levaria a um fluxo nulo de corrente, a corrente entre os espécimes pode ser detectada. O potencial de eletrodo dos espécimes também varia com o tempo devido aos vários processos superficiais como a formação de filmes e sua quebra. Assim, tanto a corrente como o potencial podem ser estudados (FÓFANO *et al.*, 2007).

As flutuações temporais da corrente e do potencial são chamadas de “ruído da corrente” e “ruído do potencial”, respectivamente. O estudo desses sinais constitui a técnica do ruído eletroquímico. O ruído eletroquímico é definido como a flutuação aleatória e espontânea do potencial ou da corrente oriunda dos processos corrosivos. O ruído eletroquímico de potencial é a flutuação no potencial eletroquímico de um eletrodo relativo a um eletrodo de referência. Já o ruído eletroquímico de corrente é a flutuação na corrente eletroquímica. (FÓFANO *et al.*, 2007; COTTIS, 2006; COTTIS, 2001; COTTIS *et al.*, 1999; TULLMIN, 2000; HUET *et al.*, 2001; SMULKO *et al.*, 2007 e BULLARD *et al.*, 2002).

### 5.3 – APARATO EXPERIMENTAL PARA MEDIÇÃO DO RUÍDO

Para realizarem-se medições empregando a técnica de ruído eletroquímico deve-se empregar um amperímetro que possua resistência nula – (ZRA) para não interferirem na impedância do sistema eletroquímico. No caso dos voltímetros, eles devem possuir impedância infinita (FÓFANO *et al.*, 2007).

O arranjo para realizar as medidas experimentais de ruído mais comumente utilizado é apresentado na Figura 11. Neste sistema a diferença no

ruído de potencial randômico entre dois eletrodos de trabalho idênticos funciona como um sinal interno onde uma pequena diferença de tensão momentânea gerada entre os eletrodos produz um ruído de corrente, ou seja, o ruído de corrente é impulsionado pela diferença do potencial randômico (TAN, 1999).

Neste caso pode-se considerar que a pequena polarização gerada ocorre na região linear, uma vez que os dois eletrodos são do mesmo material imerso no mesmo meio e supondo-se que devam ter potenciais de corrosão idênticos (RIOS, 2011).

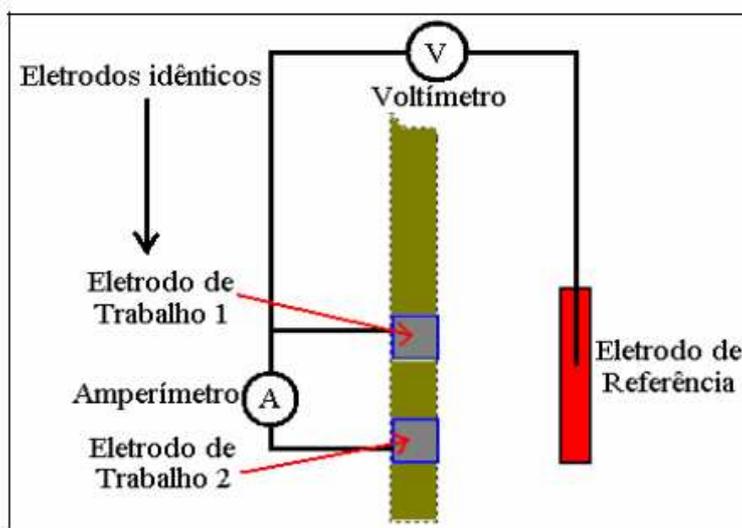


Figura 11 – Esquema de um sistema para medição de ruído eletroquímico (RIOS, 2011).

Os dados das medidas obtidos podem ser apresentados como curvas de potencial ou corrente em função do tempo (registros temporais das oscilações) ou em função da frequência (densidades espectrais de potência). Exemplos de curvas de ruído de potencial e corrente em função do tempo são apresentados na Figura 12, a qual mostra o processo inicial de corrosão de aço em meio da salmoura. Na curva de corrente é possível observar os transientes relacionados aos processos que ocorrem durante o rompimento e formação do filme passivo em uma corrosão por pites.

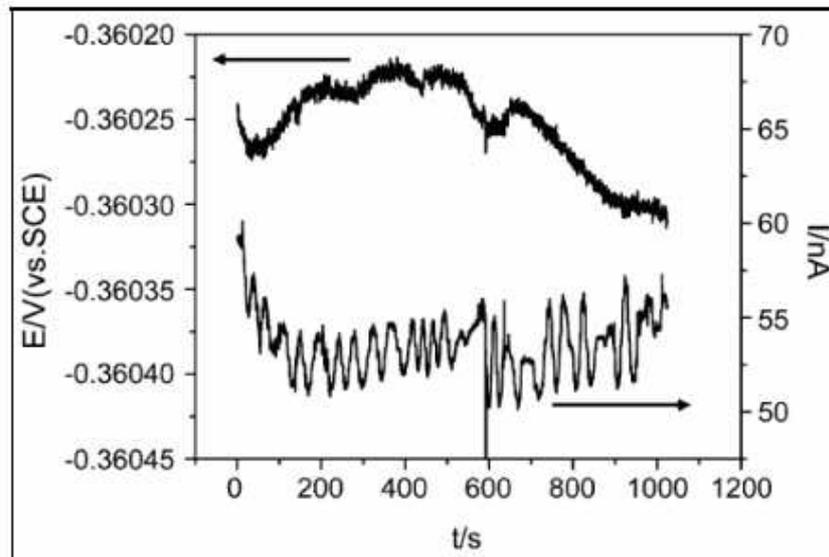


Figura 12 – Exemplo de curva de ruído eletroquímico durante processo de corrosão por pite (RIOS, 2011).

### 5.3.1 - Medição do ruído do potencial

Existem dois métodos para se medir o ruído do potencial:

- Medir o potencial de um eletrodo de trabalho – ET com relação a um Eletrodo de referência - ER de baixo ruído;
- Medir o potencial entre dois eletrodos de trabalho equivalentes - ETE.

### 5.3.2 - Medição do ruído da corrente

Existem dois métodos para se medir o ruído da corrente:

- Aplicando um eletrodo de trabalho

Através da medição da corrente fluindo de um único eletrodo de trabalho - (ET) controlado potenciostaticamente. Essa forma de medição promove vantagens na interpretação dos dados obtidos. Como o potencial do eletrodo é constante, pouca ou quase nenhuma corrente está envolvida na carga ou descarga da capacitância da dupla camada (COTTIS *et al.*, 1999).

Este método apresenta melhores resultados quando o objetivo é estudar individualmente as correntes transientes, como é o caso de estudo da iniciação da corrosão puntiforme (pites) (COTTIS *et al.*,1999).

- Aplicando dois eletrodos de trabalho

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

Este método apresenta melhores resultados quando se requer o registro contínuo do ruído de corrente e potencial (COTTIS *et al.*,1999).

#### 5.4 – RESISTÊNCIA AO RUÍDO ELETROQUÍMICO - $R_n$

A técnica de ruído eletroquímico não fornece diretamente a taxa de corrosão do sistema em estudo. Mas a introdução de uma célula com dois eletrodos de trabalho similares (de mesmo material, mesmo tamanho e mesma forma de preparação da superfície), conectados com um amperímetro de resistência zero, de forma a ter o mesmo potencial de circuito aberto, possibilita obter a resistência ao ruído – ( $R_n$ ). Definida como o desvio padrão das flutuações do potencial dividido pelo desvio padrão das flutuações da corrente, Equação 18. Os valores de  $R_n$  são ditos como similares aos valores da resistência à polarização – ( $R_p$ ), podendo-se deduzir a taxa de corrosão através das relações de STERRN-GEARY (ABALLE *et al.*, 2001; COTTIS, 2006).

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I}$$

[Equação 18]

O valor de  $R_n$  está associado à taxa de corrosão, sendo que quanto maior a resistência ao ruído menos o metal está sendo corroído. Os valores de desvio da corrente ( $\sigma_I$ ) refletem a magnitude da flutuação da corrente no sistema, e ela, portanto pode, portanto ser utilizada para estimar a atividade de corrosão (RIOS, 2011).

## 5.5 – ANÁLISE DE RUÍDO ELETROQUÍMICO

### 5.5.1 - Análise no domínio do tempo

Na análise no domínio do tempo de ruído eletroquímico os valores de corrente e potencial são obtidos e apresentados em função do tempo conforme a Figura 13.

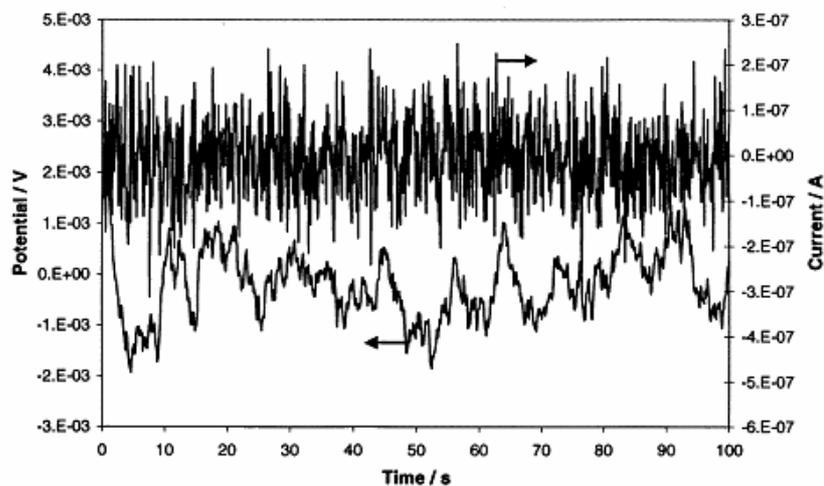


Figura 13 – Análise no domínio do tempo (COTTIS, 2001)

O número mínimo de amostras deve ser no mínimo igual a dois para cada frequência de ruído estudado. Sem isto não se pode obter a amplitude. A frequência limite de possível detecção é conhecida como frequência de Nyquist ( $f_n$ ). Caso haja frequências no sinal amostrado acima de  $f_n$ , estas aparecerão

sobrepostas às frequências menores. Esse fenômeno é chamado de “aliasing”. Não é possível distinguir o sinal de “aliasing” do sinal real o que torna necessário o uso de filtros para as frequências acima de  $f_n$  antes da amostragem. Outro efeito indesejável é a “quantização” do sinal digital, ou seja, a flutuação do sinal analógico pode ser maior que a resolução dos valores discretos da técnica digital. Normalmente o ruído eletroquímico encontra-se entre  $10^{-3}$  Hz a 1 Hz e muitos autores recomendam a sua amostragem em torno de 1 Hz (FÓFANO *et al.*, 2007).

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

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

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

Os processos de pits são conhecidos por apresentarem oscilações regulares, embora tal fato seja mais comum em processos de corrosão por fadiga ou por fendas. Quando são observadas longas mudanças no potencial, essas mudanças podem estar relacionadas ao início da corrosão localizada. A iniciação da corrosão por fendas causa uma queda no potencial (COTTIS *et al.*, 1999).

### 5.5.2 - Análise estatística

A análise do ruído eletroquímico por análise estatística é geralmente simples e rápida. O caso mais simples é o uso do desvio padrão dos valores de potencial ou corrente para se estimar a resistência de transferência de carga (resistência idêntica à utilizada na polarização linear -  $R_p$ ) - Equação 19 (FÓFANO *et al.*, 2007).

$$\frac{\sigma_V}{\sigma_I} = R_p$$

[Equação 19]

Na Equação 19  $\sigma_V$  é o desvio padrão dos valores de potencial e  $\sigma_I$  é o desvio padrão dos valores de corrente.  $R_p$  é a resistência à polarização linear. Os resultados obtidos por esse método são mais precisos em meios onde a corrosão uniforme é predominante e, neste caso, podem ser usados como dados relativos de comparação com a técnica de RPL (FÓFANO *et al.*, 2007).

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

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

Muitos autores assumem que a resistência ao ruído eletroquímico -  $R_n$  é equivalente a resistência de polarização linear -  $R_p$  (COTTIS, 2006; HUET *et al.*, 2001 e TAN *et al.*, 1999). Resultados práticos confirmam que há uma forte correlação entre o  $R_n$  e a  $R_p$ . No entanto, algumas considerações precisam ser feitas sobre o uso deste método para se estimar a taxa de corrosão (através da equação de STERN-GEARY) (COTTIS, 2006).

A definição comum de  $R_p$  é que ela é a menor frequência limite da impedância eletroquímica, sendo medida em frequências baixas. A frequência

é tipicamente da ordem de 0,01Hz.  $R_n$  é medido usando ruído eletroquímico que foi amostrado a aproximadamente 1 Hz, o que implica que frequências até 0,5 Hz foram usadas para se determinar  $R_n$ . A distribuição de frequências utilizadas é determinada pelo sistema que está sendo medido, e conseqüentemente, a medição não é muito bem definida. Uma solução simples para o problema da faixa de frequência de medição é defini-la através da densidade espectral de potência do potencial ( $DSP_E$ ) e da corrente ( $DSP_I$ ), e usar isto para determinar a amplitude da impedância ( $= ((DSP_E)/(DSP_I))^{1/2}$ ) numa frequência específica (COTTIS, 2006).

A razão porque o  $R_n$  em muitos casos é semelhante à resistência a polarização (impedância do eletrodo na frequência limite zero, indicada como  $R_p$ ), é porque na faixa de frequência entre  $f_{min}$  e  $f_{máx}$ , a impedância e a densidade espectral tendem a ser funções decrescentes da frequência. O resultado depende da interação entre a  $f_{min}$ , a inclinação do DSP de corrente, e a frequência na qual a impedância do eletrodo alcança a assíntota de baixa frequência,  $R_p$ . Este é um ponto importante para se determinar a aplicabilidade da medição de  $R_n$  (COTTIS, 2006).

## 5.6 – DIFERENCIANDO PROCESSOS CORROSIVOS EMPREGANDO RUÍDO ELETROQUÍMICO

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

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

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

Quando a corrosão generalizada está ocorrendo na superfície do metal, o ruído eletroquímico possui uma aparência relativamente “suavizada”, como se pode observar na Figura 14 (BULLARD *et al.*, 2002).

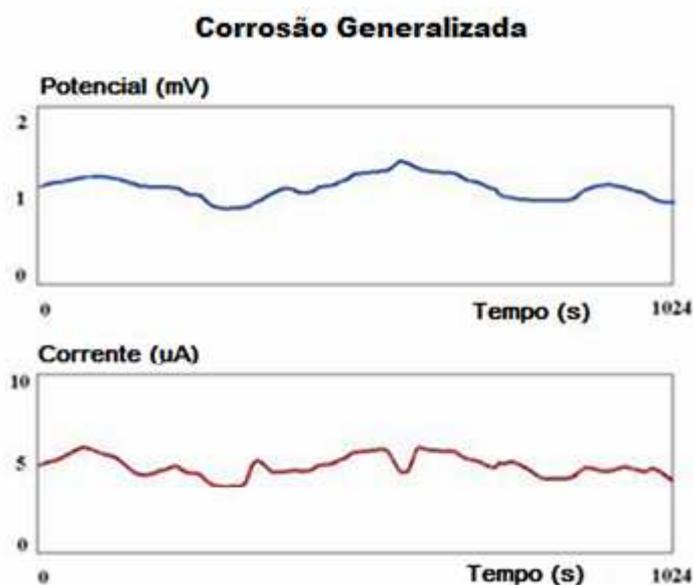


Figura 14 - Corrosão generalizada determinada por ruído eletroquímico (BULLARD *et al.*, 2002).

Quando existe a formação de pites na superfície do metal, aparecem picos finos na amplitude dos sinais de ruído eletroquímico da corrente e do potencial. A amplitude dos picos pode variar de milivolts para centenas de milivolts, dependendo do metal ou da liga utilizada. Quando os pites existentes continuam a crescer e a se propagar, a amplitude do ruído do potencial e da corrente continua aumentando. Tal fato pode ser visualizado na Figura 15 (BULLARD *et al.*, 2002).

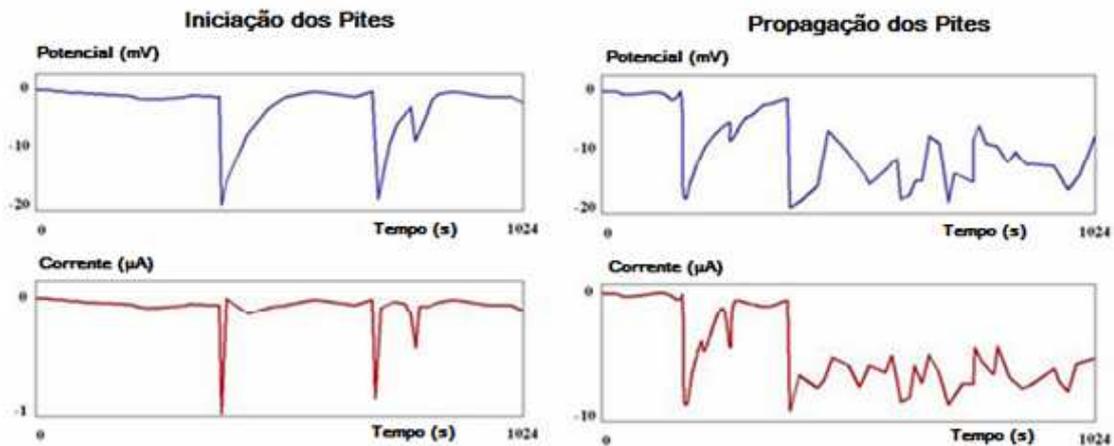


Figura 15 - Iniciação e propagação dos pites determinada por ruído eletroquímico (BULLARD *et al.*, 2002).

## 5.7 – ANÁLISE DO RUÍDO ELETROQUÍMICO PELA TEORIA SHOT-NOISE

A análise do ruído eletroquímico pela teoria shot-noise permite avaliar o processo corrosivo. No nível mais baixo, o processo de transferência de carga envolve a transferência de uma quantidade de elétrons. Isto resulta na transferência de um pulso de carga e, assumindo que as reações individuais não se correlacionam o número de pulsos num dado tempo (como no intervalo de amostragem), será aleatoriamente variável, com uma distribuição normal. Sinais com essas características são denominados de shot-noise (COTTIS, 2006 e AMAYA *et al.*, 2005).

As correntes dos circuitos elétricos consistem da força das cargas transportadas (elétrons nos metais e íons em soluções aquosas) através de materiais condutores. Para uma dada corrente, o número médio de cargas transportadas será definido pela média da corrente dividida pela carga. No entanto, o número de cargas passando em um ponto específico de um circuito em um dado tempo, terá uma distribuição estatística com relação a esse valor médio, aumentando o ruído na corrente observada. O transporte de uma carga individual é independente do transporte de outras cargas, e uma análise estatística simples determina a fórmula do shot-noise, Equação 20 (COTTIS *et al.*, 1999 e AMAYA *et al.*, 2005).

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

[Equação 20]

Na Equação 20:

e = carga;

I = média da corrente

b = largura da faixa (frequência de operação).

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

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

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

Com o shot-noise, pode-se estimar a carga envolvida em cada processo, q, bem como a frequência de aparecimento desses eventos, fn. Esses dois parâmetros fornecem informações a respeito da natureza do processo corrosivo. Assim, q dá a indicação da massa de metal perdida no evento, enquanto que fn fornece informações sobre a taxa nas quais esses eventos ocorrem. Na Figura 16 é apresentado um gráfico típico de ruído eletroquímico que apresenta a resistência ao ruído eletroquímico - Rn versus frequência de eventos - fn.

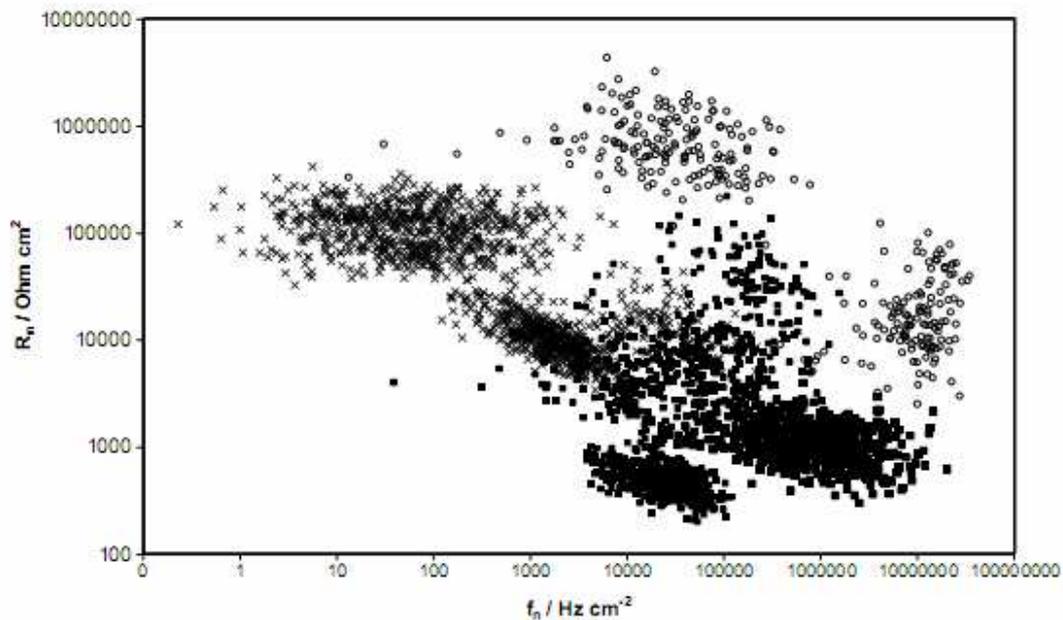


Figura 16 - Gráfico típico de ruído eletroquímico que apresentada resistência ao ruído eletroquímico -  $R_n$  versus frequência de eventos -  $f_n$  (AL-MAZEEDI e COTTIS 2004).

Portanto, um sistema que sofre corrosão uniforme pode ter tanto a carga como a frequência elevada. Para sistemas sob corrosão localizada, espera-se que se tenha uma baixa frequência e uma alta carga. Nos casos de passivação, a carga é baixa e a frequência depende do processo que está ocorrendo no filme passivo (AMAYA *et al.*, 2005).

Analisando  $R_n$  versus  $f_n$ , pode-se dizer que:

- Para um processo corrosivo generalizado tem-se alto valor de frequência de eventos -  $f_n$  e alto valor de resistência ao ruído -  $R_n$ ;
- Para um processo corrosivo localizado tem-se baixo valor de resistência ao ruído -  $R_n$  e baixo valor de frequência de eventos -  $f_n$ ;
- Para altos valores de resistência ao ruído -  $R_n$  e alto valor de frequência de eventos -  $f_n$ , significa que um filme protetor está mantendo o sistema passivo.

Resumidamente são apresentadas as correlações entre resistência ao ruído -  $R_n$  e frequência de eventos -  $f_n$  na Figura 17.

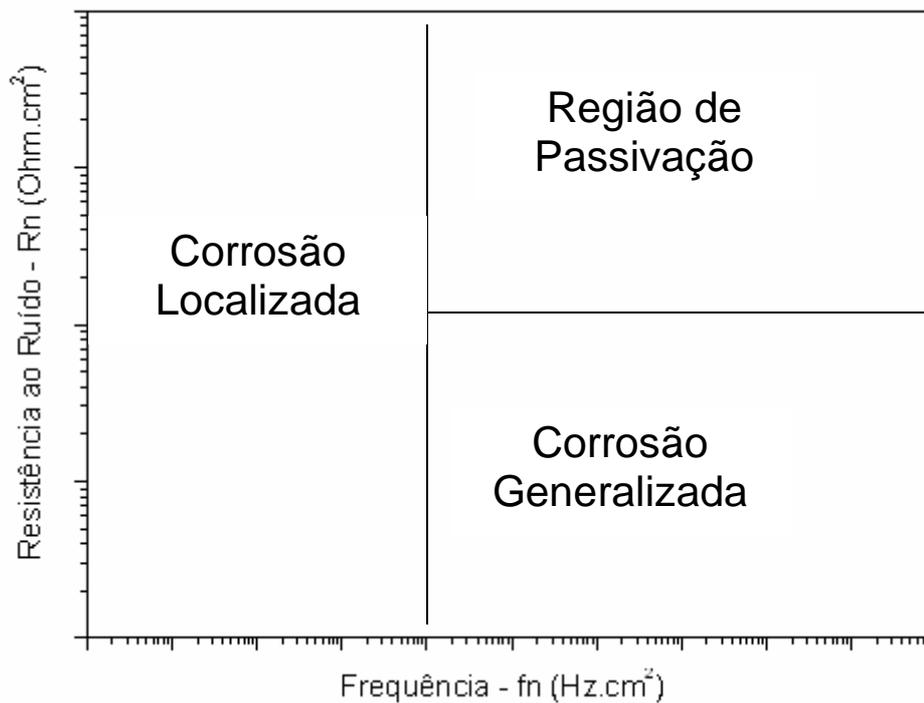


Figura 17 – Correlação entre  $R_n$  e  $f_n$  em ruído eletroquímico.

A Frequência de eventos ( $\text{Hz}\cdot\text{cm}^2$ ) pode ser calculada pela Equação 21.

$$F_n = B / (\sigma_E)^2 \cdot A$$

[Equação 21]

Onde:

$F_n$  = Frequência de eventos

$B$  = Coeficiente de STERN-GEARY

$\sigma_E$  = Desvio padrão do potencial

$A$  = Área do eletrodo

Na Figura 16 cada ponto no gráfico corresponde a uma média de 1024 pontos de aquisição, sendo cada ponto um evento. Um único ponto no gráfico representa 1024 eventos (COTTIS, 2004).

## 5.8 – TRABALHO CORRELATO APLICANDO A TÉCNICA DE RÚIDO ELETROQUÍMICO

LEGAT no trabalho intitulado “Influence of Electrochemical movement on measured electrochemical noise”, investigou a influência de vários tipos de movimentos da solução nas características do ruído eletroquímico medido. Para tanto, ele se utilizou de eletrodos de aço AISI 1008 (UNS G10080) e soluções aquosas com concentrações diferentes de NaOH (pH>12) e de HCl (pH 1 - 4), para induzir diferentes tipos de corrosão. Para avaliar a influência do movimento do eletrólito no processo de corrosão e nas medidas de ruído eletroquímico, foram implementadas agitação (através de um misturador) e fluxo laminar (através de uma bomba, com vazão de até 30 cm/s) durante os testes. Todos os experimentos foram feitos em temperatura ambiente. Para determinar a principal fonte de flutuações no ruído eletroquímico, foram tiradas imagens digitalizadas da superfície dos eletrodos enquanto as medições eram feitas. Usando esta técnica, foi possível perceber diferenças entre a corrosão localizada e a uniforme nos eletrodos (LEGAT, 2000).

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

No segundo experimento, o ruído eletroquímico foi medido em condições similares ao do primeiro experimento, com a diferença que a movimentação da solução foi obtida com fluxo laminar ao invés de agitação. Na primeira parte da medição (medição em condições estáticas), as características do ruído eletroquímico obtido foram similares as do primeiro experimento. As imagens

digitalizadas obtidas nessa medição mostraram que o eletrodo sofreu corrosão localizada. Entretanto, a natureza do processo de corrosão mudou imediatamente com a inserção de fluxo no sistema (fluxo de cerca de 10 cm/s): a corrosão localizada transformou-se em corrosão uniforme sobre os três eletrodos. Entretanto, contrariando a primeira medição, o aumento da velocidade do eletrólito fez com que as amplitudes e os picos da corrente e do potencial ficassem menor. Com a interrupção do fluxo, o ruído eletroquímico medido foi similar ao encontrado na medição sem fluxo (LEGAT, 2000).

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

Os resultados apresentados indicaram que os picos frequentes de ruído eletroquímico foram gerados somente para o caso de alta agitação do eletrólito. Propôs-se que esses picos são gerados pela troca de sítios anódicos e catódicos, podendo também ser gerados em meios muito agressivos sem movimentação da solução (LEGAT, 2000).

Para avaliar o efeito da agitação do eletrólito sob condições de passivação, foram feitas medições do aço carbono em meio aquoso de NaOH de pH 12. Na primeira parte do experimento, sem agitação, foi obtida uma região com poucas flutuações de corrente e de potencial. Acredita-se que essas flutuações (de média amplitude para o potencial e de pequena amplitude para a corrente), foram geradas pela passivação. Promovendo-se agitação ao sistema, foram medidas pequenas flutuações de ruído eletroquímico. Com o aumento da agitação, essas flutuações permaneceram praticamente as

mesmas. Assim, conclui-se que a agitação do eletrodo em meios passivos não tem influência significativa no ruído eletroquímico medido (LEGAT, 2000).

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

# **CAPÍTULO 6**

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

**“Dei-me um único ponto de apoio que eu edificarei o mundo”**

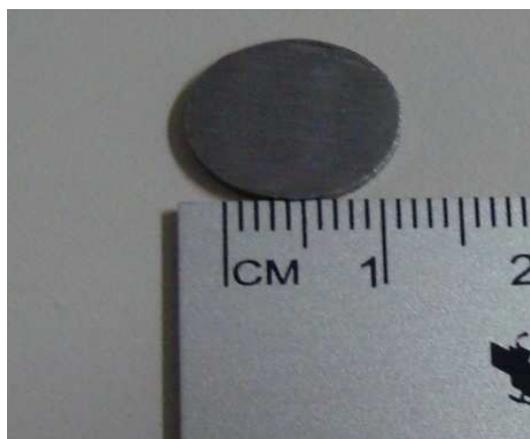
**Pascal**

## 6- MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo do comportamento eletroquímico do aço-carbono em meios de bicarbonato de sódio –  $\text{NaHCO}_3$  e dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$  foram aplicadas técnicas eletroquímicas de resistência à polarização linear (RPL), curvas de polarização, ruído eletroquímico (REL) e perda da massa de ferro por análise polarográfica. O estudo foi dividido em seções: na primeira avaliou-se a taxa de corrosão do aço carbono através das técnicas clássicas de eletroquímica para o sistema estático e depois submetido a fluxo. Na segunda seção, avaliou-se a taxa de corrosão empregando-se a técnica de ruído eletroquímico - REL para o sistema estático e depois submetido a fluxo. Na última etapa realizou-se a polarografia que mensura da perda de massa de ferro do aço-carbono para solução.

### 6.1 – MEDIDAS ELETROQUÍMICAS CLÁSSICAS PARA O SISTEMA ESTÁTICO

Para eletrodo de trabalho foram confeccionados discos em aço-carbono SAE 1020, os quais possuíam de 14,0 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura. Para cada bateria de análises utilizou-se um corpo de prova diferente, ou seja, não foram repetidos corpos de prova. O eletrodo de trabalho de aço-carbono utilizado neste estudo é apresentado na Fotografia 1.



Fotografia 1 – Eletrodo de trabalho - aço-carbono SAE 1020

A composição química, e as características microestruturas do aço carbono são muito importantes no estudo da corrosão. Os aços-carbono possuem na sua composição apenas quantidades limites dos elementos: carbono, manganês, enxofre e fósforo. Outros elementos existem apenas em quantidades residuais. Estudos demonstram que a adição de pequenas quantidades de cromo, níquel, cobre e molibdênio aumentam o potencial de corrosão dos aços carbono, tornando-os mais nobres (HIGGINS, 1982).

Um aço-carbono comum ou aço comercial possui em sua composição (GENTIL, 2011):

- Carbono – 0,15 a 0,20 % Máximo;
- Enxofre – 0,035% no Máximo;
- Manganês - 1,50% no Máximo;
- Fósforo - 0,035% no Máximo.

Contudo para a construção de dutos aplicados na indústria petroquímica, emprega-se o aço-carbono manganês. Que difere do aço-carbono comum simplesmente na quantidade máxima de manganês.

O objetivo de se adicionar elementos de liga ao aço é melhorar a resposta do material ao tratamento térmico, que por sua vez resulta em propriedades físicas e mecânicas do aço melhores. A adição do elemento manganês contribui para:

- Aumentar a temperabilidade;
- Ajudar a reduzir a distorção das peças;
- Produzir um tamanho de grão mais fino;
- Melhorar a resistência à tração sem redução considerável da ductilidade;
- Evitar trincas de têmpera;
- Ganhar tenacidade;
- Alcançar melhor resistência ao desgaste;
- Melhorar a dureza a quente.

O manganês é aplicado à liga de aço para dar propriedades estruturais, mas não apresenta implicações diretas nos mecanismos de corrosão em meios saturados com dióxido de carbono. Logo os resultados obtidos neste estudo para o aço-carbono são aplicáveis para o aço-carbono manganês.

Antes de iniciar as medidas, os eletrodos de aço-carbono foram lixados com lixa de granulometria 320, 400 e 600. Após o lixamento, os eletrodos foram lavados com água destilada, desengraxados em acetona e, então, secos.

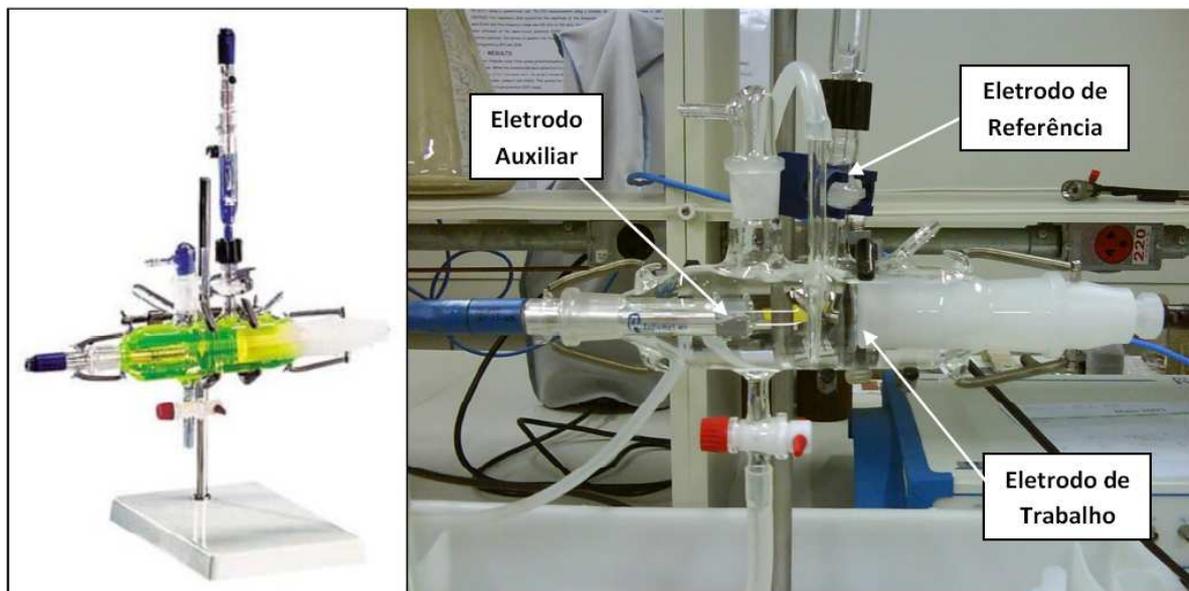
O eletrólito utilizado foi uma solução de Bicarbonato de Sódio 0,5 mol/L, preparado com reagente analítico da marca Synth com 99,97% de pureza e saturada com gás de CO<sub>2</sub>, fornecido pela empresa White Martins. A solução foi desaerada previamente por meio do borbulhamento de CO<sub>2</sub> por 45 minutos contínuos. O monitoramento das condições do eletrólito foi feito por meio da temperatura (°C), do pH e da concentração de oxigênio [O<sub>2</sub>] (mg/L). As condições do eletrólito foram acompanhadas durante todo o decorrer dos ensaios para o sistema com fluxo e apenas no início para os sistemas estáticos. O monitoramento das condições do eletrólito foi feito através da temperatura, pH (utilizando-se o pHmetro WTW, modelo 330i), e pela concentração de oxigênio [O<sub>2</sub>] (mg/L), com o uso do oxímetro Lutron, modelo DO-5510. Os equipamentos podem ser vistos na Fotografia 2.



Fotografia 2 - pHmetro e oxímetro utilizados no experimento.

A célula de fluxo utilizada neste estudo contém três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar, que são apresentados na Fotografia 3. O eletrodo de trabalho é constituído de aço-carbono SAE 1020. O eletrodo auxiliar é um eletrodo de platina. E para o eletrodo de referência,

utilizou-se um eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), cujo potencial, com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é igual a +0,242 V à 25 °C. O ECS consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , imerso em um eletrólito saturado com KCl ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{KCl}$  saturado).



Fotografia 3 – Célula de fluxo de 3 eletrodos utilizada nos experimentos.

Para realização das medidas eletroquímicas foi empregado o aparelho Microquímica, apresentado na Fotografia 4, e para o tratamento dos dados foi utilizado um software comercial.



Fotografia 4 – Aparelho Microquímica

Foram realizadas as seguintes medidas eletroquímicas:

i)- Potencial de circuito aberto - OCP

A realização da medida de potencial de circuito aberto – OCP, visa determinar o Potencial de Equilíbrio –  $E_{eq}$  do aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Conforme norma ASTM G 59-97 (ASTM G 59-97, 2008). Foram utilizados 75 minutos como parâmetro para estabilizar o sistema.

ii)- Polarização

A realização de medidas de polarização visa determinar os coeficientes de Tafel –  $\beta_a$  e  $\beta_c$ , necessários para o cálculo da taxa de corrosão do aço carbono. Foi utilizado uma polarização de -1050 mV a -550 mV em relação ao eletrodo de referência (calomelano). Este intervalo é suficiente para detectar o comportamento linear referente ao controle por transferência de massa. Foi empregado velocidade de varredura de 0,1 mV/s de modo a garantir o equilíbrio das reações.

iii)- Resistência a polarização linear - RPL

Foi utilizado o método da resistência à polarização linear (RPL), em intervalo suficiente para identificação do comportamento linear em torno do  $E_{corr}$ , de -20 mV a 20 mV em relação ao  $E_{corr}$ . A resistência à polarização linear fornece a resistência de polarização –  $R_p$ . Que junto os com coeficientes da Tafel permitem o cálculo da taxa de corrosão do aço-carbono em meios contendo  $CO_2$ .

## 6.2 – MEDIDAS ELETROQUÍMICAS CLÁSSICAS PARA O SISTEMA COM FLUXO

Para produzir uma condição de fluxo ao sistema em estudo foi utilizada uma bomba Heidolph (modelo PD 5002) apresentada na Fotografia 5.



Fotografia 5 - Bomba peristáltica utilizada nos testes

Antes de iniciar os experimentos com fluxo, determinou-se a curva de calibração da bomba peristáltica *Heidolph* (modelo PD5002). Através dessa curva foi possível obter a vazão em mL/s para cada rotação da bomba (rpm). A curva de calibração é mostrada na Figura 18.

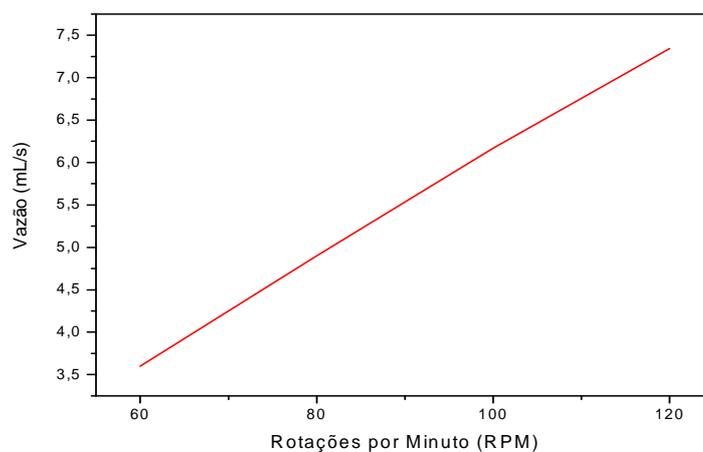


Figura 18 - Curva de Calibração da bomba peristáltica utilizada para as medidas com o sistema em fluxo.

Dessa curva, obteve-se a relação entre Rotações por minuto (RPM) e vazão em mL/s, mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Relação de rotações por minuto RPM e vazão em mL/s da bomba peristáltica utilizada para as medidas com o sistema em fluxo.

RPM	Vazão (mL/s)
60	3,66
80	4,91
100	6,17
120	7,34

Para os testes com o sistema em fluxo, foram empregadas três velocidades distintas: 80 rpm, 100 rpm e 120 rpm. Foram realizadas as seguintes medidas eletroquímicas; potencial de circuito aberto - OCP, polarização e resistência à polarização linear – RPL, todas as medidas foram realizadas em triplicada, em cada uma das três diferentes velocidades. Respeitaram-se os mesmos parâmetros das medidas eletroquímicas do sistema estático. Para posterior comparação entre o sistema estático com o sistema fluxo.

### 6.3 – MEDIDAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO PARA SISTEMA ESTÁTICO E COM FLUXO

Para a realização das medidas da técnica de ruído eletroquímico utilizou-se o potenciostato da *Gamry Instruments (Gamry Reference 600)*. Que pode ser visualizado na Fotografia 6. Para a aquisição e análise dos dados foi utilizado um software criado no Laboratório de Eletroquímica Aplicada.



Fotografia 6 - Potenciostato da Gamry Instruments utilizado na realização dos testes de ruído eletroquímico.

O eletrodo de trabalho utilizado nesta etapa do estudo foi o mesmo eletrodo de aço-carbono, já descrito anteriormente. Foi aplicado sobre este eletrodo a mesma rotina de preparação. Foram mantidas também as mesmas condições da célula e da solução de bicarbonato de sódio. Mas desta vez supriu-se o eletrodo auxiliar (platina), e em seu lugar foi empregado um segundo eletrodo de trabalho, também de aço carbono. Para a aquisição dos dados foi utilizada uma taxa de amostragem de 10 Hz com o tempo de monitoramento do Potencial (E) e da corrente (I) de três horas. Foram realizadas medidas em triplicata para o sistema estático, e para cada um das diferentes velocidades do sistema submetido a fluxo. Para posterior comparação entre o sistema estático com o sistema fluxo. E ainda confrontar os resultados obtidos pela técnica de ruído eletroquímico – REL com os resultados obtidos empregando-se as técnicas clássicas de eletroquímica.

#### 6.4 – MEDIDA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO AO LONGO DE SEMANAS – SISTEMA ESTÁTICO

Para todas as medidas anteriormente citadas utilizando a técnica de ruído eletroquímico, o tempo total de análise é de apenas três horas. Com o objetivo de estudar o comportamento do aço carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono – CO<sub>2</sub>, em períodos prolongados de tempo, foi produzida uma célula de acondicionamento para os eletrodos de trabalho. Esta célula é apresentada na Figura 19.

Para os testes empregando a técnica de ruído eletroquímico com o sistema estático e monitorado ao longo de algumas semanas, foram mantidos os mesmos parâmetros já empregados nos experimentos utilizando técnicas clássicas de eletroquímicas e nos testes anteriores empregando ruído eletroquímico.

Para esta etapa do estudo os eletrodos de trabalho (aço-carbono) foram lixados com lixa de granulometria 320, 400 e 600, após serem lixados os eletrodos foram lavados com água destilada, desengraxados em acetona e, então, secos. Os eletrodos foram colocados em uma célula de acondicionamento - Figura 19 preencheu-se a célula de acondicionamento com uma solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L que foi saturada com CO<sub>2</sub> por

45 minutos. Os eletrodos permaneceram em repouso na célula de acondicionamento. Foi realizada a primeira aquisição de dados após 3 horas de repouso. Retornaram-se os eletrodos de trabalho na célula de acondicionamento com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L que foi novamente saturada com  $\text{CO}_2$  por 45 minutos, para manter uma atmosfera rica em gás carbônico e isenta de oxigênio. Também se fez o borbulhamento com  $\text{CO}_2$  antes da realização dos experimentos, para não ocorrer interferência devido ao oxigênio. Para a aquisição dos dados retiraram-se os eletrodos de trabalho da célula de acondicionamento e acoplaram-se na célula de fluxo Fotografia 3. Repetiu-se a aquisição de dados com 12 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas e 4 semanas de repouso. A solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L foi saturada com  $\text{CO}_2$  por 45 minutos todos os dias ao longo do experimento.

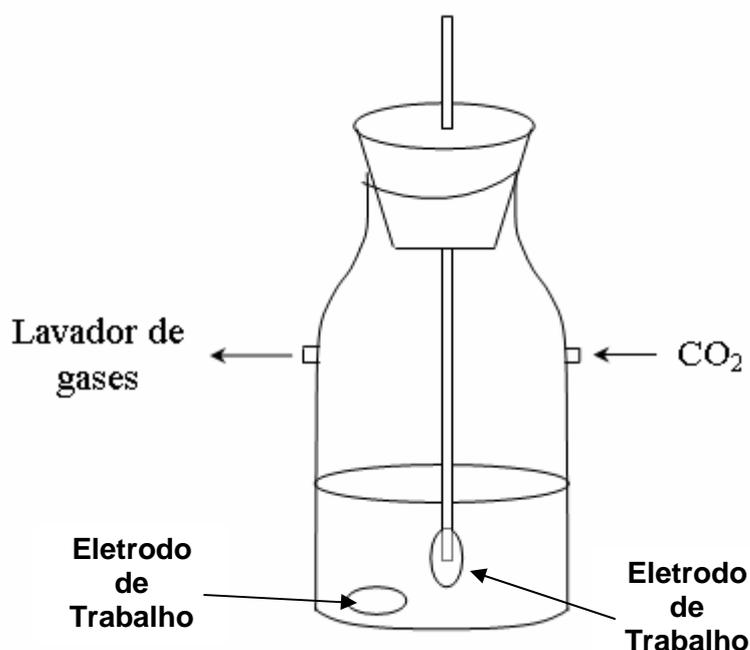


Figura 19 – Célula de Acondicionamento

## 6.5 – MEDIDA DA PERDA DE MASSA DE FERRO PARA A SOLUÇÃO POR POLAROGRAFIA

Para confrontar os resultados teórico e experimental de taxa de corrosão, com a perda de massa de ferro do sistema, ao longo da aquisição de dados com o ruído eletroquímico (acompanhamento ao longo das semanas),

coletaram-se amostras de 5 mL da solução de bicarbonato de sódio saturado com CO<sub>2</sub>, que preenchia a célula de acondicionamento. Foram realizadas coletas de amostras da primeira à quarta semana. Estas amostras coletadas foram analisadas em um polarógrafo.

Para determinação da taxa de corrosão por perda de ferro para a solução de Bicarbonato de Sódio NaHCO<sub>3</sub> foi empregado um polarógrafo 797 VA Computrace Metrohm mostrado da Fotografia 7.



Fotografia 7 – Polarógrafo 797 VA Computrace Metrohm

A análise polarográfica foi realizada com os seguintes parâmetros:

Potencial de deposição: -0,1999 V

Tempo de deposição: 50 s

Tempo de equilíbrio: 5 s

Potencial inicial: -0,1999 V

Potencial final: -0,6 V

Para o preparo da amostra utilizou-se 0,1 mL da amostra, 10 mL de água ultra pura, adicionou-se HCl para corrigir o pH para 7. Utilizou-se 250 µL de uma solução 0,1 mol/L de catecol e 200 µL de uma solução 0,1 mol/L de PIP. Esta metodologia de análise foi adquirida juntamente com o equipamento polarógrafo 797 VA Computrace Metrohm.

# **CAPÍTULO 7**

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

**“A luta pela verdade deve ter precedência sobre todas as outras”.**

**Albert Einstein**

## 7- RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 – CARACTERIZAÇÃO DO FILME FORMADO

Preparou-se previamente uma solução de bicarbonato de sódio –  $\text{NaHCO}_3$  0,5 mol/L. Para garantir a total ausência de oxigênio que é o principal interferente em reações de corrosão, fez-se necessário desaerar e saturar a solução com gás carbônico. Para isso, procedeu-se o borbulhamento de  $\text{CO}_2$  na solução por 45 minutos, durante os 45 minutos acompanhou-se a variação de pH, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e a concentração de oxigênio ( $[\text{O}_2]$ ) mg/L da solução. Os resultados obtidos para as 3 medidas do sistema em estudo são apresentados na Tabela 2 e nas Figuras 20 e 21.

Tabela 2 - Acompanhamento do pH, da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e da concentração de oxigênio ( $[\text{O}_2]$ ) mg/L durante o borbulhamento de  $\text{CO}_2$  na solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L o sistema em estudo.

<b>Medida 1</b>			
<b>t (minutos)</b>	<b>pH</b>	<b>T (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>[\text{O}_2]</math> mg/L</b>
<b>0</b>	8,229	23,1	6,3
<b>05</b>	8,157	23,1	4,8
<b>10</b>	8,003	23,0	4,5
<b>15</b>	7,961	23,0	3,7
<b>20</b>	7,803	23,0	2,6
<b>25</b>	7,752	22,9	2,4
<b>30</b>	7,531	22,9	1,6
<b>35</b>	7,486	22,9	1,1
<b>40</b>	7,322	22,9	0,8
<b>45</b>	7,212	22,9	0,5

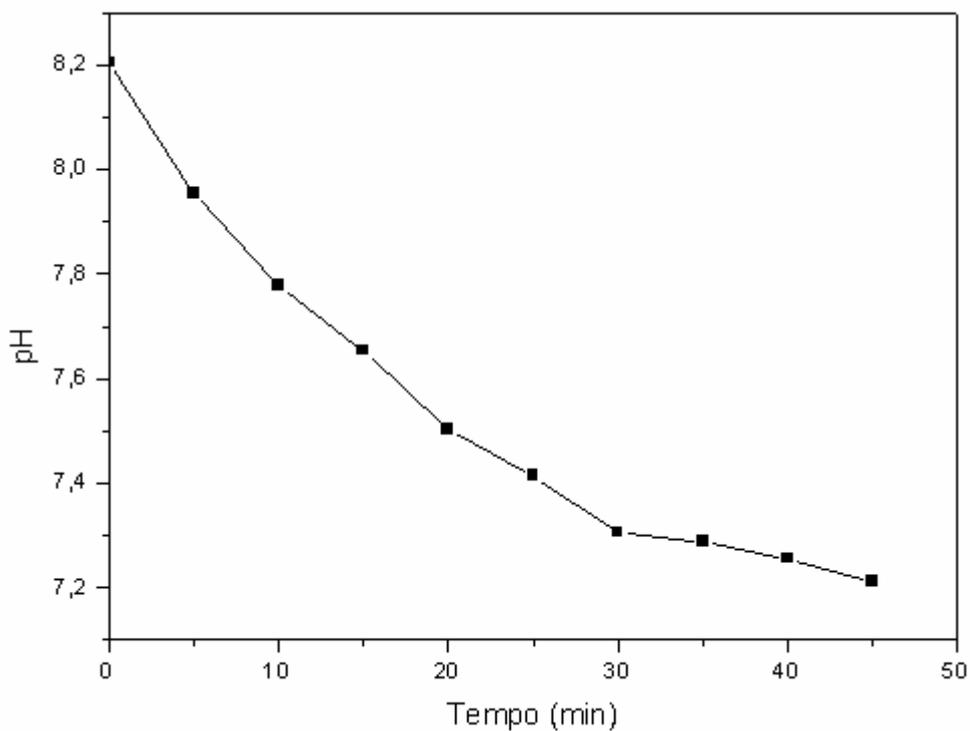


Figura 20 - Acompanhamento da variação de pH da solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L para sistema em estudo.

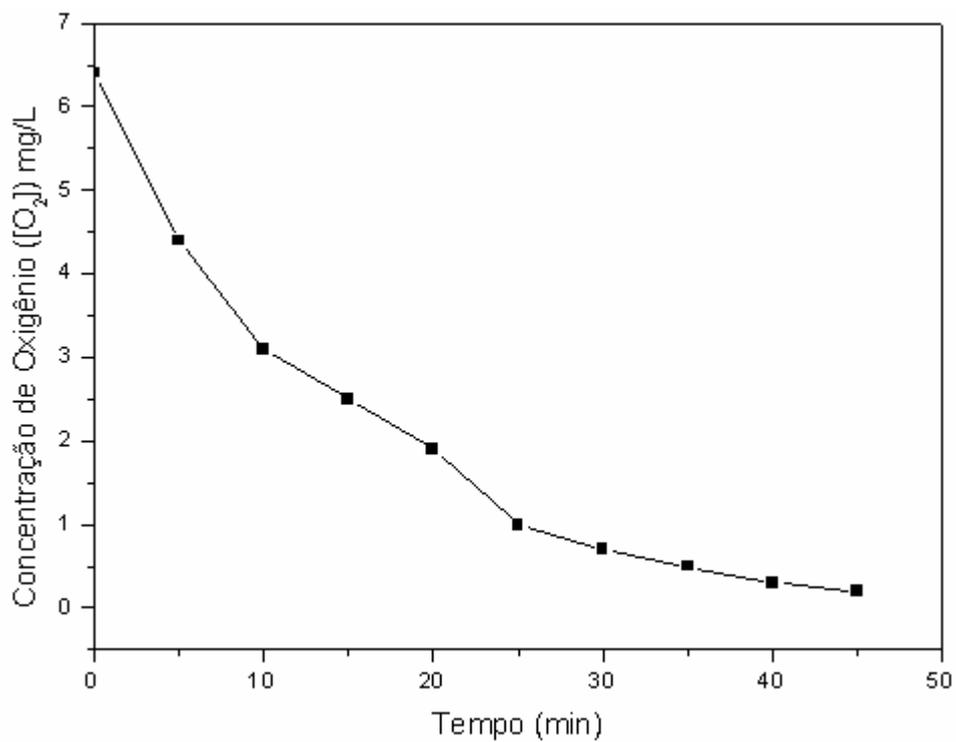


Figura 21 - Acompanhamento da variação da concentração de oxigênio ([O<sub>2</sub>]) mg/L da solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L para o sistema em estudo.

Observando-se o gráfico da concentração de oxigênio ( $[O_2]$ ) mg/L *versus* tempo – Figura 21, nota-se que com o tempo de 45 minutos de borbulhamento do  $CO_2$  fazem cair à concentração de oxigênio na solução de bicarbonato de sódio para próximo de zero. Não foi possível obter a concentração de oxigênio ( $[O_2]$ ) dissolvido a nível de ppb, uma vez que o equipamento disponível não possuía precisão suficiente. Durante os períodos de exposição antecedentes às análises, continuou-se com o borbulhamento do gás mantendo-se um colchão de  $CO_2$  sobre o eletrólito, enquanto montava-se a célula de fluxo e seus respectivos eletrodos. Manteve-se uma atmosfera rica em dióxido de carbono durante todos os ensaios, a solução foi saturada com  $CO_2$  antes das medidas eletroquímicas serem iniciadas e durante a realização das análises continuou-se com o borbulhamento de gás de  $CO_2$ , dentro da célula de fluxo.

Na Figura 20 observa-se que o pH inicial da solução medido antes do início do borbulhamento com dióxido de carbono foi de aproximadamente 8,3, após os 45 minutos monitorados do borbulhamento o pH caiu para aproximadamente 7,2. Ao final da bateria de análises com tempo superior a cinco horas o pH medido foi de 7,1. A partir deste dado é possível verificar que não existe ganho significativo de desaeração após 45 minutos de borbulhamento de  $CO_2$ . Assim, optou-se em realizar monitoramento por apenas os 45 minutos iniciais do borbulhamento com o gás carbônico.

Os valores de pH inicial e final referente à solução de  $NaHCO_3$  0,5 mol/L saturadas ou não com gás de  $CO_2$  estão de acordo com os valores publicados por VIDEM e KOREN, 1993.

Analisando-se a coluna da temperatura ( $^{\circ}C$ ) na Tabela 2, observa-se que a temperatura permaneceu praticamente constante durante todo o ensaio. Isto ocorre porque o laboratório possui sistema de ar refrigerado onde é mantida constantemente uma temperatura ambiente de 23 a  $24^{\circ}C$ .

A primeira medida eletroquímica a ser realizada foi o de potencial de circuito aberto – OCP, que visa determinar o Potencial de Equilíbrio –  $E_{eq}$  do aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Foi realizada a medida de OCP por 75 minutos. Depois se procedeu as medidas de polarização de -1050 mV a -550 mV em relação ao eletrodo de referência (calomelano) com velocidade de varredura de 0,1 mV/s. O tempo total de análises nesta primeira etapa foi superior a cinco horas. Nas medidas

empregando a técnica de ruído eletroquímico a tempo total das análises também foi de aproximadamente cinco horas.

Após as cinco horas de aquisição de dados, era evidente a formação de um filme que recobria a superfície do eletrodo de trabalho (aço-carbono), sob a área que entrou em contato com a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com CO<sub>2</sub>. Conforme mostra a Fotografia 8.

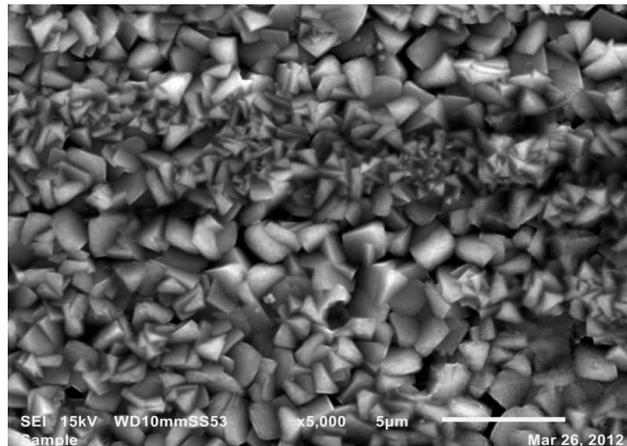


Fotografia 8 – Eletrodo de trabalho após aquisição de dados – recoberto por um filme

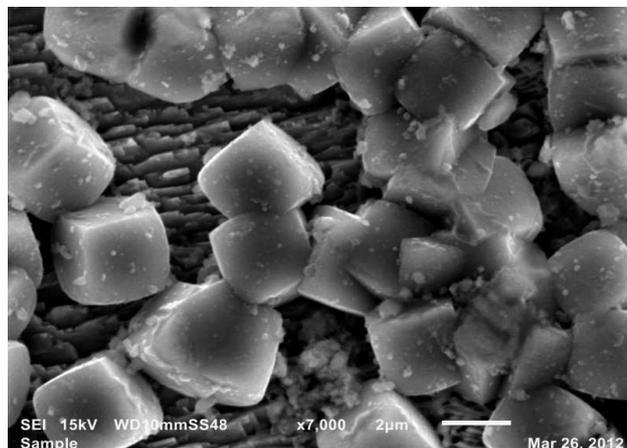
Cuidadosamente lavou-se com água destilada ultra-pura o eletrodo de aço-carbono com o filme formado. O eletrodo foi acondicionado em uma embalagem previamente desaerada com gás nitrogênio de elevada pureza.

Empregaram-se duas técnicas de fim de caracterizar este filme. São elas: Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e espectroscopia foto eletrônica de raios X - XPS.

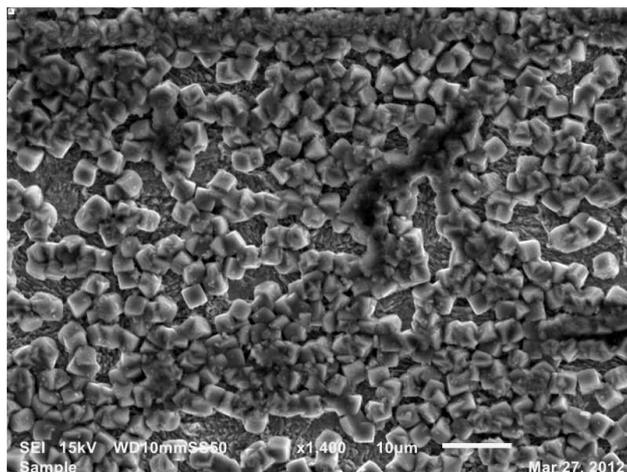
### 7.1.1 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura - MEV



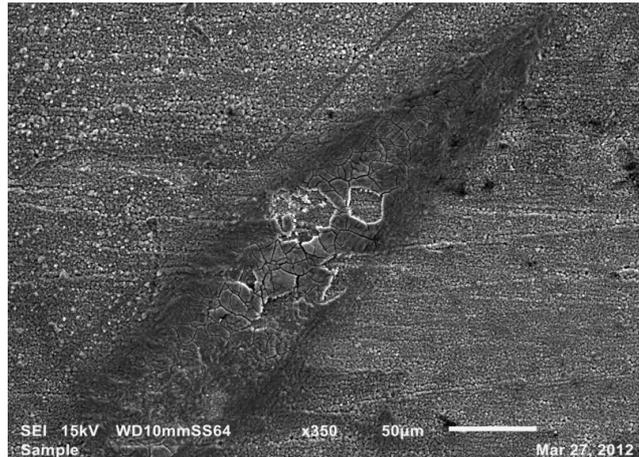
Fotografia 9 – Filme formado sob aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Aumento de 5.000 X referência de 5 µm.



Fotografia 10 - Filme formado sob aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Aumento de 7.000 X referência de 2 µm.



Fotografia 11 – Filme formado sob aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Aumento de 1.400 X referência de 10 µm.



Fotografia 12 – Filme formado sob aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Aumento de 350 X referência de 50 µm.

Durante toda a bateria de análises o pH da solução de bicarbonato de sódio saturada com  $\text{CO}_2$  ficou em torno de 7,2. O potencial aplicado durante a polarização foi de -1050 mV a -550 mV. Nessas condições segundo o diagrama de POURBAIX para o sistema ferro em solução aquosa apresentado na Figura 1 não existe uma espécie termodinamicamente estável, coexistindo o equilíbrio entre a espécie  $\text{Fe}^{2+}$  e a espécie  $\text{FeCO}_3$ .

Segundo (NESIC, 2011) o mecanismo predominante na corrosão do aço-carbono em meios de bicarbonato de sódio saturado com  $\text{CO}_2$  é o mecanismo de dissolução - precipitação. O ferro presente no aço-carbono se dissolve e fica em solução na forma de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , os íons de ferro em solução reagem com os íons bicarbonato -  $\text{HCO}_3^-$  formando o carbonato de ferro -  $\text{FeCO}_3$ , ou siderita, que se deposita sob o aço-carbono formando um filme protetor conforme esquema apresentado na Figura 22. A estabilidade do filme de carbonato de ferro depende principalmente do pH e das condições de fluxo do sistema. Em um pH de 7,2 o carbonato de ferro não é totalmente estável e tende a se dissolver formando novamente íons de  $\text{Fe}^{2+}$ , e íons de bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$ .

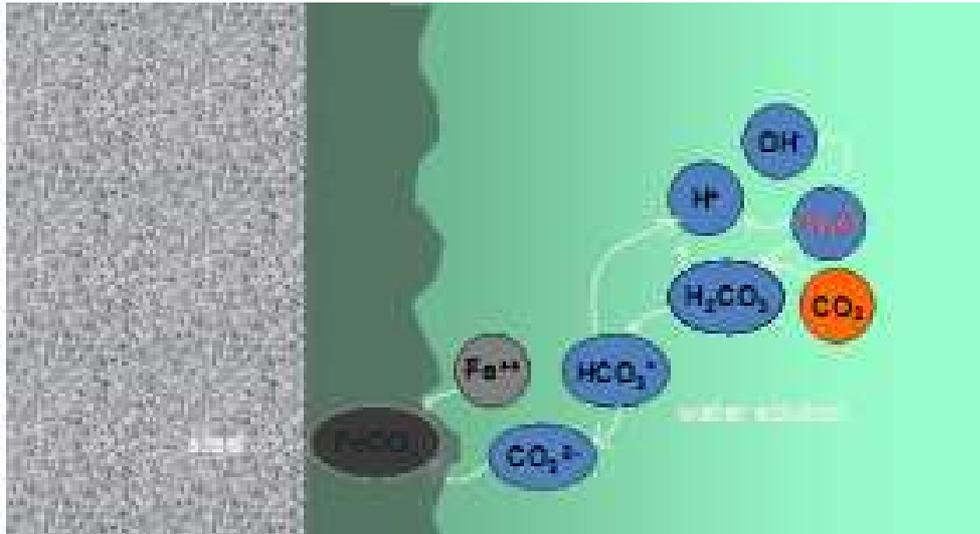


Figura 22 – Esquema do mecanismo dissolução – precipitação do aço-carbono (NESIC, 2011).

Quando há formação de filmes protetores significa que a solubilidade do sal é excedida na solução, levando à precipitação e formação desta camada na superfície de metal. O carbonato de ferro -  $\text{FeCO}_3$ , ou siderita, é o mais importante filme que pode crescer no aço-carbono em meios contendo  $\text{CO}_2$  e em condições anaeróbicas, ou seja, sem a presença de oxigênio.

A proteção pelo carbonato de ferro pode ocorrer de duas formas: oferecendo barreira difusional para as espécies que promovem as reações de corrosão ou cobrindo a superfície do metal de maneira parcial ou integral.

O crescimento de incrustações de carbonato de ferro e sua capacidade de proteção dependem primeiramente da taxa de precipitação, o carbonato de ferro 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.

Observando a Fotografia 10, vê-se claramente que ocorre a presença de duas camadas distintas na sua morfologia. A camada superior possui morfologia compatível com o carbonato de ferro, que possui estrutura cúbica conforme Figura 3 (NESIC, 2011).

A camada inferior pode ser o carbeto de ferro  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Este tipo de filme é o mais comumente encontrado em superfícies de aços-carbono e de baixa liga em meios com  $\text{CO}_2$ . Durante a corrosão por  $\text{CO}_2$  de aço-carbono, a fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  é catódica e resistente à corrosão, podendo ser entrelaçado com o filme de  $\text{FeCO}_3$  formado um filme estável e protetor (KERMANI e MORSHED, 2003).

Na fotografia 12 pode-se visualizar um deslocamento do filme protetor, quando submetido a condições de fluxo. Em temperaturas em torno de 20°C, o carbonato de ferro -  $\text{FeCO}_3$  se dissolve com bastante facilidade, existindo a possibilidade de se chegar a uma alta supersaturação de  $\text{Fe}^{2+}$ , com isso a superfície metálica fica coberta de carbeto de ferro –  $\text{Fe}_3\text{C}$ , este filme é frágil, poroso e susceptível às condições de fluxo. Isto é um efeito mecânico que afeta o processo eletroquímico (NĚSIC e LUNDE, 1994).

#### 7.1.2 - Caracterização por XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de raios – X.

Na Figura 23, e na Tabela 3 podem ser vistos a análise elementar do filme formado sob aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono obtido por espectroscopia eletrônica para análise química - ESCA.

Tabela 3: Análise elementar do filme de carbonato de ferro realizada por ESCA.

Elemento	Concentração (%)
Carbono	43,269
Oxigênio	40,775
Ferro	7,123
Nitrogênio	1,32
Zinco	0,591
Sódio	1,005
Cálcio	0,927

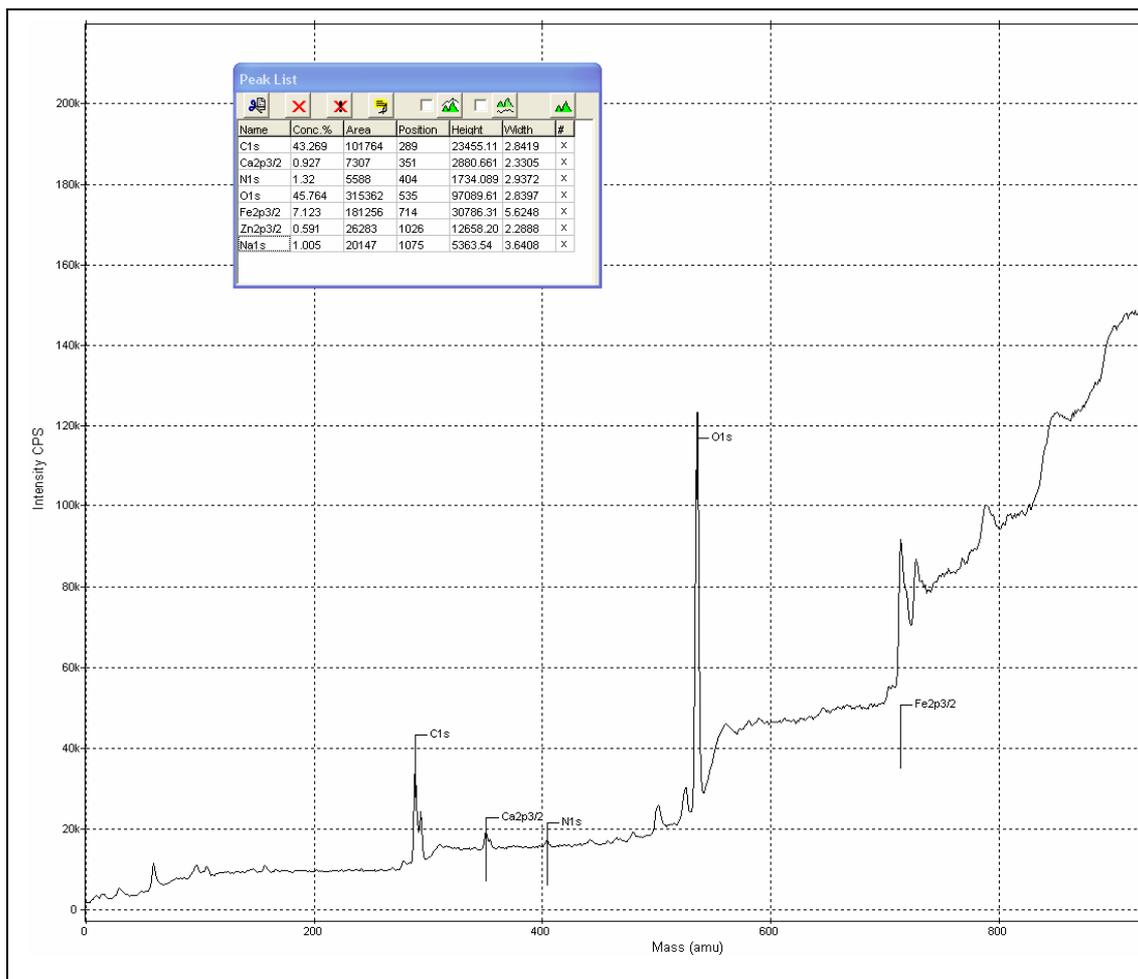


Figura 23 - Análise Elemental do filme de carbonato de ferro realizada por XPS.

Os aços-carbono constituem a mais importante categoria de materiais metálicos, são utilizados na construção de máquinas, equipamentos, estruturas, veículos e componentes diversos de sistemas mecânicos. O aço é uma liga de ferro com carbono contendo ainda outros elementos residuais decorrentes do processo de fabricação.

A partir da análise elemental obtida por ESCA sabe-se que o filme formado sob o eletrodo de aço-carbono é constituído por carbono, oxigênio e ferro nas seguintes porcentagens: carbono 43,27%, oxigênio 40,77%, ferro 7,12% e nitrogênio 1,32%. Sendo o nitrogênio remanescente da embalagem no qual o eletrodo de aço-carbono ficou acondicionado antes da caracterização. Os demais elementos existem apenas em quantidades residuais no filme formado.

Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas às energias de ligação que caracterização o ferro e carbono presentes no filme formado sob aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono.

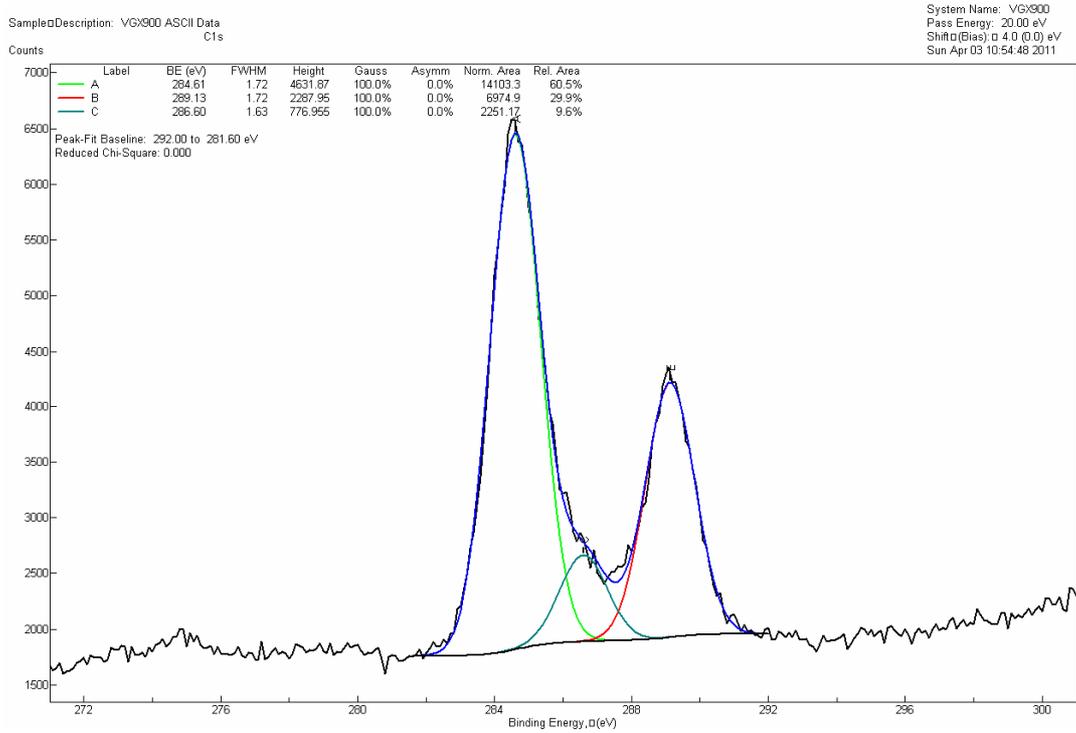


Figura 24 - Amostra de Carbono

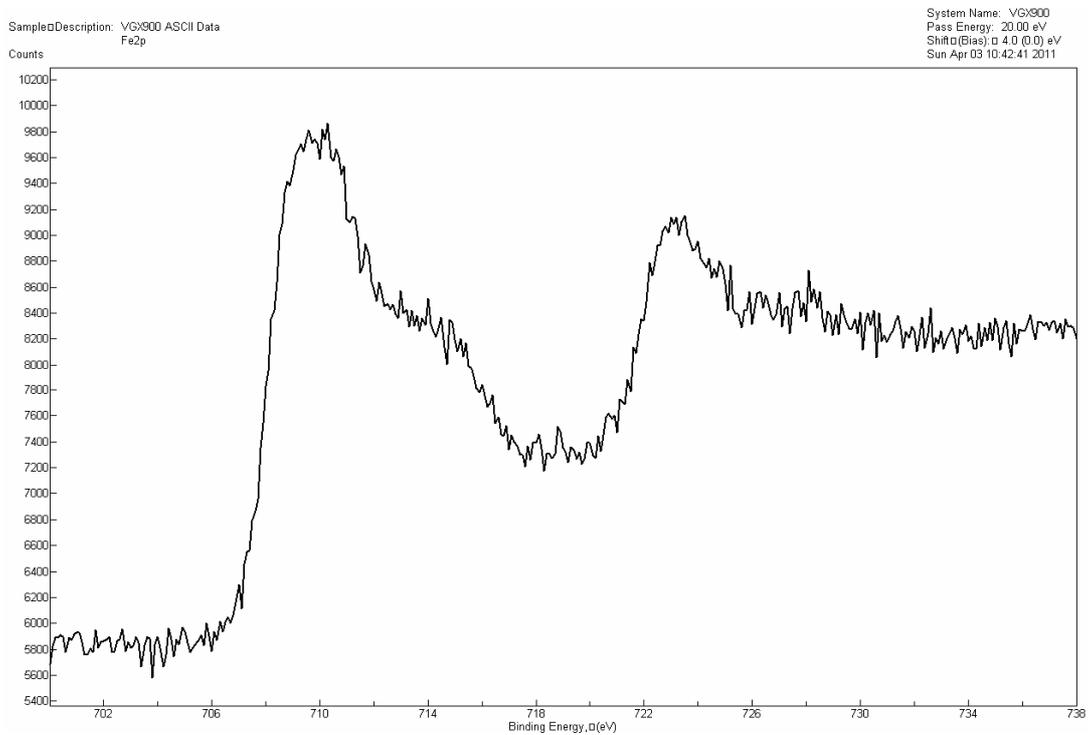


Figura 25 – Amostra de Ferro

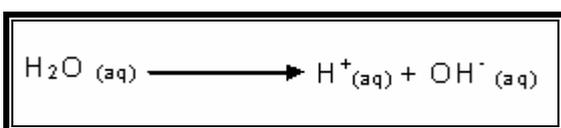
Na Figura 24 – espectro do C 1s os picos característicos são: pico situado em 284,6 eV pico característico de FeCO<sub>3</sub>, pico situado em 288,3 eV característico do Fe<sub>3</sub>C e um pico situado em 286 eV é o pico (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (HEUER e STUBBINS, 1998).

Para ALVES, 2005 o sinal do carbono detectado no pico situado em aproximadamente 286 eV, foi identificado como carbono presente na forma de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). No entanto, não é possível dizer se o carbonato está presente na forma de FeCO<sub>3</sub> ou simplesmente adsorvido na superfície do filme passivo (ALVES, 2005).

Na Figura 25 – espectro do Fe 2p os picos característicos são: pico situado em 710,2 eV pico característico do FeCO<sub>3</sub>, e um pico de 723,6 eV pico característico do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.(LÓPEZ *et al.*, 2004).

Os resultados obtidos pela caracterização por XPS são muito semelhantes aos resultados obtidos por VERAS (apud ALTOÉ, 1998). Para VERAS o produto de corrosão observado em baixa velocidade foi principalmente o FeCO<sub>3</sub>, enquanto em alta velocidade um filme fino bem aderente e com uma relativa alta concentração de Fe<sub>3</sub>C e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi encontrado. Estes fatos sugerem que a velocidade afeta a cinética de dissolução do ferro (corrosão) e a nucleação de FeCO<sub>3</sub>, produzindo um filme mais protetor e mais resistente, provavelmente devido ao favorecimento da ancoragem de partículas de Fe<sub>3</sub>C (cementita) não corroídas.

Para NESIC o principal produto de corrosão no aço-carbono em meios de bicarbonato de sódio saturado de CO<sub>2</sub> é o carbonato de ferro – FeCO<sub>3</sub>. Sendo o carbonato de ferro é um filme poroso onde formam-se zonas de estagnação de eletrólito – Figura 26, nestas zonas de estagnação ocorre a reação de dissociação da água – Equação 22.



[Equação 22]



Figura 26 – Filme poroso de  $\text{FeCO}_3$  com zonas de estação de bicarbonato de sódio saturado com  $\text{CO}_2$  (NESIC, 2011).

No interior dos poros do carbonato de ferro onde ocorre a reação de dissociação da água forma-se o  $\text{OH}^-$ , tornando o pH no interior do poro mais básico, propiciando a formação do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) – Figura 27.

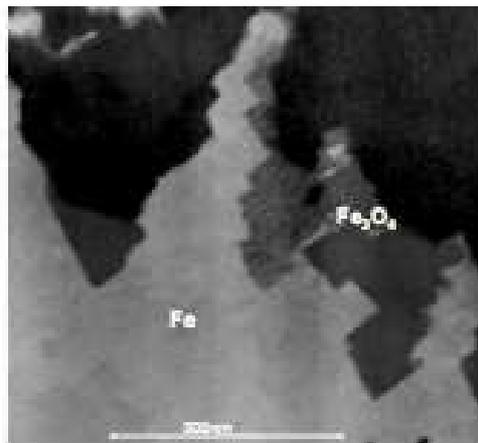
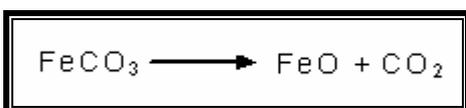


Figura 27 - Interior dos poros de carbonato de ferro com formação do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (NESIC, 2011).

Para HEUER e STUBBINS o carbonato de ferro pode se decompor formando o óxido de ferro -  $\text{FeO}$  , conforme Equação 23.



[Equação 23]

Depois da decomposição inicial que resulta na formação do FeO, pode ocorrer na presença de oxigênio a formação do  $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conforme Equação 24.



[Equação 24]

Já na ausência de oxigênio e em um ambiente rico em CO<sub>2</sub>, ocorre a formação do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, conforme a Equação 25.



[Equação 25]

Pode ocorrer a ainda a formação da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) pela reação com a água, conforme Equação 26.



[Equação 26]

No sistema em estudo possivelmente ocorreu a Equação 25 com a formação da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) no interior dos poros do filme protetor de carbonato de ferro entrelaçado com o carbeto de ferro (FeCO<sub>3</sub> + Fe<sub>3</sub>C).

## 7.2 – APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS CLÁSSICAS

### 7.2.1 – Aplicação das técnicas eletroquímicas para clássicas para o sistema estático

Novamente preparou-se previamente uma solução de bicarbonato de sódio –  $\text{NaHCO}_3$  0,5 mol/L. Procedeu-se o borbulhamento de  $\text{CO}_2$  na solução por 45 minutos acompanhou-se a variação de pH, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e a concentração de oxigênio ( $[\text{O}_2]$ ) mg/L da solução. Os resultados obtidos para as 3 medidas para o sistema estático são apresentados na Tabela 4 e nas Figuras 28 e 29.

Tabela 4 - Acompanhamento do pH, da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e da concentração de oxigênio ( $[\text{O}_2]$ ) mg/L durante o borbulhamento de  $\text{CO}_2$  na solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.

t (min)	Medida 1			Medida 2			Medida 3		
	pH	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$[\text{O}_2]$ mg/L	pH	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$[\text{O}_2]$ mg/L	pH	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$[\text{O}_2]$ mg/L
0	8,309	23,0	6,4	8,245	22,9	6,4	8,279	23,5	6,6
05	7,961	23,0	4,1	7,977	22,9	4,2	7,976	23,5	4,0
10	7,753	23,0	3,5	7,747	22,9	3,4	7,765	23,5	3,3
15	7,531	23,0	2,6	7,543	22,9	2,5	7,541	23,5	2,4
20	7,466	23,0	2,0	7,434	22,9	1,9	7,411	23,5	2,0
25	7,387	23,0	1,4	7,365	22,9	1,5	7,341	23,5	1,3
30	7,311	23,0	0,9	7,319	22,9	0,9	7,286	23,5	0,8
35	7,240	23,0	0,7	7,230	22,9	0,7	7,227	23,5	0,6
40	7,204	23,0	0,5	7,211	22,9	0,5	7,219	23,5	0,4
45	7,189	23,0	0,4	7,195	22,9	0,5	7,204	23,5	0,3

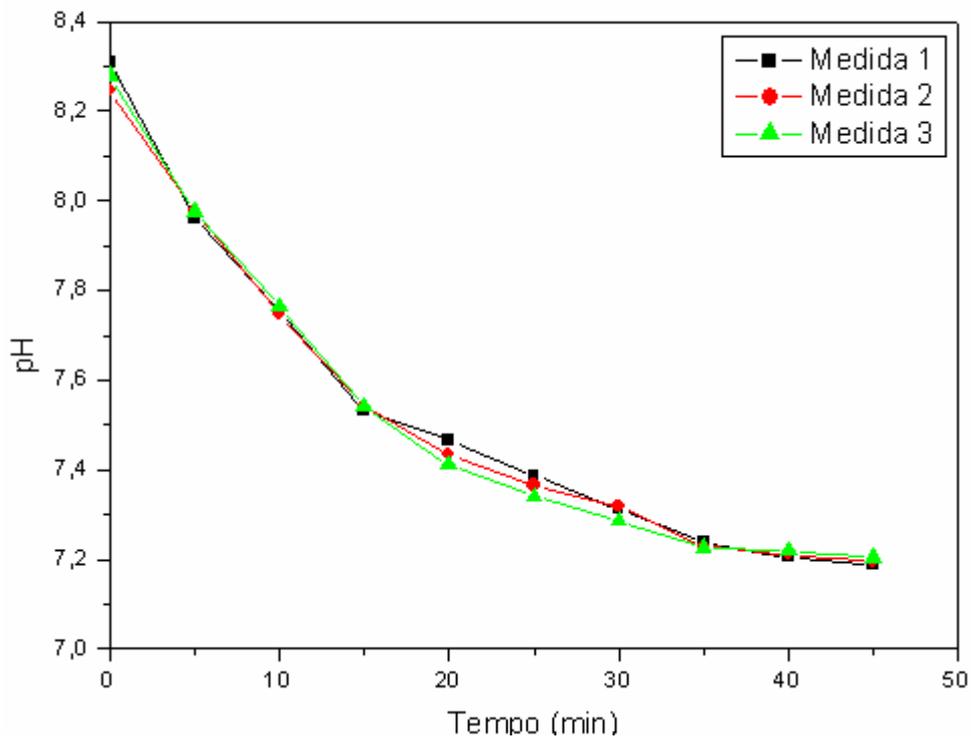


Figura 28 - Acompanhamento da variação de pH da solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.

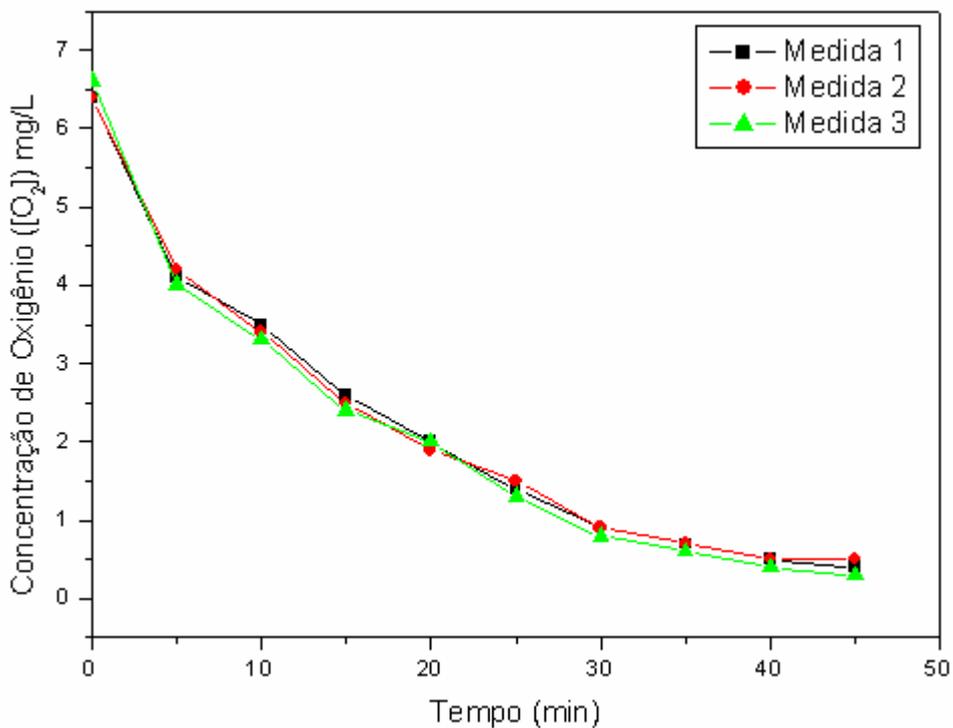


Figura 29 - Acompanhamento da variação da concentração de oxigênio ([O₂]) mg/L da solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.

Os valores de pH e concentração de oxigênio ( $[O_2]$ ) mg/L referentes à solução de bicarbonato de sódio -  $NaHCO_3$  0,5 mol/L estão de acordo com trabalhos correlatos (GOMES 2005 e DOMINGUES, 2010).

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP), curvas de polarização e resistência à polarização linear (RPL). Os resultados dessas medidas para o sistema estático são apresentados nas Figuras 30 a 40.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, ou seja, repetidos três vezes para obterem-se resultados mais confiáveis. Os ensaios foram realizados no aparelho Microquímica e tratados em um Software comercial. Os valores de potencial de corrosão foram obtidos pelo valor médio de potencial nos últimos 5 minutos do experimento de potencial de circuito aberto – Figura 29.

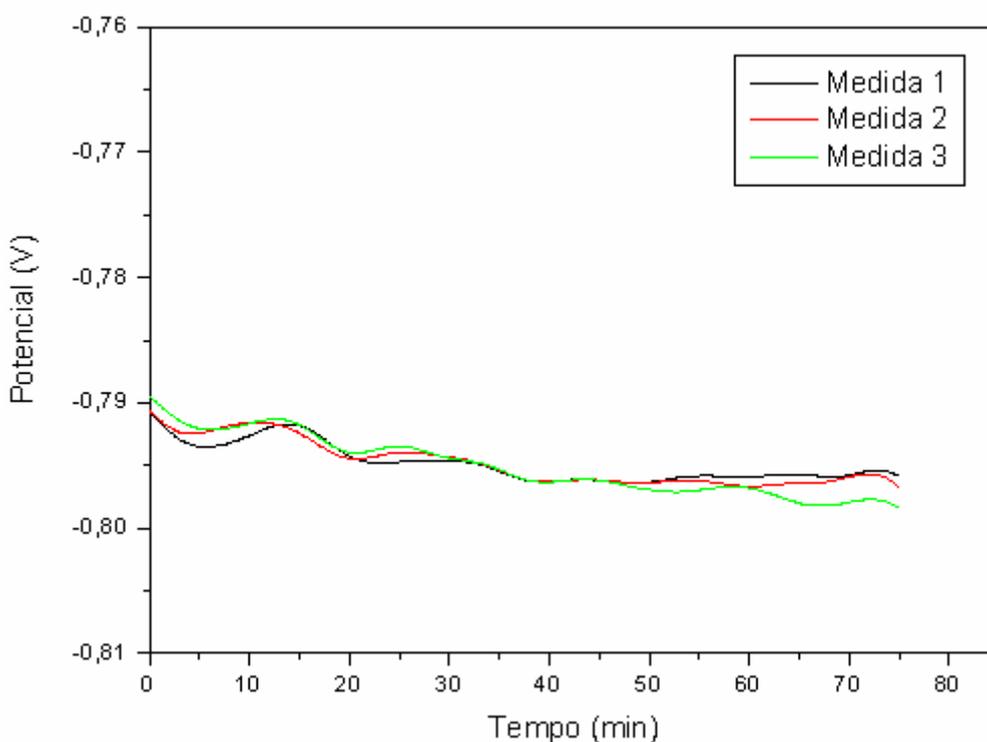


Figura 30 - Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidas para as 3 medidas efetuadas como sistema estático com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L utilizando-se o aparelho Microquímica. Eletrodo de aço-carbono 1020 lixado.

Os valores do potencial de corrosão obtidos para as medidas 1, 2 e 3, foram, respectivamente: -796 mV, -797 mV e -799 mV, o que demonstram uma variação mínima de 1,5 mV entre as medidas de OCP. Após a realização das medidas de OCP, foram feitas curvas de polarização.

As curvas de polarização podem ser visualizadas na Figura 31, onde se empregou uma polarização de -1050 mV a -550 mV em relação ao eletrodo de referência. Este é um intervalo suficiente para detectar o comportamento do aço carbono, com relação à transferência de massa no sistema em estudo. A velocidade de varredura utilizada foi de 0,1 mV/s, para garantir o equilíbrio das reações.

Os parâmetros empregados nesta medida foram obtidos através dos trabalhos (GOMES, 2005 e DOMINGUES, 2010), e de pesquisas bibliográficas de trabalhos correlatos que descrevem o comportamento eletroquímico do aço-carbono em meios contendo bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono.

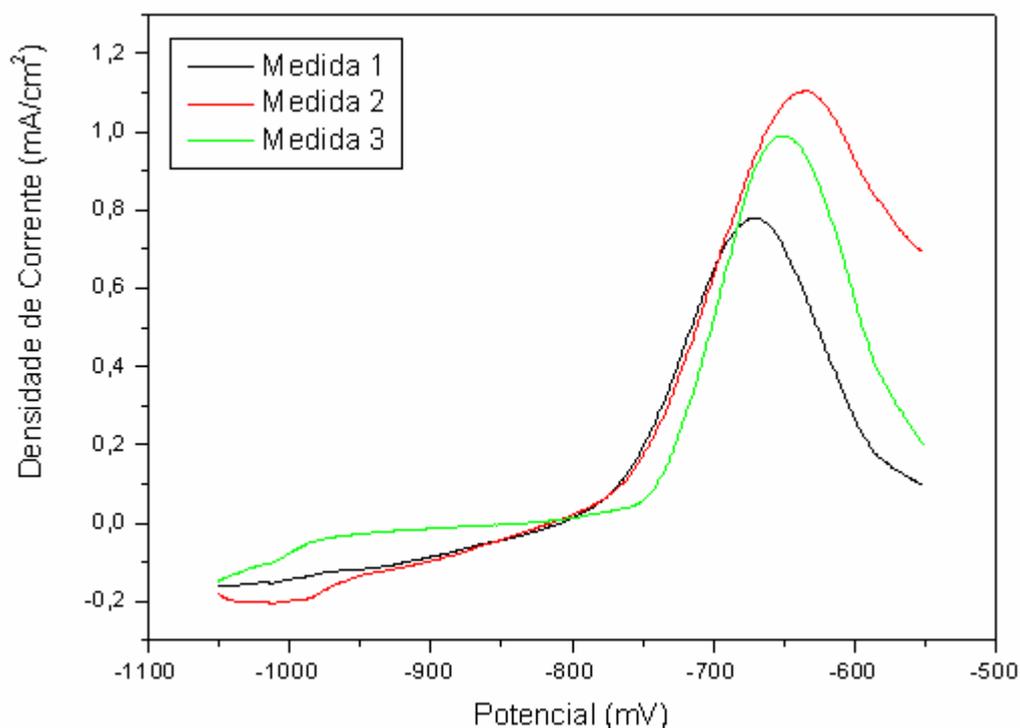


Figura 31 - Curvas de Polarização obtidas com velocidade de varredura de 0,1 mV/s para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L utilizando-se o aparelho Microquímica. Eletrodo de aço-carbono 1020 lixado.

A curva de polarização apresentada na Figura 31, indica um potencial de equilíbrio -  $E_q$  médio de -800 mV aproximadamente, para as três medidas realizadas. Este valor constante é um indicativo de que o sistema se apresenta estável, pois o seu valor depende das características do sistema e da solução.

As pequenas variações de corrente podem estar relacionadas às variações na área dos eletrodos utilizados (através do lixamento ou pela formação de bolhas nos eletrodos). Ou ainda, pela redução por oxigênio, que apesar de estar presente em quantidades pequenas na solução pode ser um interferente.

Para calcular-se a resistência à polarização -  $R_p$  pelo método da resistência à polarização linear - RPL, plotou-se individualmente cada uma das curvas de polarização. Assim, obteve-se o potencial de corrosão  $E_{corr}$  para cada uma das curvas de polarização. As curvas individuais de polarização, com o seu respectivo  $E_{corr}$  podem ser vistos nas Figuras 32, 34 e 36.

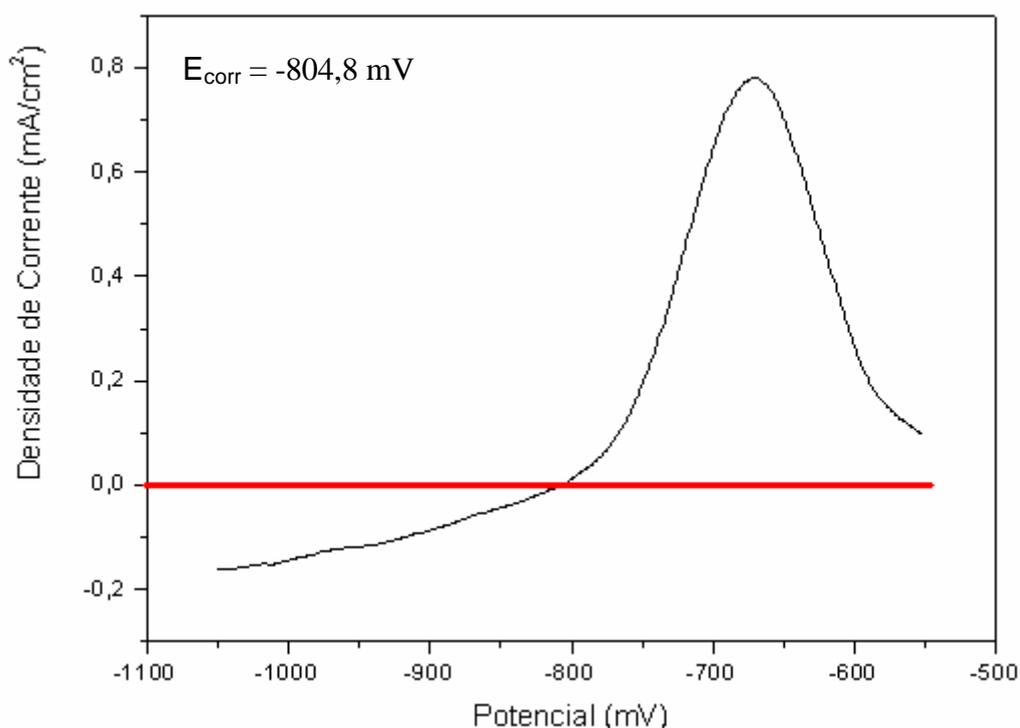


Figura 32 - Curva de Polarização para o sistema estático com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L utilizando-se o aparelho Microquímica. Eletrodo de aço-carbono 1020 lixado.

Plotando-se somente a região de  $E_{corr}$  com uma variação de corrente de 20 mV para mais e para menos, obtêm-se a resistência à polarização -  $R_p$  pelo método da resistência à polarização linear - RPL. Nas Figuras 33, 35 e 37 são apresentadas as RPL para o sistema: bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono com um eletrodo de trabalho de aço-carbono 1020 não submetido a fluxo.

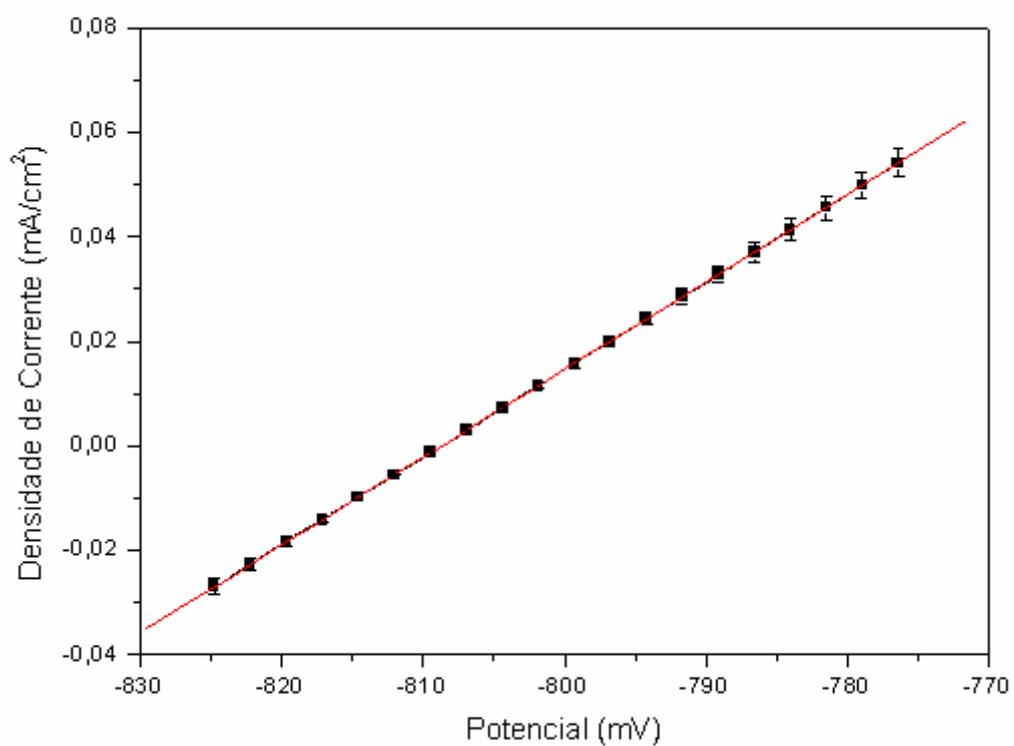


Figura 33 - Método da resistência à polarização linear (RPL). Solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com CO<sub>2</sub>. Sistema estático, eletrodo de aço-carbono 1020 lixado. Medida 1

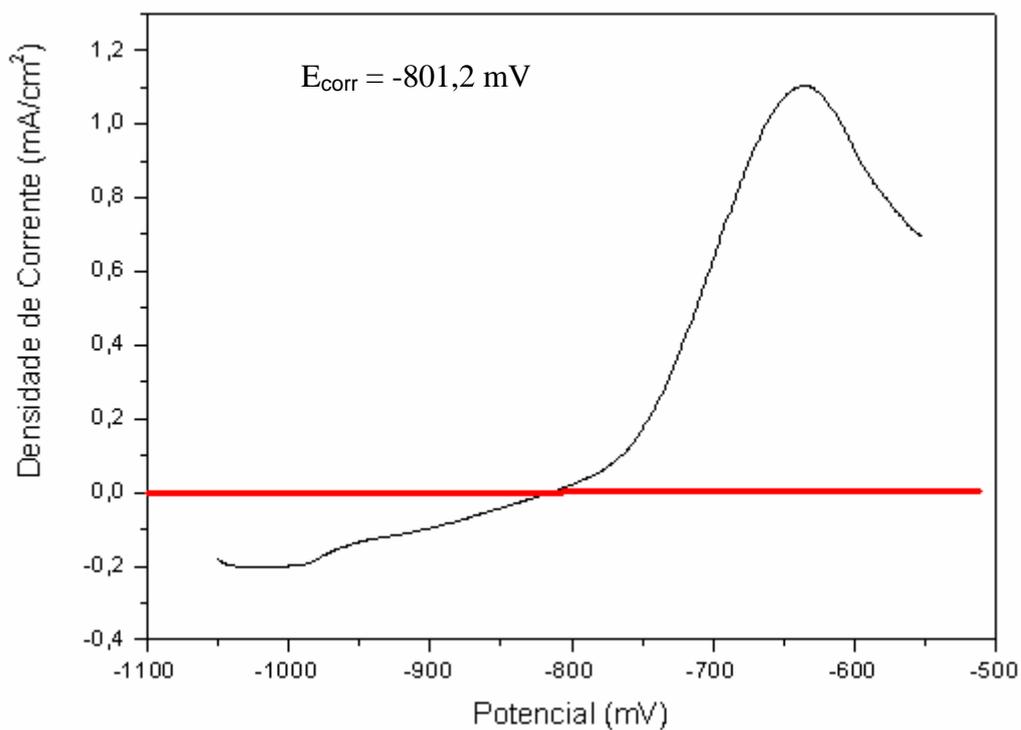


Figura 34 - Curva de Polarização para o sistema estático com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L utilizando-se o aparelho Microquímica. Eletrodo de aço-carbono 1020 lixado.

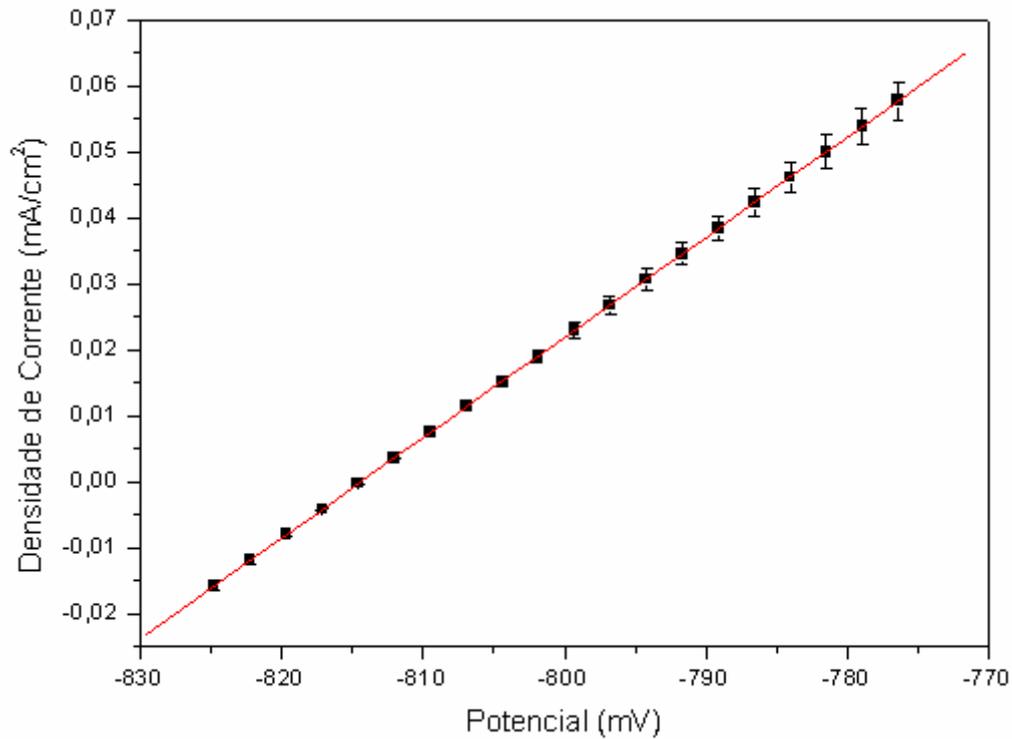


Figura 35 - Método da resistência à polarização linear (RPL). Solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com CO<sub>2</sub>. Sistema estático, eletrodo de aço-carbono 1020 lixado. Medida 2.

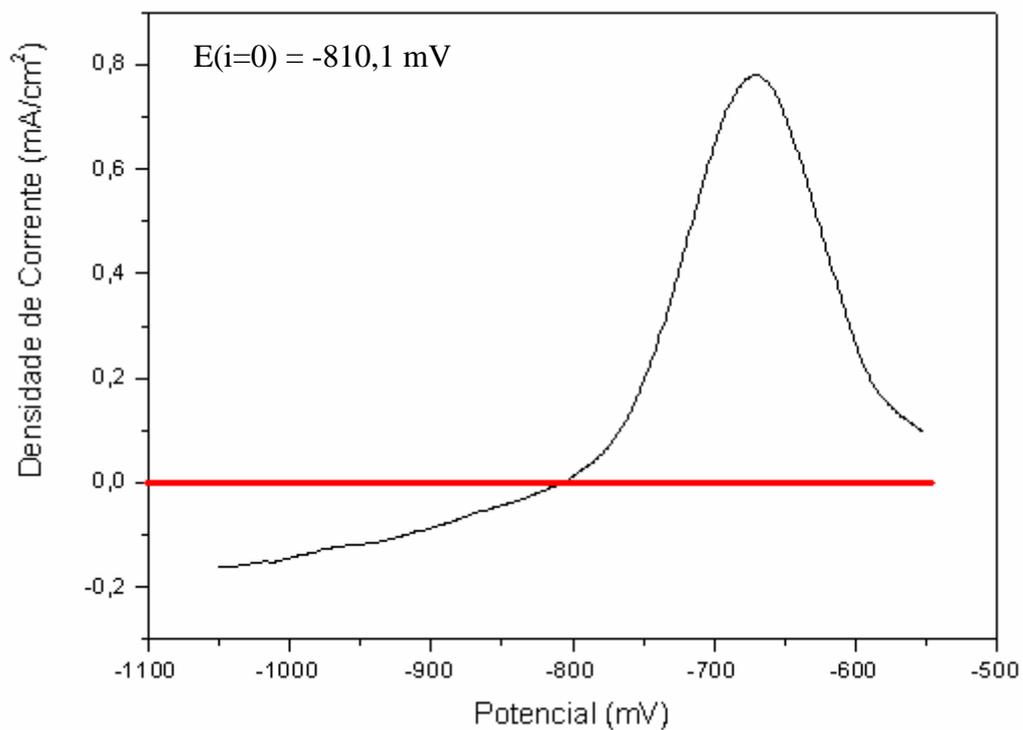


Figura 36 - Curva de Polarização para o sistema estático com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L utilizando-se o aparelho Microquímica. Eletrodo de aço-carbono 1020 lixado.

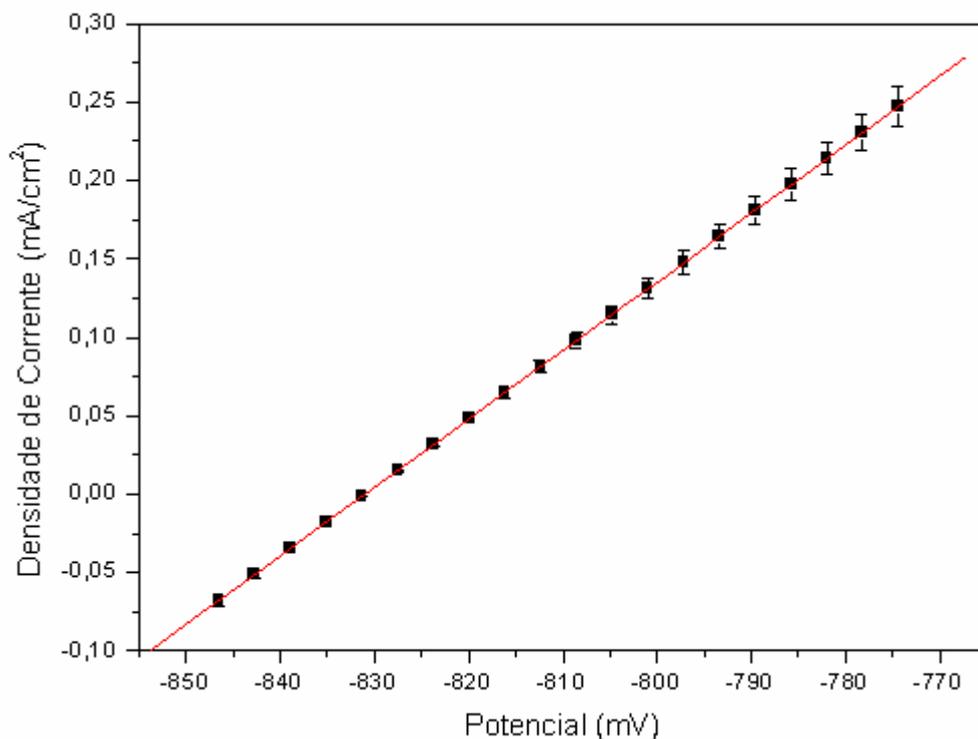


Figura 37 - Método da resistência à polarização linear (RPL). Solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com CO<sub>2</sub>. Sistema estático, eletrodo de aço-carbono 1020 lixado. Medida 3.

Na Tabela 5 são apresentados resumidamente os valores obtidos pelo método de resistência de polarização linear – RPL, para o sistema estático.

Tabela 5 – Resumo dos resultados obtidos pelo método de resistência de polarização linear para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.

<b>Sistema Estático</b>					
	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>E (i=0) mV</b>	-804,8	-801,2	-810,1	-805,3	4,4
<b>Rp (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	589,2	639,0	659,9	629,3	36,3
<b>Coef.</b>	0,99251	0,99721	0,99902	0,9962	0,003

Para calcular a taxa de corrosão do sistema estático, empregou-se o método da extrapolação da reta de Tafel já descrito neste trabalho no Capítulo 3. Os coeficientes de Tafel foram obtidos através do tratamento das

curvas de polarização plotando-se o potencial  $E$  vs.  $\log|i|$ , e podem ser vistos nas Figuras 38, 39 e 40.

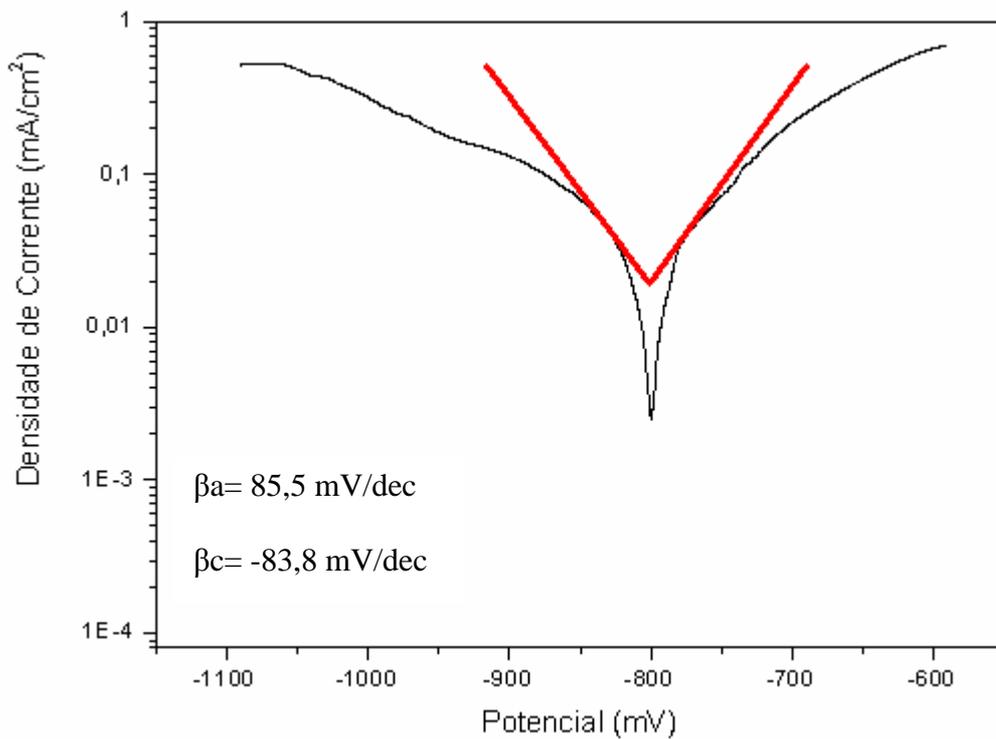


Figura 38 - Método da extrapolação da reta de Tafel. Solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com  $\text{CO}_2$ . Dados da medida 1 – sistema estático.

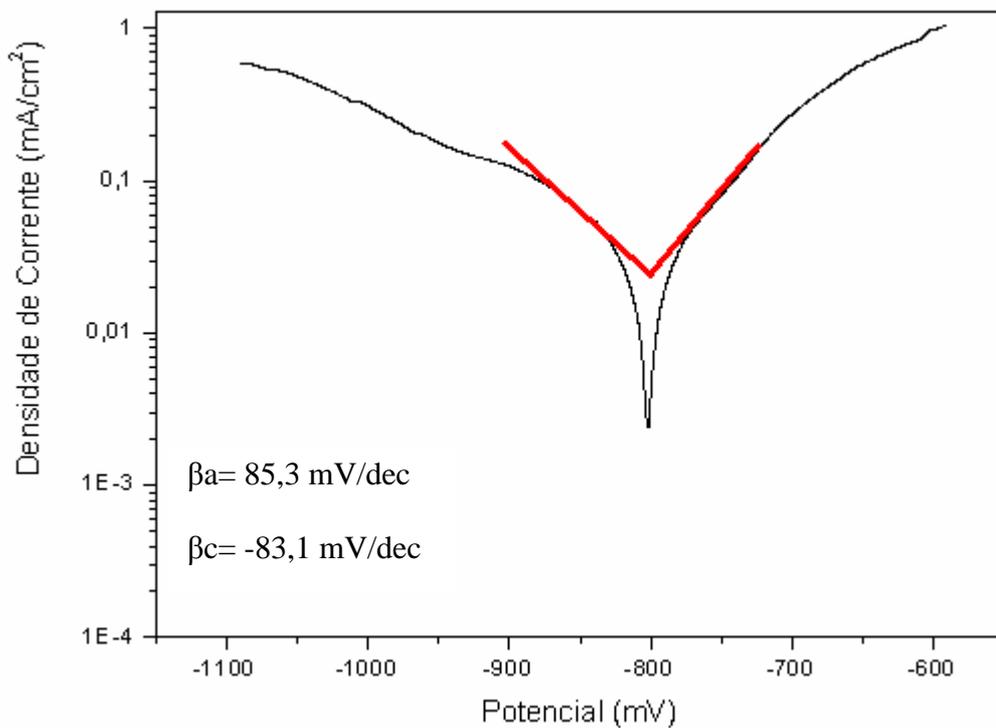


Figura 39 - Método da extrapolação da reta de Tafel. Solução de Bicarbonato de Sódio 0,5 mol/L saturada com  $\text{CO}_2$ . Dados da medida 2 – sistema estático.

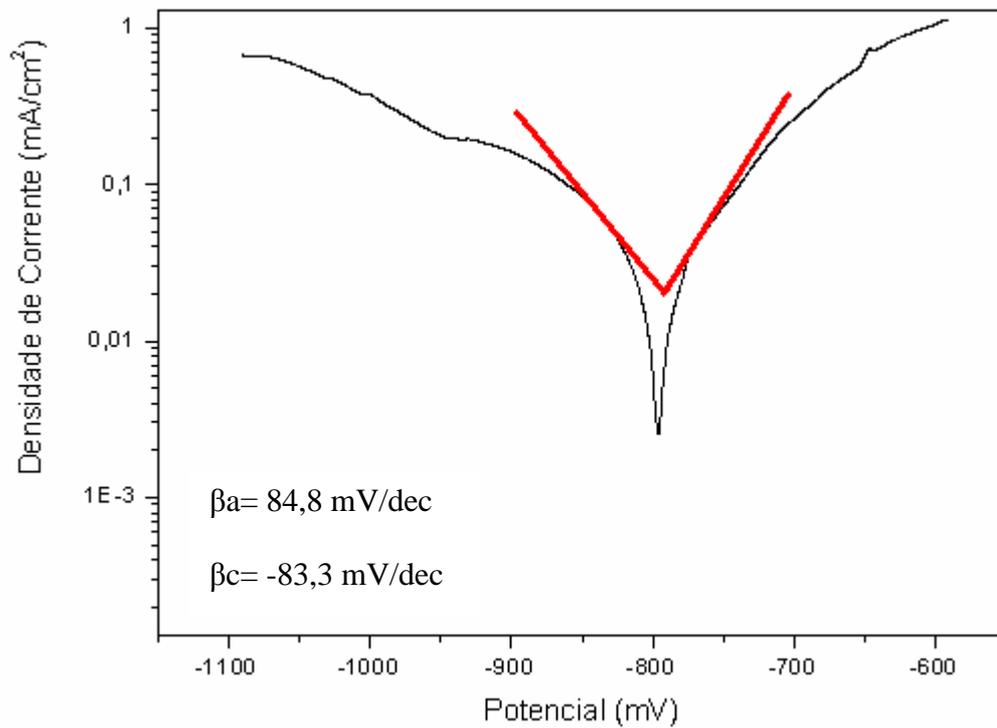


Figura 40 - Método da extrapolação da reta de Tafel. Solução de Bicarbonato de Sódio 0,5 mol/L saturada com CO<sub>2</sub>. Dados da medida 3 – sistema estático.

Na Tabela 6 podem ser visualizados resumidamente os valores obtidos a partir da extrapolação da reta de Tafel para um sistema estático. Os resultados serão discutidos de forma comparativa com o sistema submetido a fluxo.

Tabela 6 – Resumo das medidas eletroquímicas para as 3 medidas efetuadas com o sistema estático.

<b>Sistema Estático</b>					
	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>E (i=0) mV</b>	-801,3	-803,4	-800,7	-801,8	1,4
<b>Rp (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>)</b>	589,2	639,0	659,9	629,3	36,3
<b><math>\beta_a</math> (mV/dec.)</b>	85,5	85,3	84,8	85,2	0,3
<b><math>\beta_c</math> (mV/dec.)</b>	-83,8	-83,1	-83,3	-83,4	0,3
<b><math>I_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	31,1	28,5	27,6	29,0	1,8
<b>Coef.</b>	0,9979	0,9985	0,9998	0,99807	0,001
<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>	0,36405	0,3336	0,3231	0,3402	0,02

#### 7.2.2 - Aplicação das técnicas eletroquímicas clássicas – sistema com fluxo

Para os testes com o sistema submetido à condição de fluxo mantiveram-se os mesmos parâmetros empregados nos experimentos utilizando técnicas clássicas de eletroquímicas com sistema estático. O eletrodo de trabalho utilizado nesta etapa do estudo foi de aço-carbono 1020, foi aplicado sobre este eletrodo a mesma rotina de preparação. Mantiveram-se também as mesmas condições da célula e da solução de bicarbonato de sódio saturada com dióxido de carbono.

Foram empregadas três velocidades distintas nos experimentos com fluxo, são elas:

- 80 RPM que equivale a 4,91 mL/s – fluxo pouco intenso;
- 100 RPM que equivale a 6,17 mL/s – fluxo moderado;
- 120 RPM que equivale a 7,34 mL/s – fluxo intenso;

Foram realizadas as seguintes medidas eletroquímicas: potencial de circuito aberto - OCP, polarização e resistência à polarização linear – RPL, todas as

medidas foram realizadas em triplicada, em cada uma das três diferentes velocidades. Os ensaios foram realizados no aparelho Microquímica e tratados em um Software comercial, respeitaram-se os mesmos parâmetros das medidas eletroquímicas do sistema estático, para posterior comparação entre o sistema estático com o sistema fluxo.

São apresentados os resultados obtidos para o sistema com fluxo nas Tabelas 7, 8 e 9. As curvas de OCP, polarização com aplicação da extrapolação da reta de Tafel e resistência à polarização linear – RPL para as três velocidades distintas de fluxo estão compiladas nos resultados que seguem.

Tabela 7 - Resumo das medidas eletroquímicas para as 3 medidas efetuadas com o sistema com fluxo de 4,91 mL/s.

<b>FLUXO 80 RPM – 4,91 mL/s</b>					
	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>E (i=0) mV</b>	-827,4	-825,3	-847,4	-833,3	12,198
<b>Rp (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>)</b>	347,2	315,6	416,1	359,63	51,390
<b><math>\beta_a</math> (mV/dec.)</b>	87,5	85,3	86,4	86,4	1,1
<b><math>\beta_c</math> (mV/dec.)</b>	-85,6	- 83,5	-84,1	-84,4	1,081
<b><math>I_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	54,1	58,2	44,4	52,2	7,086
<b>Coef.</b>	0,99913	0,99972	0,99985	0,99956	-
<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>	0,6333	0,6804	0,5197	0,6111	0,0826

Tabela 8 - Resumo das medidas eletroquímicas para as 3 medidas efetuadas com o sistema com fluxo de 6,17 mL/s.

<b>FLUXO 100 RPM – 6,17 mL/s</b>					
	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>E (i=0) mV</b>	-873,3	-857,5	-855,8	-862,1	9,6
<b>Rp (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>)</b>	294,5	267,6	310,6	290,9	21,7
<b><math>\beta_a</math> (mV/dec.)</b>	87,9	87,3	87,1	87,4	0,4
<b><math>\beta_c</math> (mV/dec.)</b>	-84,1	-82,8	-83,3	-82,4	0,6
<b><math>I_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	63,3	68,9	59,5	63,9	4,7
<b>Coef.</b>	0,9998	0,9991	0,9989	0,9992	-
<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>	0,7410	0,8066	0,6965	0,7480	0,055

Tabela 9 - Resumo das medidas eletroquímicas para as 3 medidas efetuadas com o sistema com fluxo de 7,34 mL/s.

<b>FLUXO 120 RPM – 7,34 mL/s</b>					
	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>E (i=0) mV</b>	-862,2	-870,4	-873,7	-868,7	5,9
<b>Rp (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>)</b>	162,3	147,8	149,1	153,0	8,0
<b><math>\beta_a</math> (mV/dec.)</b>	85,3	84,7	85,8	85,2	0,5
<b><math>\beta_c</math> (mV/dec.)</b>	-82,9	-83,1	-83,7	-83,2	0,4
<b><math>I_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	69,5	82,1	75,3	75,6	6,3
<b>Coef.</b>	0,9997	0,9990	0,9989	0,9992	-
<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>	0,8136	0,9611	0,8815	0,8854	0,07

7.2.3 - Comparação entre os resultados obtidos com a aplicação das técnicas eletroquímicas clássicas para o sistema estático e para o sistema com fluxo

Na Tabela 10 e nas Figuras 41 e 42 são apresentados um comparativo dos coeficientes de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ),  $I_{corr}$ , resistência à polarização –  $R_p$  e taxa de corrosão entre o sistema estático e para os sistemas com fluxo. Resultados estes obtidos tanto pelo método da extrapolação da reta de Tafel e pelo método de resistência a polarização linear - RPL.

Tabela 10 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com e sem fluxo, avaliados pelo método da extrapolação da reta de Tafel.

<b>Fluxo</b>	<b><math>\beta_a</math> (mV/dec.)</b>	<b><math>\beta_c</math> (mV/dec.)</b>	<b><math>I_{corr}</math> (<math>\mu A/cm^2</math>)</b>	<b><math>R_p</math> (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>
<b>Estático</b>	85,2	-83,4	29,0	629,3	0,34
<b>4,91 mL/s</b>	86,4	-84,4	52,2	359,6	0,61
<b>6,17 mL/s</b>	87,4	-82,4	63,9	290,9	0,74
<b>7,34 mL/s</b>	85,2	-83,2	75,6	153,0	0,88

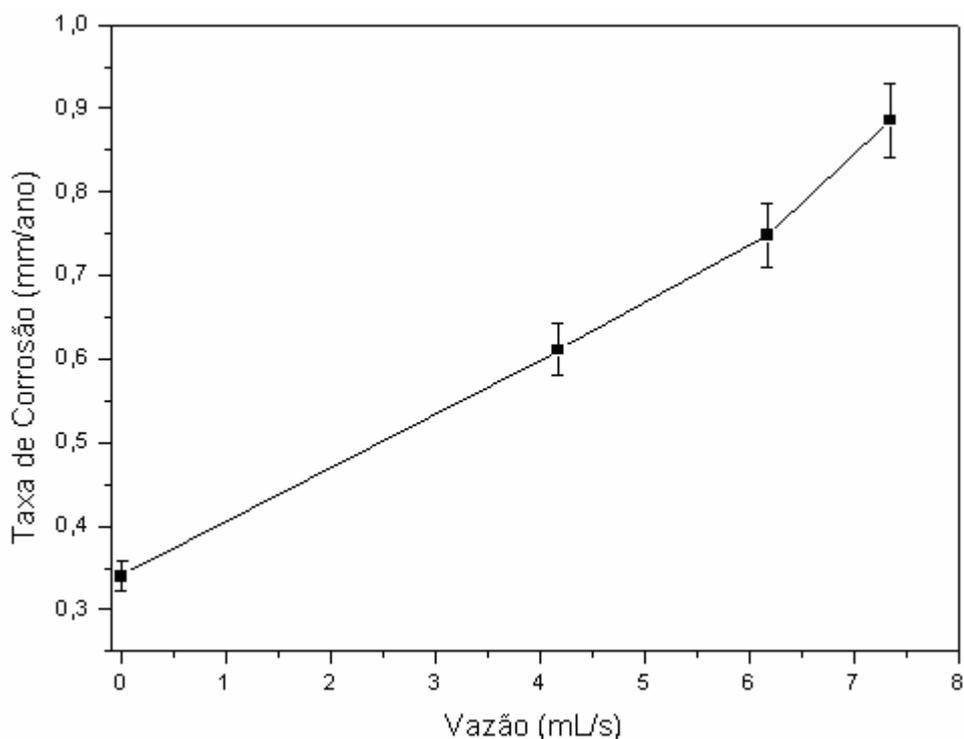


Figura 41 – Taxa de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de bicarbonato de sódio saturado com  $CO_2$ , comparação entre sistema estático e submetido a fluxo.

Observa-se claramente que existe uma tendência do aumento da taxa de corrosão com o incremento do fluxo. Considerando o mecanismo de dissolução – precipitação proposto por (NESIC, 2011), entende-se que para o sistema aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com  $\text{CO}_2$  ocorre à dissolução do ferro na forma de íons  $\text{Fe}^{2+}$  que reagem com os íons bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$ , precipitando o filme protetor de carbonato de ferro –  $\text{FeCO}_3$ . As características de proteção do filme de carbonato de ferro dependem tanto das características do aço carbono (microestrutura, tratamento térmico, elementos de liga) quanto das variáveis ambientais (pH da solução, temperatura, composição da solução e principalmente do fluxo do sistema).

Para o sistema estático o filme protetor de carbonato de ferro permanece precipitado sob o aço-carbono diminuindo a taxa inicial de corrosão do sistema, oferecendo barreira difusional para as espécies que promovem as reações de corrosão e ainda cobrindo a superfície do metal.

O aumento da corrosividade do sistema com o incremento do fluxo se deve possivelmente ao aumento da transferência de massa ocasionado pelo aumento da velocidade na superfície do metal. Quando maior a transferência de massa, maior é a homogeneização do meio e menor é a concentração de íons na interface metal/solução. Além disso, com o aumento da tensão de cisalhamento, provavelmente parte do filme de corrosão não permanece precipitado sobre a superfície metálica.

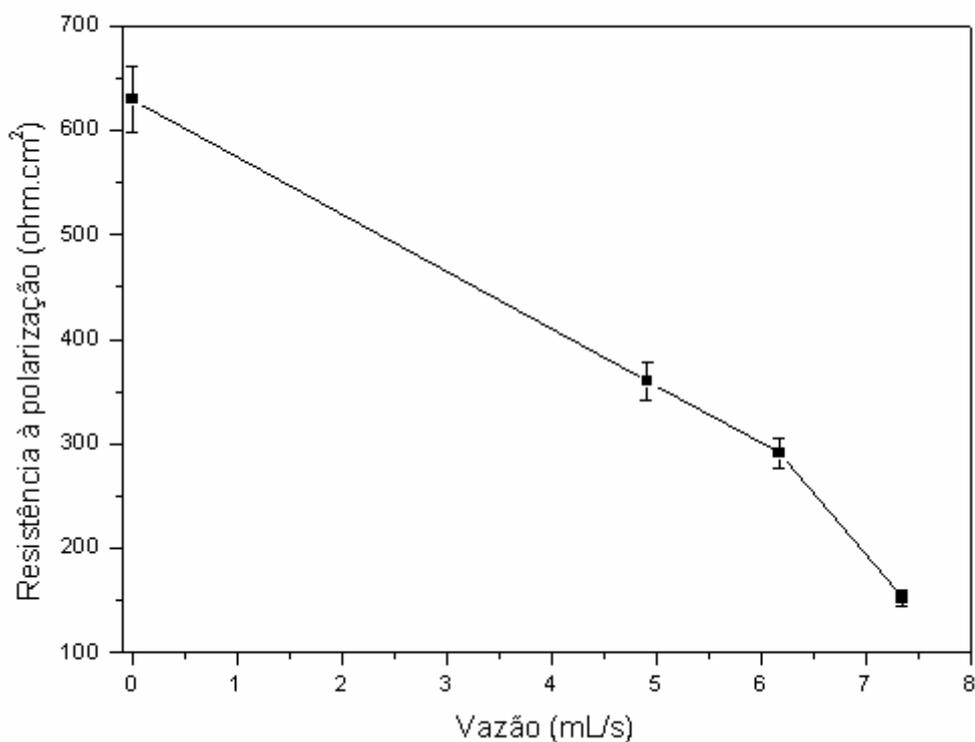


Figura 42 – Resistência à polarização –  $R_p$  do aço-carbono 1020 em meio de bicarbonato de sódio saturado com  $\text{CO}_2$ , comparação entre sistema estático e submetido a fluxo.

Na Figura 42 verifica-se que o incremento de fluxo causa uma redução no valor da resistência à polarização -  $R_p$ , que indica fortemente um aumento da corrosividade do meio. A resistência à polarização indica a resistência que o aço-carbono oferece quando é aplicado um potencial externo ao sistema. Assim, alto valor de  $R_p$  indica que o material não é suscetível à corrosão, enquanto um valor baixo indica um alto potencial de corrosão.

### 7.3 – APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RÚIDO ELETROQUÍMICO PARA O SISTEMA ESTÁTICO E PARA O SISTEMA COM FLUXO

Para os testes empregando a técnica de ruído eletroquímico, mantiveram-se os mesmos parâmetros empregados nos experimentos utilizando técnicas clássicas de eletroquímicas. O eletrodo de trabalho utilizado nesta etapa do estudo foi o mesmo eletrodo de aço carbono, já descrito

anteriormente. Foi aplicado sobre este eletrodo a mesma rotina de preparação, mantiveram-se também as mesmas condições da célula e da solução de bicarbonato de sódio. Mas desta vez supriu-se o eletrodo auxiliar (platina), e em seu lugar foi empregado um segundo eletrodo de trabalho, também constituído de aço carbono e com as mesmas características e dimensões.

Para a aquisição dos dados foi utilizada uma taxa de amostragem de 10 Hz com o tempo de monitoramento do potencial e da corrente de três horas. Foram realizadas medidas em triplicata para o sistema estático e em cada uma das três diferentes velocidades: 80 rpm que equivale a uma vazão de 4,91 mL/s, 100 rpm que equivale a uma vazão de 6,17 mL/s e 120 rpm que equivale a uma vazão de 7,34 mL/s.

Na Figura 43 e na Tabela 11 são apresentados os resultados obtidos com a aplicação da técnica de ruído eletroquímico para o sistema estático.

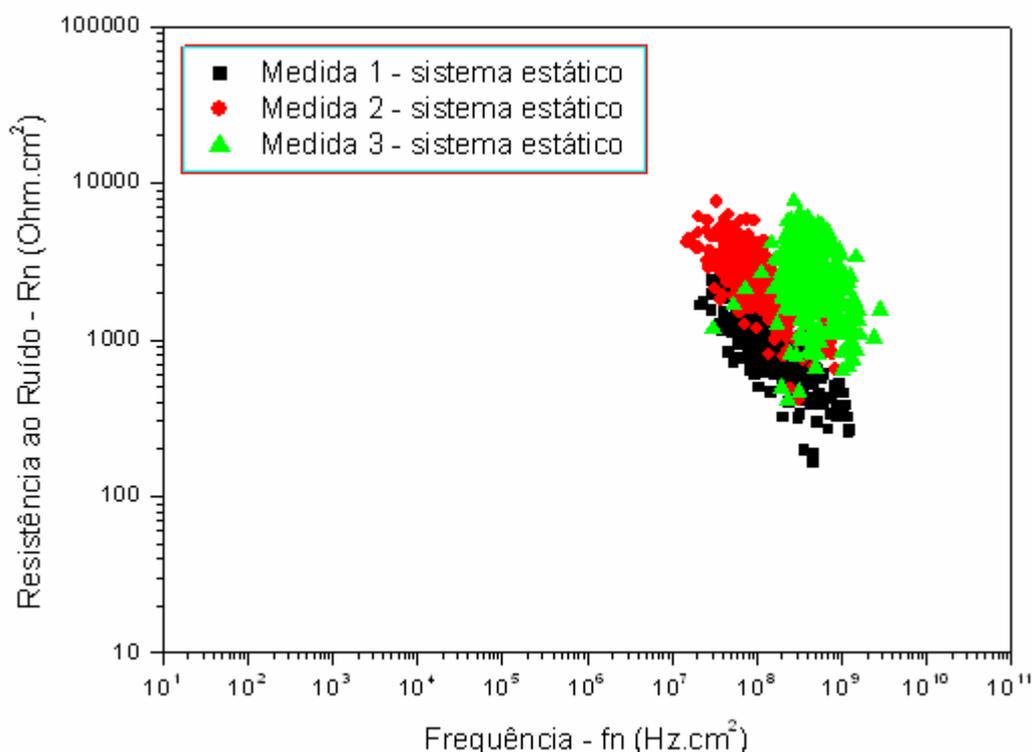


Figura 43 - Frequência *versus* Resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para o sistema com estático.

Na Figura 43 são apresentados os resultados obtidos com a aplicação da técnica de ruído eletroquímico onde é apresentada a Frequência de eventos

dada em (Hz.cm<sup>2</sup>), *versus* Resistência ao ruído – Rn (Ohm.cm<sup>2</sup>). Como a Resistência ao ruído - Rn é equivalente a resistência à polarização – Rp pode-se calcular uma taxa de corrosão para o sistema. Assim como, prever o cenário corrosivo que está ocorrendo durante os testes.

Para efetuar-se o cálculo da taxa de corrosão do sistema aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com CO<sub>2</sub>, empregou os coeficientes de Tafel anódico e catódico – β<sub>a</sub> e β<sub>c</sub> respectivamente da primeira etapa deste estudo – Aplicação das técnicas clássicas de eletroquímica. Calculou-se a corrente de corrosão - i<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>), utilizando-se da Equação 11 e o coeficiente de Stern – Geary obtido pela Equação 12, assim obteve-se a taxa de corrosão em (mm/ano) com a Equação 13. Na Tabela 11, são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 11 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema estático. Medidas realizadas em triplicata empregando a técnica de ruído eletroquímico.

<b>Sistema Estático</b>					
	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Rp (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	500,3	455,8	473,9	476,6	22,3
<b>β<sub>a</sub> (mV/dec.)</b>	85,5	85,3	84,8	85,2	0,3
<b>β<sub>c</sub> (mV/dec.)</b>	-83,8	-83,1	-83,3	-83,4	0,3
<b>i<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	36,7	40,0	38,5	38,4	1,6
<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>	0,4297	0,4682	0,4507	0,4495	0,01

Na Figura 44 e na Tabela 12 são apresentados os resultados obtidos com a aplicação da técnica de ruído eletroquímico para o sistema com fluxo de 4,91 mL/s.

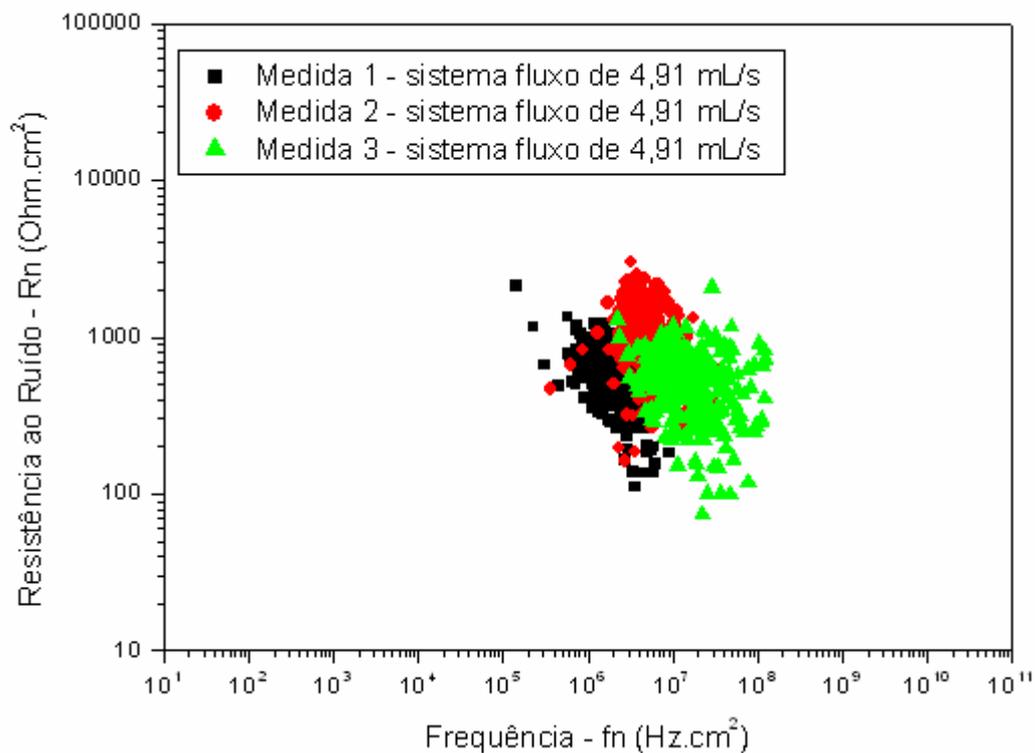


Figura 44 - Frequência *versus* Resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para o sistema com fluxo de 4,91 mL/s.

Tabela 12 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com fluxo de 4,91 mL/s. Medidas realizadas em triplicata empregando a técnica de ruído eletroquímico.

<b>Sistema com Fluxo – 4,91 mL/s</b>					
	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Rp (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>)</b>	416,4	437,9	421,8	425,3	11,1
<b><math>\beta_a</math> (mV/dec.)</b>	87,5	85,3	86,4	86,4	1,1
<b><math>\beta_c</math> (mV/dec.)</b>	- 85,6	- 83,5	- 84,1	- 84,4	1,0
<b><math>I_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	45,1	41,8	43,8	43,5	1,6
<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>	0,5279	0,4893	0,5127	0,5099	0,01

Na Figura 45 e na Tabela 13 são apresentados os resultados obtidos com a aplicação da técnica de ruído eletroquímico para o sistema com fluxo de 6,17 mL/s.

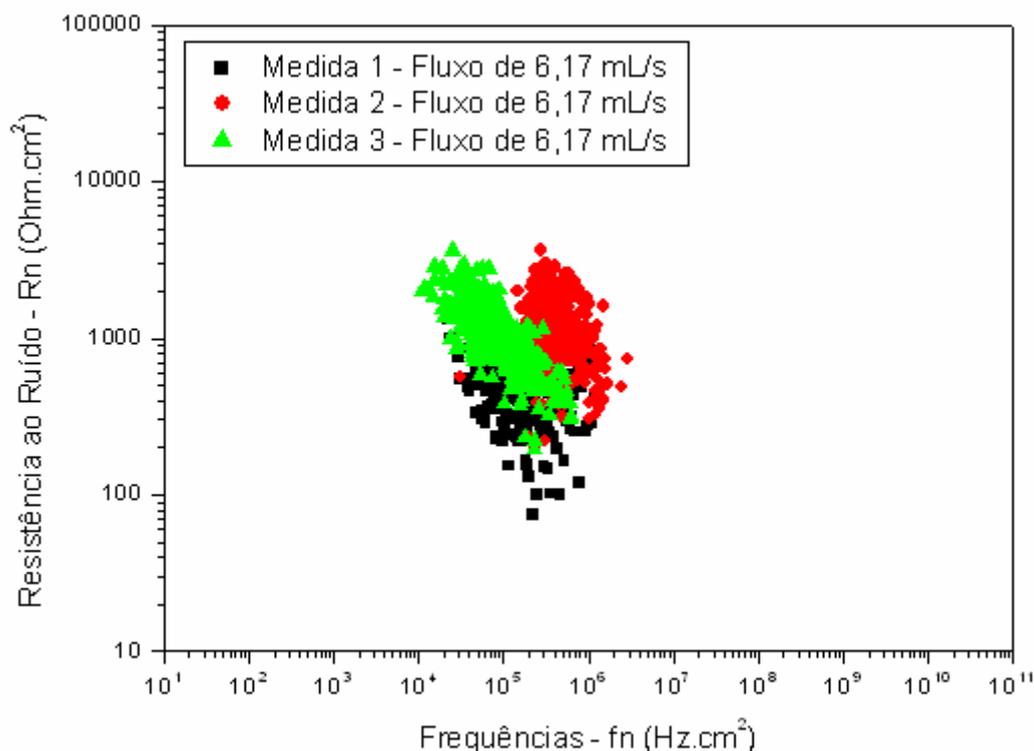


Figura 45 - Frequência *versus* Resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para o sistema com fluxo de 6,17 mL/s.

Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com fluxo de 6,17 mL/s. Medidas realizadas em triplicata empregando a técnica de ruído eletroquímico.

<b>Sistema com Fluxo – 6,17 mL/s</b>					
	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Rp (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	411,6	380,5	307,1	366,4	53,6
<b><math>\beta_a</math> (mV/dec.)</b>	87,9	87,3	87,1	87,4	0,4
<b><math>\beta_c</math> (mV/dec.)</b>	- 84,1	- 82,8	83,3	82,4	0,6
<b><math>I_{corr}</math> (<math>\mu A/cm^2</math>)</b>	45,2	48,4	60,1	51,2	7,8
<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>	0,5291	0,5666	0,7035	0,5997	0,09

Na Figura 46 e na Tabela 14 são apresentados os resultados obtidos com a aplicação da técnica de ruído eletroquímico para o sistema com fluxo de 7,34 mL/s.

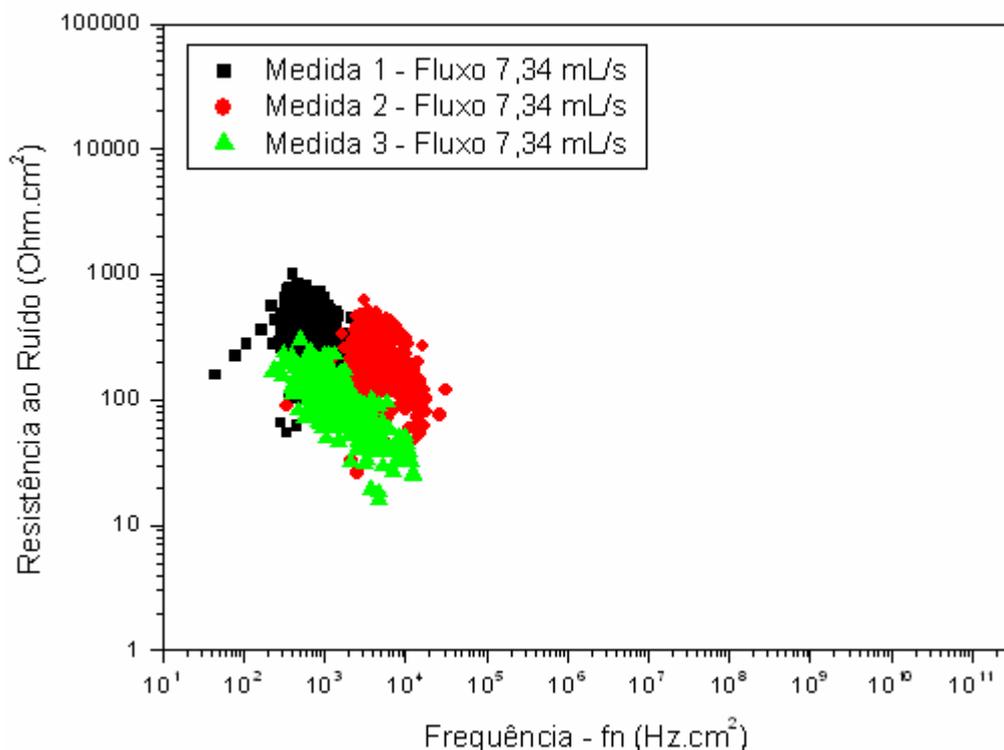


Figura 46 - Frequência *versus* Resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para o sistema com fluxo de 7,34 mL/s.

Tabela 14 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com fluxo de 7,34 mL/s. Medidas realizadas em triplicata empregando a técnica de ruído eletroquímico.

<b>Sistema com Fluxo – 7,34 mL/s</b>					
	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>R<sub>p</sub> (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	183,1	199,5	143,9	175,5	28,5
<b>β<sub>a</sub> (mV/dec.)</b>	85,3	84,7	85,8	85,2	0,5
<b>β<sub>c</sub> (mV/dec.)</b>	-82,9	-83,1	-83,7	-83,2	0,4
<b>I<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	99,6	91,2	127,7	106,0	19,1
<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>	1,166	1,067	1,494	1,243	0,22

Na Figura 47 são apresentados de forma compilada os resultados obtidos com a aplicação da técnica de ruído eletroquímico para o sistema estático e sistema em fluxo 4,91 mL/s, 6,34 mL/s e 7,34 mL/s.

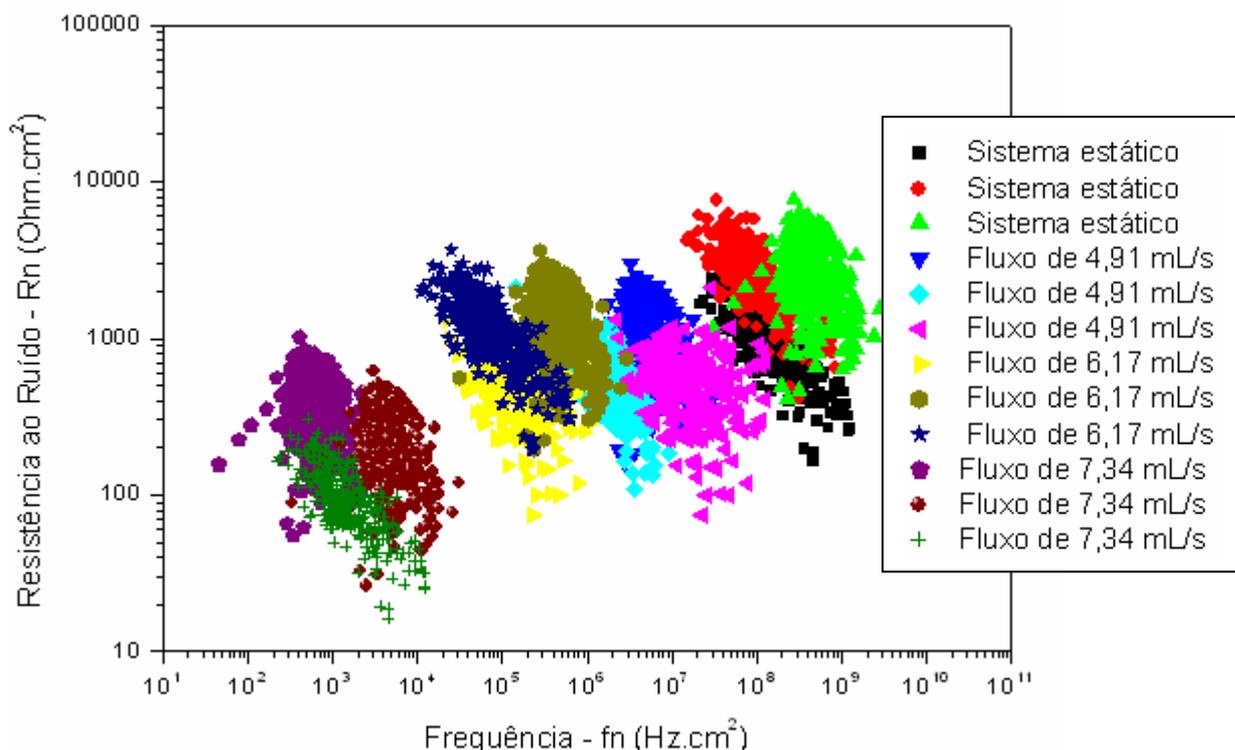


Figura 47 - Frequência *versus* Resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para os sistemas: estático e com fluxo de 4,91 mL/s, 6,17 mL/s e 7,34 mL/s.

Na corrosão do aço-carbono em meios de bicarbonato de sódio saturado com CO<sub>2</sub> o mecanismo predominante é o mecanismo de dissolução - precipitação. Onde o ferro sofre uma dissolução formando íons Fe<sup>2+</sup>, os íons de ferro em solução reagem com os íons bicarbonato - HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> precipitando um filme protetor de carbonato de ferro - FeCO<sub>3</sub> com a presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) segundo o mecanismo proposto por NESIC, 2001 – Figura 27. O filme protetor depositado sob o aço-carbono possui propriedades passivantes, ou seja, diminuem a taxa inicial de corrosão do sistema. Na Figura 47 nas medidas com o sistema estático pode-se visualizar que a frequência de eventos se apresenta de forma concentrada numa mesma região de Resistência ao ruído. Isso significa que no sistema estático o filme protetor está oferecendo barreira difusional para as espécies que promovem as reações de corrosão, como cada reação é um evento, a frequência de eventos não

apresenta dispersão acentuada, ao contrário permanece concentrada em uma mesma região de resistência ao ruído.

Para o sistema estático pode-se dizer que está ocorrendo um processo corrosivo generalizado, pois se tem alto valor de frequência de eventos –  $f_n$ . A quantidade de eventos está relacionada à área envolvida no processo, e quanto maior o valor da frequência de eventos espera-se que uma maior área do eletrodo esteja sofrendo o processo corrosivo.

Na corrosão generalizada não ocorre um equilíbrio temporal entre os eletrodos. Os frequentes picos de ruído eletroquímico obtidos durante o processo de corrosão generalizada são gerados pelas contínuas trocas entre os sítios microanódicos e microcatódicos. Portanto, um sistema que sofre corrosão generalizada possui uma frequência de eventos elevada.

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

Quando o sistema é induzido a uma condição de fluxo possivelmente ocorra à quebra do filme protetor, expondo áreas anódicas e possibilitando processos corrosivos localizados. Na figura 48 verifica-se que ao passar do fluxo de 6,17 mL/s para uma condição de fluxo de 7,34 mL/s provavelmente ocorreu uma mudança no cenário corrosivo. Na condição inicial com o sistema estático até a condição de fluxo de 6,17 mL/s o processo corrosivo dominante é a corrosão generalizada, o filme protetor depositado sob o aço-carbono diminuí a taxa inicial de corrosão do sistema. Entretanto quando a fluxo se torna mais intenso em 7,34 mL/s a corrosão passa a ser localizada. Segundo o trabalho de IKEDA *et al.*, (apud KERMANI e MORSHED, 2003) atribuíram à iniciação do ataque localizado às reações competitivas de formação de filme entre o carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ) e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A co-deposição dos dois compostos poderia iniciar a corrosão em camadas pelo distúrbio na formação do filme protetor. Eles concluíram que a iniciação do mecanismo está fortemente relacionada com a formação de um filme de  $\text{FeCO}_3$  pouco protetor ou com a destruição localizada do filme protetor.

Na Figura 47 quando ocorre incremento do fluxo observa-se que a frequência de eventos diminuí, ou seja, para os sistemas com fluxo, pode-se dizer que, quanto maior o fluxo menor quantidade de eventos e menor é a área envolvida no processo corrosivo. Este é um resultado já esperado: como a frequência de eventos é um parâmetro inversamente proporcional ao desvio padrão, e, à medida que o fluxo aumenta, a corrosão e o desvio padrão aumentam também, as curvas deslocaram-se para a esquerda sugerindo corrosão localizada.

A influência do transporte de massa no mecanismo de dissolução - precipitação na formação do filme protetivo de carbonato de ferro sobre o aço é evidenciado na variação da resistência com a vazão. A menor resistência obtida na aplicação da técnica de ruído eletroquímico pode estar relacionada ao fato do sistema aço/bicarbonato de sódio não estar atingindo sua condição de estabilidade pela consolidação de um filme contínuo e passivante de carbonato de ferro.

Ainda com o incremento do fluxo observa-se na Figura 47 que no fluxo de 7,34 mL/s a Resistência ao ruído diminuiu em relação as demais condições. Assumindo-se que a Resistência ao ruído -  $R_n$  é equivalente a Resistência à polarização -  $R_p$ , e sabendo-se que  $R_p$  representa a resistência do sistema ao um determinado processo corrosivo. Pode-se dizer que quanto menor a resistência ao ruído maior será a taxa de corrosão do sistema.

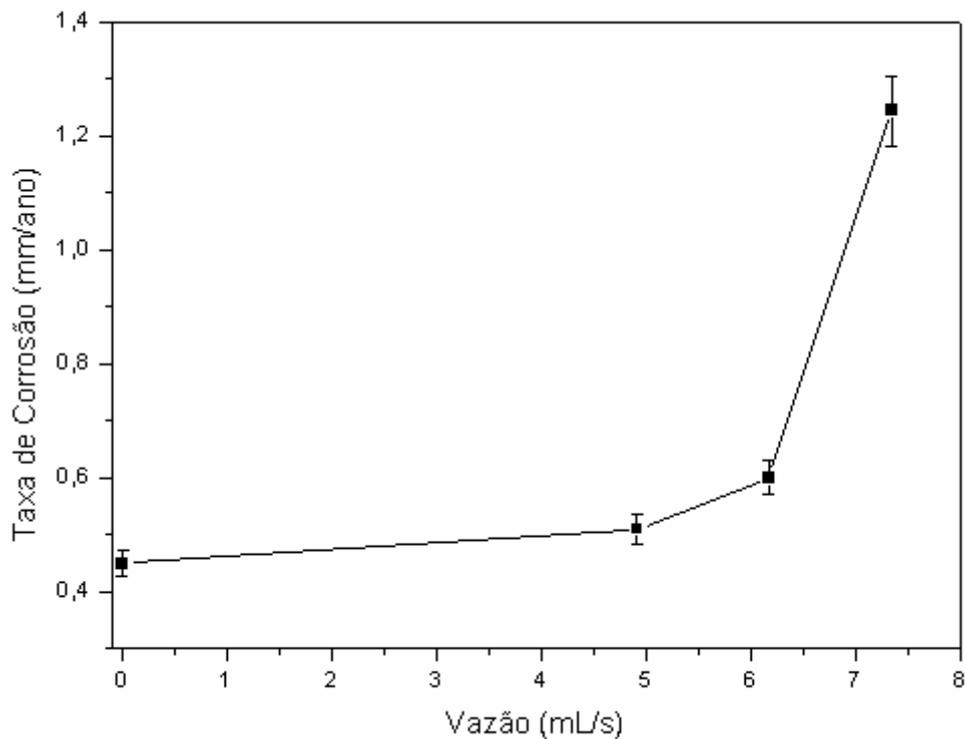


Figura 48 – Taxa de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de bicarbonato de sódio saturado com CO<sub>2</sub>, comparação entre sistema estático e submetido a fluxo usando a técnica de ruído eletroquímico.

Pela observação da Figura 48 evidencia-se que a corrosão localizada é induzida pelo fluxo DUGSTAD (apud KERMANI e MORSHED, 2003) verificou a relação entre a quantidade de íons Fe<sup>2+</sup> no meio e a iniciação do ataque tipo mesa. 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. As condições de fluxo podem impedir a re-formação de uma camada protetora no metal exposto. Este comportamento é característico de um filme formado por matriz de carbeto selado superficialmente por carbonato de ferro, o qual não é resistente ao fluxo (KERMANI e MORSHED, 2003).

#### 7.4 – COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS PELA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL COM A TÉCNICA DE RÚIDO ELETROQUÍMICO

Na Tabela 15 a na Figura 49 são apresentados um comparativo entre os resultados obtidos pela extrapolação da reta de Tafel com os resultados obtidos pela aplicação da técnica de ruído eletroquímico.

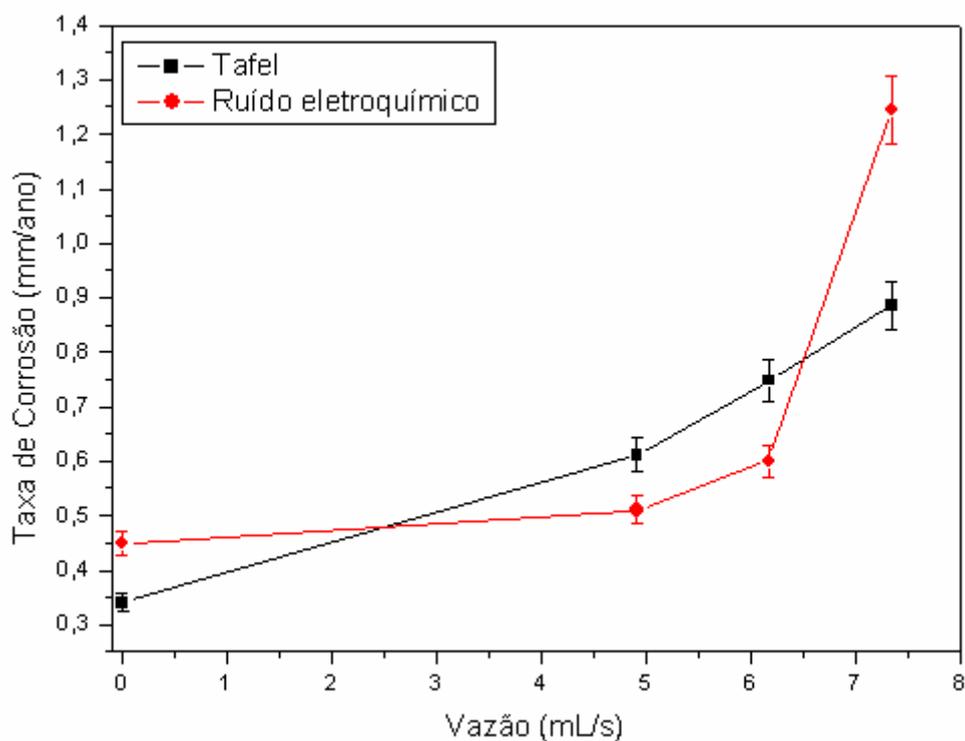


Figura 49 - Comparativo entre os resultados de taxa de corrosão (sistema estático e com fluxo) obtidos pela extrapolação da reta de Tafel com os resultados obtidos pela aplicação da técnica de ruído eletroquímico para o aço-carbono 1020 em meios de bicarbonato de sódio e  $\text{CO}_2$ .

Tabela 15 - Resumo dos resultados obtidos para os sistemas estáticos e com fluxo. Medidas realizadas pelo método de Tafel e empregando a técnica de ruído eletroquímico.

Parâmetro	Método de Tafel + RPL		Método do ruído eletroquímico	
	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Taxa de Corrosão (mm/ano)
Sistema Estático	629,3	0,34	476,6	0,44
Fluxo de 4,91 mL/s	359,6	0,61	425,3	0,50
Fluxo de 6,17 mL/s	290,9	0,74	366,4	0,59
Fluxo de 7,34 mL/s	153,0	0,88	175,5	1,24

A taxa de corrosão obtida pela técnica de ruído eletroquímico em comparação com a taxa de corrosão obtida pelo método da extrapolação da reta de Tafel, é superior principalmente na condição de fluxo mais intenso 7,34 mL/s. Isso já era esperado uma vez a técnica de ruído eletroquímico é bastante sensível para processos localizados.

O método da extrapolação da reta de Tafel sugere uma corrosão forçada de modo a ser obter o máximo de corrosão possível para o sistema em estudo. Já a técnica de ruído eletroquímico mensura oscilações espontâneas de potencial e corrente. Mesmo sendo técnicas diferentes os resultados obtidos por ambas as técnicas apresentam a mesma tendência que é o aumento da corrosividade do sistema com o incremento do fluxo.

A partir desses dados obtidos tanto por Tafel quanto pela técnica de ruído eletroquímico verifica-se que o mecanismo dominante na corrosão do aço-carbono é o de dissolução – precipitação, e que o filme protetor formado não é constituído somente por carbonato de ferro. Com o incremento do fluxo ao sistema iniciam-se reações competitivas entre o filme de carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ) e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), promovendo a destruição localizada do filme protetor. As condições de fluxo impedem a re-precipitação de uma camada protetora no metal exposto, este comportamento evidencia que o filme formado possui uma matriz de carbeto ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) selado superficialmente por carbonato de ferro, o qual não é resistente ao fluxo intenso (KERMANI e MORSHED, 2003).

## 7.5 – MEDIDA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO AO LONGO DAS SEMANAS – SISTEMA EESTÁTICO

Para verificar-se o comportamento do aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono em períodos prolongados de tempo e empregando a técnica de ruído eletroquímico, foi produzida uma célula de condicionamento para os eletrodos de trabalho que foi apresentada na Figura 19.

Para os testes empregando a técnica de ruído eletroquímico com o sistema estático e monitorado ao longo de algumas semanas, foram mantidos os mesmos parâmetros já empregados nos experimentos utilizando técnicas clássicas de eletroquímicas e nos testes anteriores empregando ruído eletroquímico.

Os eletrodos foram colocados em uma célula de condicionamento Figura 19 e preencheu-se a célula de condicionamento com uma solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L que foi saturada com CO<sub>2</sub> por 45 minutos. Os eletrodos permaneceram em repouso na célula de condicionamento. Foi realizada a primeira aquisição de dados após 3 horas de repouso. Retornaram-se os eletrodos de trabalho na célula de condicionamento com solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L que foi novamente saturada com CO<sub>2</sub> por 45 minutos, para manter uma atmosfera rica em gás carbônico e isenta de oxigênio. Também se fez o borbulhamento com CO<sub>2</sub> antes da realização dos experimentos, para não ocorrer interferência devido ao oxigênio. Repetiu-se a aquisição de dados com 12 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas e 4 semanas de repouso. A solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L foi saturada com CO<sub>2</sub> por 45 minutos todos os dias ao longo do experimento. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 50.

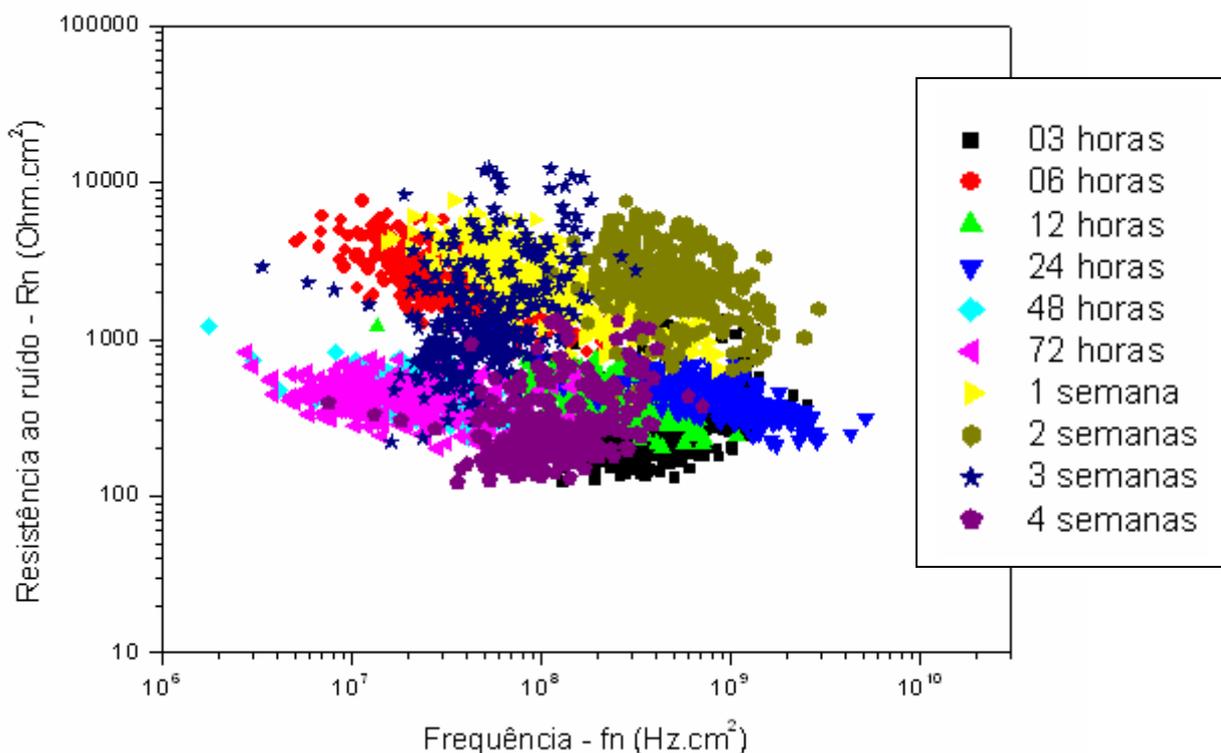


Figura 50 – Acompanhamento da Resistência ao ruído versus frequência de eventos ao longo de 4 semanas.

Na Figura 50 observa-se que a frequência de eventos se apresenta de forma localizada praticamente numa mesma região de resistência ao ruído. Assim, pode-se dizer que o sistema sofre uma corrosão generalizada. E isso se mantém ao longo de todas as semanas de acompanhamento do sistema em estudo. Pode-se afirmar que para ocorrer mudanças no processo corrosivo, necessita-se que ocorram alterações em alguma das variáveis do sistema, como por exemplo, o incremento de fluxo.

## 7.6 – ANÁLISE DA PERDA DA MASSA DE FERRO PARA A SOLUÇÃO APLICANDO POLAROGRAFIA

Até a presente etapa deste estudo, obtiveram-se taxas de corrosão por técnicas clássicas de eletroquímica como Tafel e Resistência à polarização linear – RPL. E por técnicas mais recentes, ainda em fase de consolidação, que é a técnica de ruído eletroquímico. Todas estas técnicas fornecem taxas teóricas de corrosão do sistema. Com o objetivo de confrontar os resultados teórico e experimental das taxas de corrosão já obtidas em etapas anteriores, determinou a perda de massa de ferro do sistema por análise polarográfica.

Ao longo da aquisição de dados com a técnica de ruído eletroquímico (acompanhamento ao longo das semanas), coletaram-se amostras de 5 mL da solução de bicarbonato de sódio saturado com CO<sub>2</sub>, que preenchia a célula de acondicionamento e que continha os eletrodos de trabalho Figura 19. Foram realizadas coletas de amostras da primeira à quarta semana e analisadas por polarografia. Com isso pode-se determinar a perda da massa de ferro dos eletrodos de trabalho para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L ao longo do monitorado das quatro semanas. Os resultados são apresentados nas Figuras 51, 52, 53, 54 e 55.

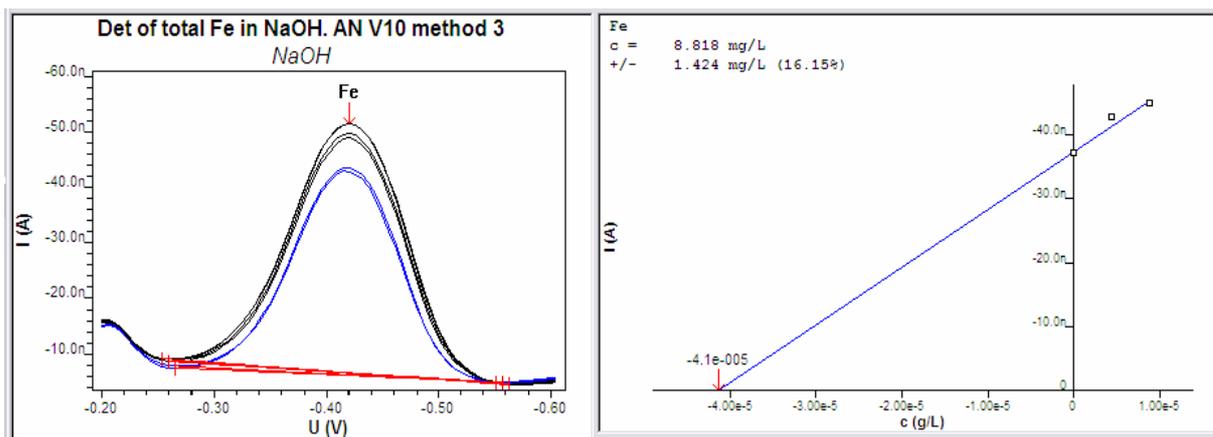


Figura 51 – Curva da perda da massa de Ferro (mg/L) para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com dióxido de carbono. Primeira semana monitorada.

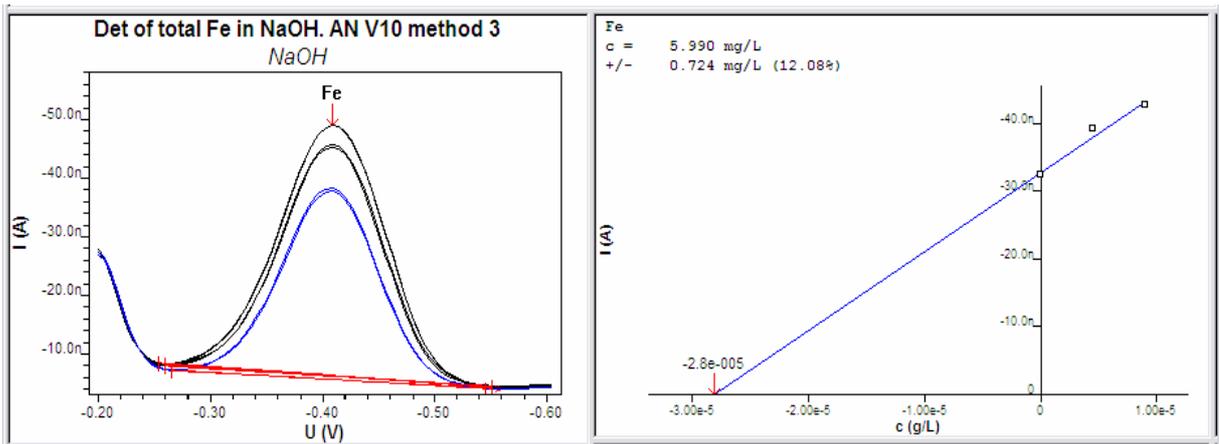


Figura 52 – Curva da perda da massa de Ferro (mg/L) para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com dióxido de carbono. Segunda semana monitorada.

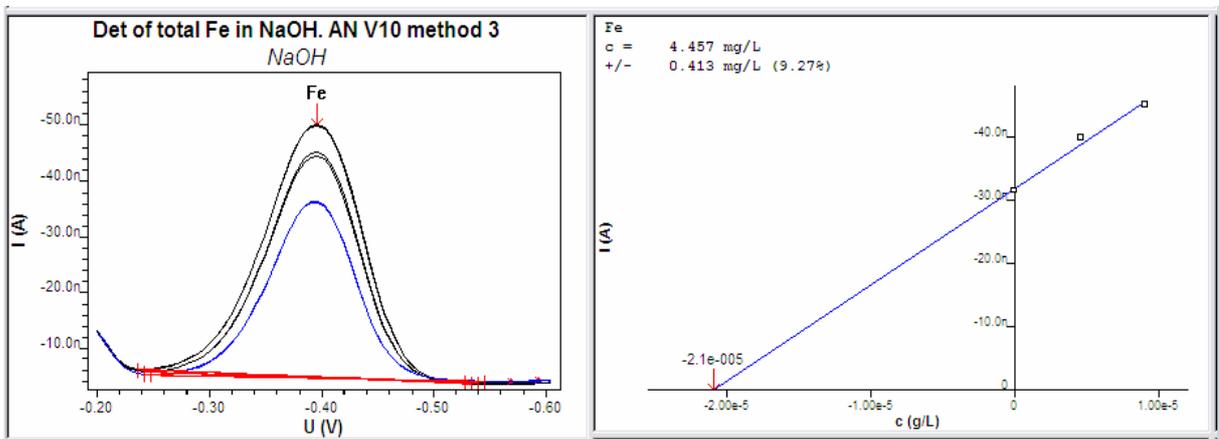


Figura 53 – Curva da perda da massa de Ferro (mg/L) para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com dióxido de carbono. Terceira semana monitorada.

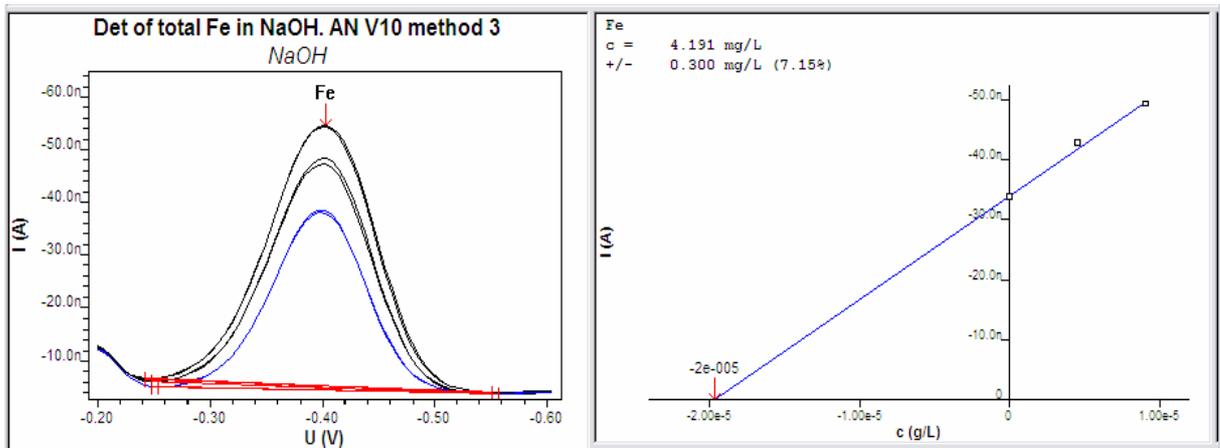


Figura 54 – Curva da perda da massa de Ferro (mg/L) para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com dióxido de carbono. Quarta semana monitorada.

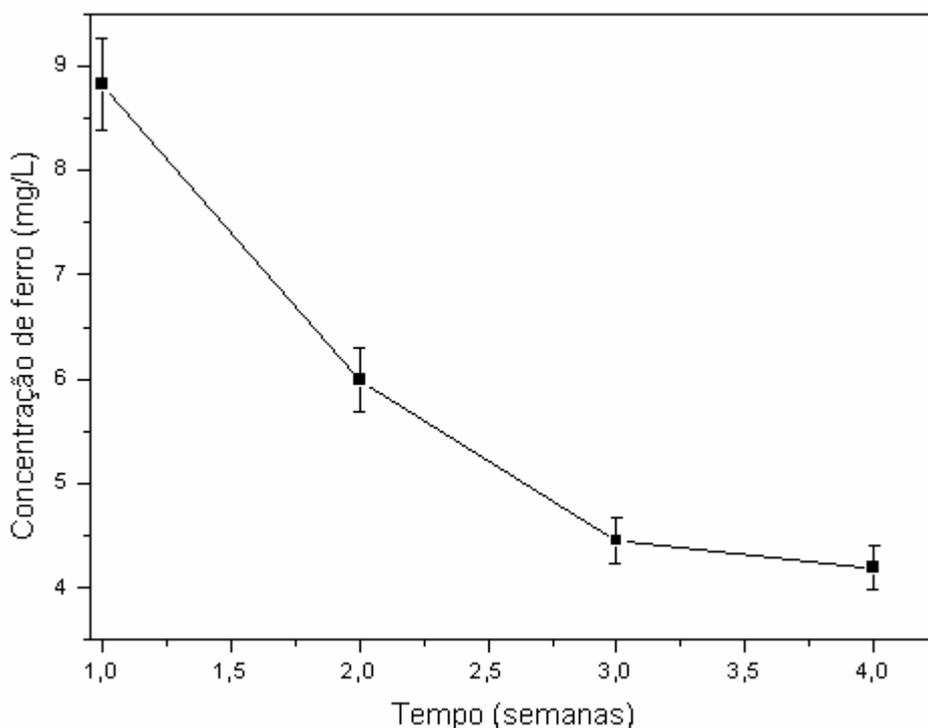


Figura 55 - Curva da perda da massa de Ferro (mg/L) para a solução de bicarbonato de sódio 0,5 mol/L saturada com dióxido de carbono. Quatro semanas monitoradas.

Através da taxa de perda de massa de ferro para a solução de bicarbonato de sódio saturado com  $\text{CO}_2$ , pode-se comprovar o mecanismo de dissolução - precipitação do aço-carbono. Ao analisar a Figura 55 verifica-se que na primeira semana de acompanhamento a concentração de ferro em solução foi de 8,818 mg/L, isso significa que no início do processo corrosivo ocorreu à dissolução do ferro presente no aço-carbono, formando os íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

A partir da segunda semana de acompanhamento ocorre à diminuição da concentração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , isso se deve ao fato de que os íons de ferro reagem com os íons bicarbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), precipitando um filme de carbonato de ferro sob o aço-carbono.

O filme formado de carbonato de ferro nas condições do sistema de estudo com pH em torno de 7 e temperatura ambiente se dissolve e re-precipita atingindo o equilíbrio  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)} \leftrightarrow \text{FeCO}_3$ .

Foi determinada a taxa de perda da massa de ferro somente com o sistema estático, pois não existem equipamentos disponíveis no laboratório capazes de produzir uma condição de fluxo contínuo por semanas. Assim sendo pode-se estabelecer uma comparação somente entre os resultados obtidos para sistema estático. Na Tabela 16 são apresentados os resultados de forma comparativa.

Tabela 16 – Comparativo das taxas de corrosão (mm/ano) calculadas por Tafel, ruído eletroquímico e análise polarográfica.

Parâmetro	Taxa de Corrosão (mm/ano) por Tafel	Taxa de Corrosão (mm/ano) por RE	Análise polarográfica (mm/ano)
Sistema Estático	0,34	0,44	0,19

A taxa de corrosão por perda de massa de ferro pode ser calculada pela Equação 14, e quando comparada às demais taxas de corrosão obtidas por Tafel e pela técnica de ruído eletroquímico esta se apresenta inferior. Isso deve ao fato de que na análise polarográfica foi determinado somente os íons ferro dissolvidos em solução, não foram determinados os íons ferro precipitados na forma de carbonato de ferro –  $\text{FeCO}_3$ . Para isso seria necessário conhecer a espessura do filme formado e isso não foi determinado, pois a técnica polarográfica foi aplicada somente para comprovar o mecanismo de dissolução – precipitação.

## **CAPÍTULO 8**

### **CONCLUSÃO**

**“A imaginação é mais importante que o conhecimento. Conhecimento auxilia por fora, mas só o amor socorre por dentro. Conhecimento vem, mas a sabedoria tarda”.**

**Albert Einstein**

## 8 - CONCLUSÃO

O sistema experimental utilizado permitiu a avaliação da influência da condição de fluxo no mecanismo de formação e crescimento de filmes num sistema controlado por dissolução - precipitação.

Pode-se aplicar a técnica do ruído eletroquímico na corrosão causada em aço carbono devido ao meio de bicarbonato de sódio e CO<sub>2</sub>, onde se verificou que a técnica é eficiente para determinação da taxa de corrosão e para a predição do cenário corrosivo, para sistemas estáticos e submetidos a fluxo. Os resultados obtidos pela aplicação da técnica do ruído eletroquímico foram avaliados a partir da fundamentação teórica de modelos de dissolução – precipitação.

A técnica de ruído eletroquímico mostrou-se sensível na determinação de diferentes modos de corrosão – generalizada e localizada.

A caracterização morfológica do filme de carbonato de ferro formado confirmar o processo de formação do filme protetor, que se correlacionam com os resultados teórico experimental de taxa de corrosão com a perda da massa de ferro do sistema obtida por polarografia, e que consolidou a mecanismo de corrosão do aço-carbono como o de dissolução – precipitação.

## **CAPÍTULO 9**

# **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

**“Não há fatos eternos, como não há verdades absolutas”.**

**Friedrich Nietzsche**

## 9 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar a técnica de ruído eletroquímico para a solução contendo íons cloreto de forma a permitir a avaliação do efeito dos processos localizados de corrosão nas curvas de taxa de corrosão.
- Variar o fluxo de eletrólito para se avaliar o deslocamento do processo corrosivo para região de menores frequências de evento, mantendo-se a mesma resistência de ruído.
- Estudo da camada limite hidrodinâmica do eletrólito formado em condições de fluxo.
- Estudo do mecanismo de formação do produto de corrosão do aço carbono, em função do comportamento hidrodinâmico do fluido.
- Avaliação do comportamento do aço carbono frente à corrosão por CO<sub>2</sub> e sua correlação com as condições de fluxo do fluido na superfície do aço carbono.

## **CAPÍTULO 10**

### **REFERÊNCIAS**

**“Minha fé é no desconhecido,  
em tudo que não podemos compreender por meio da razão.  
Creio que o que está acima do nosso entendimento  
é apenas um fato em outras dimensões  
e que no reino do desconhecido há uma infinita reserva de poder”**

***Charles Chaplin***

## 10 – REFERÊNCIAS

ABALLE, A.; BAUTISTA, A.; BERTOCCI, U.; HUET, F. The Measurement of the Noise Resistance for Corrosion Applications. **Corrosion**, v.57, n.1, p. 35-42, 2001.

ALEIXO, L.M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas - São Paulo, 2009.

AL-MAZEEDI, H. A. A.; COTTIS, R. A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. **Electrochimica Acta**, n.49, p. 2787-2793, 2004.

ALTOÉ, P. A. **Gerenciamento da Corrosão em Dutos: Corrosão Interna em Dutos de Óleo, Gás e Derivados**, Apostila, 1998.

AMAYA, J.M.S.; COTTIS, R.A.; BOTANA, F.J. Shot Noise and Statistical Parameters for the Estimation of Corrosion Mechanisms. **Corrosion Science**, n.47, p. 3280-3299, 2005.

ALVES, V. A, BRETT, C. M. A, MONTENOR, M.F. Caracterização por XPS de filmes passivos formados sobre aços de baixa liga em meio de bicarbonato. **Revista Química Nova**, v.28, n.2, p.204-210, 2005.

ASM. HANDBOOK, Vol 13 A, ASM international p. 210 – 213, 2003.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. Singapore: John Wiley & Sons, 1980.

BRESCIANI. E. F. **Seleção de Materiais Metálicos**. Campinas, Editora da UNICAMP. 1991.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.

BULLARD, S.J.; COVINO, B.S.; RUSSEL, J.H.; HOLCOMB, G.R.; CRAMER, S.D.; MOROZ, M.Z. **Electrochemical Noise Sensors for Detection of Localized and General Corrosion of Natural Gas Transmission Pipelines**. Albany Research Center: Final Report for the Period July 2001-October 2002. Prepared for the United States Department of Energy, National Energy Laboratory. 2002.

COTTA, R.; COTTIS, R.A. Methods for the Visualization of Electrochemical Noise Data. **Corrosion**, Conference and Expo, n. 7363, 2007. 206

COTTIS, R. A. An Evaluation of Electrochemical Noise for the Estimation of Corrosion Rate and Type. **Corrosion**, NACEexpo 2008, n.6432, 2006.

COTTIS, R. A.; TURGOOSE, S.; NEWMAN, R. **Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise**. USA NACE internacional, 1999.

COTTIS, R. A.; TURGOOSE, S.; SYRETT, B. C. **Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise**. NACE, Houston – TX, 2000.

COTTIS, R.A. Interpretation of Electrochemical Noise Data. **Corrosion**, v.57, n.3, p.265-285, 2001.

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.

DAS, G.S, KHANNA, A.S, **Corrosion Behaviour of Pipeline Steel in CO<sub>2</sub> Environment**. Vol. 57, No.3. Julho 2004, p. 277-281.

DOMINGUES, H. C. N. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço-carbono em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica do ruído eletroquímico.** Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação em Engenharia Mecânica com área de concentração em Manufatura. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

DUGSTAD, Mechanism of Protective Film Formation During CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel, **Corrosion**, 1998, paper No. 31.

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

FÓFANO, S.; JAMBO, H. C. M. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle.** Petrobras. Editora: Ciência Moderna, 2007.

GENTIL, V. **Corrosão**, 6ed, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 2011.

GOMES, A. C.T. **Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em meio com NaHCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, 2005.

HARUNA, T.; MORIKAWA, Y.; FUJIMOTO, S.; SHIBATA, T. Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in bicarbonate solution. **Corrosion Science**, n.45, p. 2093-2104, 2003.

HASSAN, S., MISHRA, B., OLSON, D.L., SALAMA, M.M. Effect of Microstructure on Corrosion Steels in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide, **NACE International Corrosion** – Julho 1998.

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.

HUET, F.; BAUTISTA, A. ; BERTOCCI, U. Listening to corrosion. **The Electrochemical Society Interface**, p. 40-43, 2001.

HIGGINS, Raymond A. **Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia**. São Paulo: Dofel, 1982.

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.

LEGAT, A. Influence of Electrochemical Movement on Measured Electrochemical Noise. **Corrosion**, v.56, n.11, p.1086-1092, 2000.

LYONS, William C. Standard handbook of petroleum & natural gas engineering ISBN 0-88415-643-5, Gulf professional Publishing, 1996.

LINTER, B. R.; BURSTEIN, G. T. Reactions of Pipeline Steels in Carbon Dioxide Solutions. **Corrosion Science**, n.41, p. 117-139, 1999.

LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state of art appraisal. **Materials and Design**, n. 24, p. 561-575, 2003.

PANOSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo. Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, 1<sup>a</sup> Ed. São Paulo – SP,1996.

MAREK, M.I. **Fundamentals of Corrosion: Introduction**, ASM Handbook, 4<sup>a</sup> 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. Fe<sub>3</sub>C Influence on the Corrosion Rate of Mild Steel in Aqueous CO<sub>2</sub> Systems under Turbulent Flow Conditions, **Corrosion Science**, n. 44, p. 1223-1246, 2002.

MORAES, F. D., et al. Characterization of CO<sub>2</sub> Corrosion Product Environmental Conditions, **Corrosion 2000 - NACE**, paper n<sup>o</sup> 30, 2000.

MUNÓZ, J. GENESCA, R. DURAN, J. MENDOZA, Mechanism of FeCO<sub>3</sub> Formation on API x70 Pipeline Steel in Brine Solutions containing CO<sub>2</sub>, **Corrosion**, paper No. 05297, 2005.

NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. **Corrosion Science**, v.49, p. 4308–4338, 2007.

NESIC, S.; LEE, J. L. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-Part 3: Film Growth Model. **Corrosion Science**, v.59, n.7, p. 616-628, 2003.

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., et al. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solution, **Corrosion**, v. 52, n. 4, p.280-294, 1996.

NORDSVEEN, M.; NĚSIC, S.; STANGELAND, A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films - Part 1: Theory and Verification. **Corrosion Science**, v.59, n.5, p. 443-456, 2003.

RAJAPPA, S., ZHAG, R., GOPALM, M. Modeling the Effects through the iron Carbonate Layer in the Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel. **Corrosion**, 1998 paper No. 26.

RIOS, E., C. **Estudo da corrosão do aço AISI 1020 em meio de petróleo**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos: UFSCar, 2012.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. Corrosão: Novas Soluções para o Problema, p. 31, julho, 1966.

REVISTA PETROBRAS. Pré-Sal: A Riqueza Brasileira. Rio de Janeiro: Edição Especial, n.147, 2009.

ROBIM, A.L.M. **Apostila de Degradação e Proteção de Materiais**. EEL-USP. São Paulo. 2007.

SILVA, A.G.S. **Estudo do comportamento eletroquímico do Nióbio sob carregamento e descarregamento de hidrogênio**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia e ciências dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2005.

SILVA, L.M. HERNANDEZ, J. GENESCA, J. DURAN, R. MENDOZA, J. Effect of flow on the Corrosion Mechanism of Different API Pipeline Steels Grades in NaCl Solutions Containing CO<sub>2</sub>, **Corrosion**, Paper No. 05297, 2005.

SONG, F.M., KIRK D. W., GRAYDON J. W., CORMACK, D.E. Prediction for CO<sub>2</sub> Corrosion of Active Steel Under Precipitate, **Corrosion**, 2004 paper No. 04382.

SMULKO, J. M.; DAROWICKI, K.; ZIELINSKI, A. On Electrochemical Noise Analysis for Monitoring of Uniform Corrosion Rate. **IEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v.56, n.5, p. 2018-2022, 2007.

TAN, Y-J. Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarisation Resistance. **The Journal of Corrosion Science and Engineering**. P. 20-23, 1999.

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

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

TULLMIN, M. KLASSEN, R.D., ROBERGE P. R. Electrochemical noise analysis for corrosivity assessment. **Corrosion**, n.281, 2000.

VIDEM, K.; KOREN, A. M. Corrosion, Passivity and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$ , e  $\text{Cl}^-$ , **Corrosion**, v. 49, n. 9, p. 746-754, 1993.

ZEEMAN, A. [www.infosolda.com.br/artigos/metso108.pdf](http://www.infosolda.com.br/artigos/metso108.pdf).

WAARD, C., *et al.* Predictive Model for  $\text{CO}_2$  Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines, **Corrosion**, v. 47, n. 18, p. 976-985, 1991.

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

WANG, H. Applications of Electrochemical Noise Techniques in Multiphase Flow. **Corrosion**, n.5368, 2005.

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.