

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**LILIAN RAQUEL MORETTO FERREIRA**

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO POR FLUXO DO AÇO AISI 1020 EM SOLUÇÃO DE  
NaHCO<sub>3</sub> SATURADA DE CO<sub>2</sub>**

**CURITIBA**

**2012**

**LILIAN RAQUEL MORETTO FERREIRA**

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO POR FLUXO DO AÇO AISI 1020 EM SOLUÇÃO DE  
NaHCO<sub>3</sub> SATURADA COM CO<sub>2</sub>**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

**CURITIBA**

**2012**

---

F383a

Ferreira, Lílian Raquel Moretto

Avaliação da corrosão por fluxo do aço AISI 1020 em solução de NaHCO<sub>3</sub> saturada com CO<sub>2</sub>/ Lílian Raquel Moretto Ferreira. – Curitiba, 2012.  
109 f. : il. color. ; 30 cm.

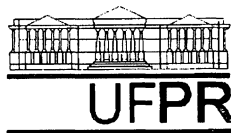
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte .  
Bibliografia: p. 105-109

1. Ciência dos materiais. 2. Aço-carbono - Corrosão. 3. Dióxido de carbono. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD: 620.11223

---

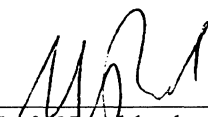


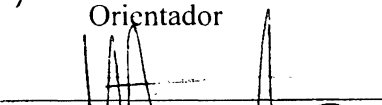
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais  
Setor de Tecnologia

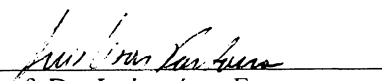
### RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

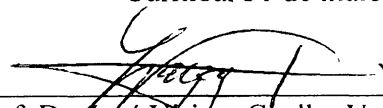
Aos 31 dias do mês de maio de 2012, na Sala de Defesas do PG-Mec - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a quadragésima nona defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia de Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), José Viriato Coelho Vargas (UFPR), Ramon S. C. Paredes (UFPR), Luiz César Fontana (UDESC), César Vítório Franco (UFSC), Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **LILIAN RAQUEL MORETTO FERREIRA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“AVALIAÇÃO DA CORROSÃO POR FLUXO DO AÇO AISI 1020 EM SOLUÇÃO de NaHCO<sub>3</sub> SATURADA COM CO<sub>2</sub>.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, 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, 31 de maio de 2012.

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Haroldo de Araújo Ponte  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ramon S. C. Paredes  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luiz César Fontana  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. César Vítório Franco  
Examinador

*“Seu trabalho vai ocupar uma grande parte da sua vida, e a única maneira de estar verdadeiramente satisfeito é fazendo aquilo que você acredita ser um ótimo trabalho. E a única maneira de fazer um ótimo trabalho é fazendo o que você ama fazer.”*

*Steve Jobs*

*Ao meu esposo Clélia Marcos.*

*À minha filha Amanda.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, luz e força, sempre presente.

A Nossa Senhora de Fátima, minha grande intercessora.

Ao professor Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pela oportunidade de trabalhar sob a sua orientação, pelo apoio, pela sua tranquilidade e confiança que tornaram possível a concretização deste ideal.

Aos meus amores: Clélio Marcos Ferreira e Amanda Moretto Ferreira, pelo carinho, paciência e compreensão nos momentos de ausência.

Às pesquisadoras: Maria José Jerônimo Ponte, Nice Kaminare, Luciana Schmidlin Sanches, Ana Carolina Tedeschi Gomes e Hellen Cristiane Nunes Rodrigues, pelas boas discussões e por acreditarem em mim.

Aos meus pais: Leonildo Luiz Moretto e Rosemari Stakonski Moretto, pelas lições de vida, pelo apoio e por permitirem que eu fosse à busca dos meus sonhos.

Aos membros e idealizadores do Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão da UFPR, pela prontidão e excelente infra-estrutura disponibilizada.

Aos meus colegas de trabalho da SOCIESC: Eliane Mafra, Palova Santos Balzer, Roberta Tomazi Pires Hinz, Modesto Hurtado Ferrer, Alexandre Werner Arins, Dani Prestini, Marcos Antonio Rebello, Olívia Ortiz, Alexander Bitencourt, Dianclen do Rosário Irala, Carlos Emílio Borsa e Elza Cristina Giostri, pela constante compreensão e incentivo.

Aos meus alunos, que foram a minha *energia de ativação* durante todo o trabalho.

A todos estes minha eterna gratidão.

## RESUMO

A corrosão por  $\text{CO}_2$  é a forma predominante de corrosão encontrada na produção de combustíveis fósseis e está presente tanto na composição das jazidas de petróleo e gás natural, quanto nos processos tecnológicos de extração e refino. Os aços carbono e de baixa liga são os mais utilizados na confecção de equipamentos e tubulações, principalmente por satisfazerem os requisitos mecânicos, estruturais e de fabricação, além de serem mais viáveis financeiramente. Entretanto, estes materiais possuem baixa *performance* em relação à corrosão generalizada e por  $\text{CO}_2$ . Este trabalho tem como principal objetivo utilizar um eletrodo cilíndrico rotativo (ECR) nas técnicas eletroquímicas comumente empregadas para a avaliação da corrosão por fluxo do aço carbono em duas condições diferenciadas de acabamento superficial. Esta avaliação foi realizada, utilizando-se como meio corrosivo uma solução de  $\text{NaHCO}_3$  0,5 M saturada com  $\text{CO}_2$ . Os eletrodos de trabalho tinham formato cilíndrico e foram confeccionados em aço carbono AISI 1020. Os resultados obtidos revelaram que a formação e a passivação da camada de carbonato de ferro, é influenciada pela presença do fluxo e da rugosidade superficial do aço. A taxa de corrosão do aço atingiu valores elevados e em seguida apresentou ligeira redução com o aumento da velocidade do fluxo para a superfície mais lisa. Para a superfície com rugosidade aumentada, o fluxo provocou um aumento na taxa de corrosão com tendência a um patamar, exibindo valores maiores do que os obtidos para a superfície mais lisa, somente a partir de uma velocidade de rotação em torno de 700 rpm. Como conclusão, observou-se que o eletrodo cilíndrico rotativo é uma importante ferramenta no estudo da corrosão em presença de fluxo e que o mecanismo de corrosão sob fluxo num meio contendo  $\text{CO}_2$  envolve basicamente a formação da camada de  $\text{FeCO}_3$  de acordo com a interação permitida pela estrutura da camada limite hidrodinâmica estabelecida.

**Palavras-chave:** Corrosão por fluxo;  $\text{CO}_2$ ; Aço-carbono.

## ABSTRACT

The carbon dioxide corrosion ( $\text{CO}_2$ ) is the predominant form of corrosion found in the production of fossil fuels and is present both in the composition of petroleum and natural gas, as in technological processes of extraction and refining. Carbon steels and low alloy are the most used in equipment and pipes, mainly because they satisfy the requirements of mechanical, structural and manufacturing, in addition to being more financially viable. However, these materials have poor performance with respect to general corrosion and carbon dioxide corrosion. This work has as main objective to use a rotating cylinder electrode (ECR) in electrochemical techniques commonly used to assess the corrosion of carbon steel flow in two different conditions of surface finish. This evaluation was performed, using as solution with deionized water e 0.5 M  $\text{NaHCO}_3$  saturated with  $\text{CO}_2$ . The working electrodes were cylindrical and were made of carbon steel AISI 1020. The results showed that formation and passivation layer of iron carbonate is influenced by the presence of flow and surface roughness of steel. The rate of corrosion of steel reached high values and then showed a slight decrease with increasing flow rate for the smoothest surface. For increased surface roughness, the flow caused an increase in rate of corrosion with a tendency to a threshold, displaying higher values than those obtained for the smoothest surface, only from a rotation rate about 700 rpm. In conclusion, it was observed that the rotating cylinder electrode is an important tool in the study of corrosion in the presence of flow and that the corrosion mechanism in a medium containing  $\text{CO}_2$  flow basically involves the formation of the layer  $\text{FeCO}_3$  according permitted by the interaction hydrodynamic boundary layer structure established.

**Keywords:** Corrosion flow; carbon dioxide; carbon steel.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: EXTRAÇÃO DE ÓLEO NA CAMADA PRÉ-SAL.....	3
FIGURA 2: FORMA DA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> NA PAREDE INTERNA DE UMA TUBULAÇÃO. ....	9
FIGURA 3: VOLTAMOGRAMAS QUE ILUSTRAM AS DUAS REAÇÕES CATÓDICAS NA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> . NESIC <i>et al.</i> (2003).....	12
FIGURA 4: 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> . MISHRA <i>et al.</i> (1997).....	13
FIGURA 5: (A) IMAGEM DA SEÇÃO DE CORTE, (B) VISTA DO TOPO DE UMA AMOSTRA DE AÇO CONTENDO UMA CAMADA DE CARBONATO DE FERRO E (C) DETALHE DA REGIÃO DA CAMADA PROTETORA CONTENDO MAGNETITA. (NESIC, 2007).....	14
FIGURA 6: AVALIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM SOLUÇÃO ESTÁTICA DE NaCl3% SATURADA COM CO <sub>2</sub> NUM PH 5,5, 25°C E COM RUGOSIDADE AUMENTADA. (ASMA <i>et al.</i> , 2011).....	18
FIGURA 7: AVALIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM SOLUÇÃO DE NaCl3% SATURADA COM CO <sub>2</sub> NUM PH 5,5, 25°C E 1000 RPM COM RUGOSIDADE AUMENTADA. (ASMA <i>et al</i> 2011).....	19
FIGURA 8: RELAÇÃO ENTRE TENSÃO DE CISALHAMENTO E TAXA DE CORROSÃO DO AÇO AISI 1020 NUM MEIO CONTENDO CO <sub>2</sub> . (ASMA <i>et al.</i> , 2011)....	21
FIGURA 9: PRESSÃO LAMINAR DE UM FLUIDO ENTRE DUAS PLACAS. ATRITO ENTRE O FLUIDO E A SUPERFÍCIE MÓVEL CAUSA A TORSÃO DO FLUIDO. A FORÇA NECESSÁRIA PARA ESSA AÇÃO É A MEDIDA DA VISCOSIDADE DO FLUIDO. ....	22
FIGURA 10: CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA O AÇO AISI 1020, EVIDENCIANDO O EFEITO DO FLUXO. (GOMES, 2005).....	24
FIGURA 11: ESQUEMA DO PERFIL DE VELOCIDADES SOBRE UMA PLACA PLANA EM REPOUSO.....	25
FIGURA 12: CAMADA LIMITE SOBRE UMA PLACA PLANA, EM DIFERENTES REGIMES DE FLUXO. FONTE: WELTY, 2008.....	26
FIGURA 13: MECANISMO DE FORMAÇÃO DA CAMADA PASSIVA NO AÇO AISI 304 EM ELETRÓLITO ESTÁTICO DE NaCl 3,5% (A) E PARA ELETRÓLITO EM MOVIMENTO (B) (LOPEZ, 2007).....	28
FIGURA 14: ELETRODO CILÍNDRICO ROTATIVO .....	30

FIGURA 15: TAXA DE ROTAÇÃO DO CILINDRO COMO FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE OPERAÇÃO DE UM DUTO TÍPICO, PARA OS SEGUINTE DIÂMETROS: (___) 5CM, (---) 10 CM, (-.-.-) 50CM E (-.-.-.-)100CM. (SILVERMAN, 2008).....	32
FIGURA 16: PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS PARA O ECR.....	32
FIGURA 17: VARIAÇÃO COM O TEMPO DO POTENCIAL DE CORROSÃO DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 304 EM SOLUÇÃO 5% $\text{HNO}_3$ . CURVA 1: CORPO DE PROVA LIXADO E EXPOSTO À ATMOSFERA POR 1,5H; CURVA 2: IDEM, POR 170H; CURVA 3: CORPO DE PROVA PASSIVADO E EXPOSTO À ATMOSFERA POR 170 HORAS. (WOLYNEC, 2003).....	36
FIGURA 18: CURVA DE POLARIZAÇÃO (B) OBTIDA NUM POTENCIOSTATO PARA UM CASO DE CORROSÃO SIMPLES (A) (WOLYNEC, 2003) .....	38
FIGURA 19: PLOTE DE TAFEL PARA UM PROCESSO ANÓDICO (BARD, 2001) .....	40
FIGURA 20: CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA E CATÓDICA NUM DIAGRAMA MONOLOGARÍTMO (WOLYNEC,2003) .....	41
FIGURA 21: ESQUEMA SIMPLIFICADO DO MICROSCÓPIO CONFOCAL COM VARREDURA LASER.....	50
FIGURA 22: O MICROSCÓPIO CONFOCAL COM VARREDURA LASER <i>LEXT 3D – ois 4000</i> . .....	50
FIGURA 23: ELETRODOS DE TRABALHO (AMOSTRAS) .....	51
FIGURA 24: PERFIL DE RUGOSIDADE EVIDENCIANDO O PARÂMETRO $R_a$ .....	52
FIGURA 25: (A) PHMETRO E (B) OXÍMETRO.....	53
FIGURA 26: MONITORAMENTO DOS SEGUINTE PARÂMETROS PARA DEAREAÇÃO DA SOLUÇÃO: (a) CONCENTRAÇÃO DE $\text{O}_2$ DISSOLVIDO E (b) PH (GOMES, 2005). .....	54
FIGURA 27: CÉLULA ELETROQUÍMICA .....	55
FIGURA 28: SISTEMA MONTADO.....	56
FIGURA 29: SISTEMA REALIZANDO A AQUISIÇÃO DE DADOS ELETROQUÍMICOS .....	57
FIGURA 30: (A) SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA e (B) DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE $\text{NaHCO}_3$ SATURADA DE $\text{CO}_2$ . TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO 400 RPM, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	59

FIGURA 31: (a) IMAGEM 3D DA SUPERFÍCIE E (b) PERFIL DE RUGOSIDADE OBTIDO PARA A AMOSTRA PADRÃO. ....	62
FIGURA 32: DADOS EXIBIDOS PELO MICROSCÓPIO CONFOCAL PARA A AMOSTRA PADRÃO. ....	63
FIGURA 33: (A) IMAGEM 3D DA SUPERFÍCIE E (B) PERFIL DE RUGOSIDADE PARA A AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA (JATEADA). ....	64
FIGURA 34: DADOS EXIBIDOS PELO MICROSCÓPIO CONFOCAL PARA A AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA. ....	65
FIGURA 35: (a) TOPOGRAFIA BIDIMENSIONAL E (b) TOPOGRAFIA TRIDIMENSIONAL DAS AMOSTRAS COM RUGOSIDADE AUMENTADA. ....	66
FIGURA 36: (a) SISTEMA MONTADO E (b) CILINDRO E CORPO FIXO UTILIZADOS NESTE TRABALHO. ....	68
FIGURA 37: VARIAÇÃO DA VELOCIDADE TANGENCIAL DO CILINDRO EM FUNÇÃO DA SUA TAXA DE ROTAÇÃO. ....	70
FIGURA 38: VARIAÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO DO FLUIDO EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE ACABAMENTO SUPERFICIAL. ....	73
FIGURA 39: CURVA DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO $\text{NaHCO}_3$ SATURADA COM $\text{CO}_2$ COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA 0,1 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	74
FIGURA 40: CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO $\text{NaHCO}_3$ SATURADA COM $\text{CO}_2$ , COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	75
FIGURA 41: CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE $\text{NaHCO}_3$ SEM $\text{CO}_2$ . COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	76
FIGURA 42: COMPARATIVO ENTRE O POTENCIAL DE CORROSÃO PARA O AÇO AISI 1020 COM A SUPERFÍCIE PADRÃO E JATEADA NUMA SOLUÇÃO $\text{NaHCO}_3$ SATURADA COM $\text{CO}_2$ , COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	77
FIGURA 43: CURVA DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA NUMA SOLUÇÃO $\text{NaHCO}_3$ SATURADA COM $\text{CO}_2$ , COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA 0,1 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	78

FIGURA 44: CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA NUMA SOLUÇÃO $\text{NaHCO}_3$ SATURADA COM $\text{CO}_2$ COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	79
FIGURA 45: SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO $\text{NaHCO}_3$ SATURADA COM $\text{CO}_2$ , COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. EVIDENCIANDO O EFEITO DA RUGOSIDADE AUMENTADA E A CORREÇÃO DO FATOR DE ÁREA EM RELAÇÃO À AMOSTRA PADRÃO. ....	80
FIGURA 46: SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE $\text{NaHCO}_3$ , COM TAXA DE ROTAÇÃO 400 RPM, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. EVIDENCIANDO O EFEITO DO $\text{CO}_2$ . ....	81
FIGURA 47: SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE $\text{NaHCO}_3$ EM MEIO SATURADO DE $\text{CO}_2$ , COM VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. EVIDENCIANDO O EFEITO DA ROTAÇÃO ( FLUXO DO ELETRÓLITO). ....	82
FIGURA 48: CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO $\text{NaHCO}_3$ SATURADA COM $\text{CO}_2$ , SUBMETIDO A DIFERENTES TAXAS DE ROTAÇÃO: 0, 400, 800 E 1200RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	83
FIGURA 49: SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE $\text{NaHCO}_3$ SATURADA COM $\text{CO}_2$ , SUBMETIDO A DIFERENTES TAXAS DE ROTAÇÃO: 0, 400, 800 E 1200RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,1 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	84
FIGURA 50: RPL PARA A AMOSTRA PADRÃO NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 400 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	85
FIGURA 51: RPL PARA A AMOSTRA PADRÃO NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 800 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	85
FIGURA 52: RPL PARA A AMOSTRA PADRÃO NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 1200 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	86

FIGURA 53: VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO DE AÇO AISI 1020 CARACTERIZADO COMO PADRÃO.....	87
FIGURA 54: VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO DO FLUIDO PARA A AMOSTRA PADRÃO DE AÇO AISI 1020. ....	88
FIGURA 55: VARIAÇÃO DO PARÂMETRO $R_p$ EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO PADRÃO DE AÇO AISI 1020. ....	89
FIGURA 56: RPL PARA AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 400 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	90
FIGURA 57: RPL PARA AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 800 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	91
FIGURA 58: RPL PARA AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 1200 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. ....	91
FIGURA 59: VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO DE AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA. ....	92
FIGURA 60: VARIAÇÃO DO PARÂMETRO $R_p$ EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO DE AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA.....	93
FIGURA 61: VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO PARA A AMOSTRA DE AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO. ....	93
FIGURA 62: COMPARATIVO PARA A VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO DO ELETRODO DE AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE $\text{NaHCO}_3$ SATURADA COM $\text{CO}_2$ COM AS SEGUINTE CONDIÇÕES DE ACABAMENTO SUPERFICIAL: PADRÃO E COM RUGOSIDADE AUMENTADA. ....	94
FIGURA 63: COMPARATIVO PARA A VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO DE AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE $\text{NaHCO}_3$ SATURADA COM $\text{CO}_2$ COM AS SEGUINTE CONDIÇÕES DE ACABAMENTO SUPERFICIAL: PADRÃO, COM RUGOSIDADE AUMENTADA E COM RUGOSIDADE CORRIGIDA.....	95
FIGURA 64: CAMADA LIMITE HIDRODINÂMICA QUE SE DESENVOLVE NA SUPERFÍCIE DO CILINDRO.....	96

FIGURA 65: TIPO DE CAMADA LIMITE HIDRODINÂMICA DESENVOLVIDA NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO. REGIÃO I: LAMINAR, REGIÃO II: TRANSIÇÃO E REGIÃO III: TURBULENTA. ....	97
FIGURA 66: MOVIMENTO DAS ESPÉCIES NO INTERIOR DA CAMADA LIMITE TURBULENTA. ....	98

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 1: PARÂMETROS DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL PARA O AÇO CARBONO, TESTADOS NO TRABALHO DE ASMA <i>et al.</i> (2011).....	17
TABELA 2: TAXAS DE CORROSÃO TÍPICAS PARA AÇO CARBONO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE FLUXO DO FLUIDO (GENTIL, 2003) .....	23
TABELA 3: CARACTERÍSTICAS DO ELETRÓLITO: TEMPERATURA (T), PH E CONCENTRAÇÃO DE O <sub>2</sub> ([O <sub>2</sub> ]) NO SEIO DA SOLUÇÃO.....	61
TABELA 4: PARÂMETRO DE RUGOSIDADE MÉDIA (Ra) E PARÂMETRO DE ÁREA SUPERFICIAL (A) DAS AMOSTRAS. ....	67
TABELA 5: PARÂMETROS DE FLUXO (TAXA DE ROTAÇÃO, NÚMERO DE REYNOLDS E VELOCIDADE). ....	69
TABELA 6: TAXA DE ROTAÇÃO DO CILINDRO E TENSÃO DE CISALHAMENTO: $\tau$ PARA A AMOSTRA PADRÃO E $\tau^*$ PARA A AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA (JATEADA).....	72
TABELA 7: RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA DE AÇO AISI 1020 PADRÃO, A PARTIR DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO PARA DIFERENTES TAXAS DE ROTAÇÃO DO ELETRODO NUMA SOLUÇÃO DE NaHCO <sub>3</sub> SATURADA COM CO <sub>2</sub> . ....	84
TABELA 8: RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA DE AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA, A PARTIR DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO PARA DIFERENTES TAXAS DE ROTAÇÃO DO ELETRODO NUMA SOLUÇÃO DE NAHCO <sub>3</sub> SATURADA COM CO <sub>2</sub> .....	90

## LISTA DE SIGLAS

### Letras Maiúsculas

#### Alfabeto Latino

B - Coeficiente de Stern-Geary

E - Potencial (V)

$E_{\text{corr}}$  - Potencial de corrosão (V)

$E_{\text{pico}}$  - Potencial de pico (V)

$E^0$  - Potencial de eletrodo padrão (V)

ECR- Eletrodo cilíndrico rotativo

EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica

Eq - Equivalente eletroquímico (kg)

F – Fator adimensional de área

I - Intensidade de corrente (A)

M - Representação de material metálico

OCP - Potencial de Circuito Aberto (V)

$P_{\text{CO}_2}$  - Pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ( $\text{kg/s}^2\text{m}$ )

$R_a$  - Rugosidade média (m)

$R_z$  – Rugosidade de profundidade média (m)

R – Resistência (ohm)

$R_p$  - Resistência à polarização ( $\text{ohm}\cdot\text{m}^2$ )

$R_e$  - Número de Reynolds (adimensional)

RPL - Técnica de resistência à polarização linear

A - Área anódica ( $\text{comprimento}^2$ )

Sc - Número de Schmidt (adimensional)

Sh - Número de Sherwood (adimensional)

T – Temperatura (K)

TC - Taxa de corrosão (m/s)

### Alfabeto Grego

$\Delta E$  - Diferença de potencial/polarização (V)

### Letras Minúsculas

#### Alfabeto Latino

d - Diâmetro do cilindro rotatório (m)

e - Carga de um elétron (C)

f - Freqüência ( $s^{-1}$ )

f - Fator adimensional de atrito

i - Densidade de corrente ( $A/m^2$ )

$i_{corr}$  - Densidade de corrente de corrosão ( $A/m^2$ )

$i_{lim}$  - Densidade de corrente limite ( $A/m^2$ )

u - Velocidade superficial do cilindro rotativo (m/s)

$i_{pico}$  - Densidade de corrente de pico ( $A/m^2$ )

k - Coeficiente de transferência de massa ( $mols/m^2s$ )

l - Comprimento característico de um cilindro (m)

m – Massa (kg)

n - Número de elétrons envolvidos em uma reação

t – Tempo (s)

u - Velocidade tangencial do cilindro (m/s)

#### Alfabeto Grego

$\beta_a$  - Inclinação de Tafel anódica (V/década)

$\beta_c$  - Inclinação de Tafel catódica (V/década)

$\eta$  - Sobre-potencial (V)

$\eta_a$  - Sobre-potencial ativacional (V)

$\eta_m$  - Sobre-potencial por transporte de massa (V)

$\mu$  - Viscosidade absoluta (kg/m.s)

$\pi$  - Constante  $\cong 3,14$

$\rho$  - Densidade ( $\text{kg/m}^3$ )

$\tau$  - Tensão de cisalhamento para a superfície padrão ( $\text{kg/s}^2\text{m}$  ou Pa)

$\tau^*$  - Tensão de cisalhamento para a superfície com rugosidade aumentada ( $\text{kg/s}^2\text{m}$  ou Pa)

$\nu$  - Viscosidade cinemática ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$\omega$  - Velocidade angular (radianos/s)

$\varepsilon$  - Parâmetro de rugosidade (m)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>2</b>
1.1 <i>ESTRUTURA DA TESE</i> .....	4
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>6</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>7</b>
2.1 PANORAMA DAS PESQUISAS SOBRE A CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> .....	7
2.2 PROCESSO DE CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> NA PAREDE INTERNA DE UM DUTO .....	8
2.3 ELETROQUÍMICA DA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> .....	9
2.3.1 <i>Reação Anódica</i> .....	9
2.3.2 <i>Reação Catódica</i> .....	11
2.3.3 <i>Camadas Protetoras</i> .....	13
2.3.4 <i>O Efeito da Pressão Parcial de CO<sub>2</sub></i> .....	16
2.4 O EFEITO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DO AÇO CARBONO NA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> .....	17
2.5 O EFEITO DO FLUXO DO ELETRÓLITO NA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> .....	20
2.5.1 <i>A Tensão de Cisalhamento (<math>\tau</math>)</i> .....	20
2.5.2 <i>A Viscosidade (<math>\mu</math>)</i> .....	21
2.5.3 <i>Escoamento Laminar e Turbulento</i> .....	22
2.5.4 <i>Velocidade do fluxo</i> .....	23
2.5.5 <i>Camada Limite Hidrodinâmica</i> .....	24
2.5.6 <i>A Passivação do Metal</i> .....	27
2.5.7 <i>O Eletrodo Cilíndrico Rotativo</i> .....	29
2.6 MÉTODOS UTILIZADOS PARA O MONITORAMENTO DA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> .....	33
2.6.1 <i>Técnicas Eletroquímicas</i> .....	34
2.6.1.1 <i>Potencial de Corrosão</i> .....	35
2.6.1.2 <i>Curvas de Polarização Experimentais</i> .....	37
2.6.1.3 <i>Curvas de Polarização e Tafel</i> .....	39
2.6.1.4 <i>Método da Polarização Linear</i> .....	41
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>47</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	47
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	47
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE</b> .....	<b>49</b>
4.1 A MICROCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA LASER.....	49
4.2 ELETRODOS DE TRABALHO .....	51
4.3 PARÂMETRO DE RUGOSIDADE .....	52
4.4 O ELETRÓLITO.....	52
4.5 O SISTEMA ELETROQUÍMICO.....	54
4.6 OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	57
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>61</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO .....	61
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ACABAMENTO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS.....	62
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO FLUXO DO ELETRÓLITO .....	67
5.4 O EFEITO DO CO <sub>2</sub> NA CORROSÃO DO AÇO AISI 1020.....	73
5.5 O EFEITO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL NA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> DO AÇO AISI 1020.....	76
5.6 O EFEITO DO FLUXO DO ELETRÓLITO NA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> .....	81
5.7 O EFEITO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL NA CORROSÃO POR CO <sub>2</sub> SOB FLUXO .....	89
5.8 MODELO PARA A CORROSÃO SOB FLUXO DO AÇO AISI1020 EM SOLUÇÃO DE NAHCO <sub>3</sub> SATURADA DE CO <sub>2</sub>	96
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>100</b>

6.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
<b>7</b>	<b>SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>103</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>105</b>



**CAPÍTULO 1**  
**- INTRODUÇÃO -**

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão por Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ) 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 podem comprometer a produção de óleo / gás.

O transporte dutoviário começou a ser utilizado em 1865 na Pensilvânia (EUA), com um oleoduto de duas polegadas de diâmetro feito de ferro fundido com extensão de 8 km e ligava um campo de produção a uma estação de carregamento de vagões. No Brasil, a primeira linha entrou em operação só em 1942, na Bahia, tendo o diâmetro de duas polegadas e 1 km de extensão, ligando a Refinaria Experimental de Aratu e o porto de Santa Luzia. A partir daí, originou-se uma malha dutoviária que só tem crescido nos últimos anos.

Para um melhor entendimento da dimensão dos prejuízos, caso ocorra uma falha na operação de um duto, será citado o Oleoduto entre Paulínia e Brasília. Esse oleoduto tem cerca de 955 km de extensão e diâmetros de 20" e 12", e foi inaugurado em 1996 para o transporte de produtos claros. Só este oleoduto movimentou no ano de 2000 cerca de 3.667.000 toneladas. Se 3.667.000 toneladas/ano correspondem a 46,4 barris de petróleo/dia, então por dia este oleoduto transportou R\$ 10.607,04. Ou seja, um pequeno oleoduto em operação no Brasil transporta por dia, aproximadamente R\$ 10,6 mil.

Não apenas pelo imenso valor agregado ao produto<sup>1</sup>, mas também pelos danos ambientais e vítimas que podem ser feitas em um acidente causado por uma falha em duto, torna-se cada vez mais necessário entender os mecanismos de falhas para minimizar os seus efeitos.

Diante da exploração de petróleo e gás em campos de hidrocarbonetos do gás que contêm altos teores de  $\text{CO}_2$  como é o caso do pré-sal (figura 1), a indústria

---

<sup>1</sup> Dados econômicos publicados pelo site [www.economia.uol.br](http://www.economia.uol.br), em 29/03/2012, revelam que um barril de petróleo custa US\$ 125,250 = R\$ 228,60.

se depara com novos problemas: sequestrar, transportar, processar e armazenar com segurança o CO<sub>2</sub>. A PETROBRÁS vem adotando a tecnologia de reinjeção de gás em campos de petróleo do Recôncavo baiano desde 1988, o que na época tinha como objetivo aumentar e otimizar a produção de óleo. Evitar a dispersão de gás na atmosfera era um efeito secundário, até porque a presença de CO<sub>2</sub> nos campos da PETROBRÁS no pós-sal, onde está toda a produção de petróleo e gás do Brasil, atualmente, era muito pequena, quase irrelevante. Mas, a partir, das preocupações relacionadas ao aquecimento global e seus efeitos sobre o clima, a presença de grande quantidade de CO<sub>2</sub> nos campos descobertos no pré-sal, tornaram-se fonte de pesquisa.

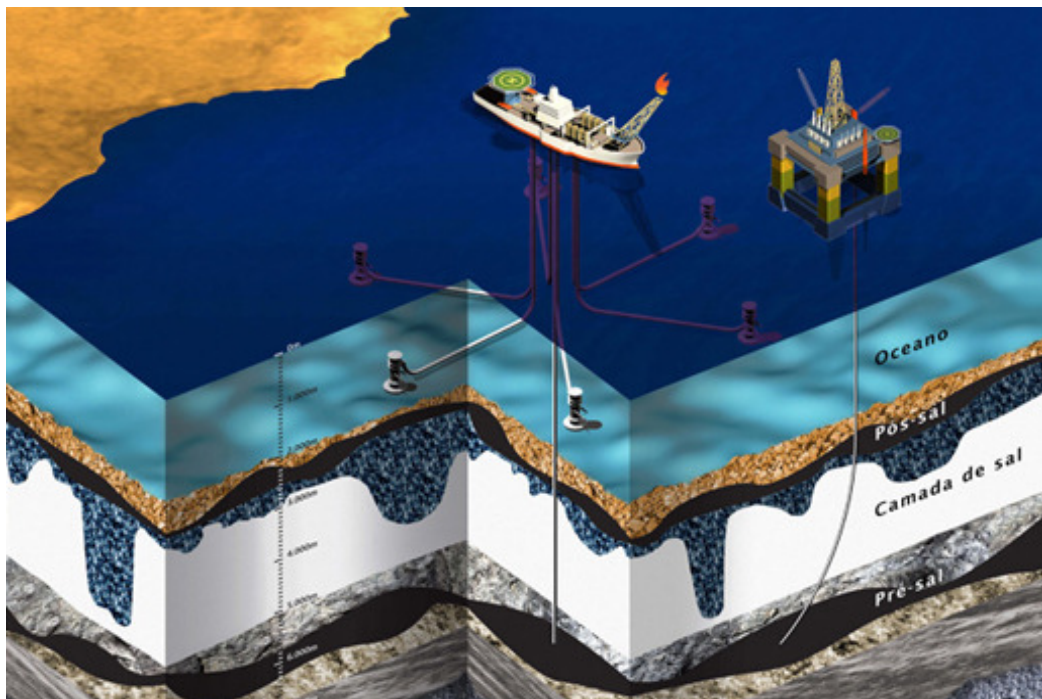


FIGURA 1: EXTRAÇÃO DE ÓLEO NA CAMADA PRÉ-SAL

FONTE: [www.revista.brasil.gov.br](http://www.revista.brasil.gov.br)

Com uma produção de petróleo de 129 mil barris por dia, ou seja, R\$ 29,5 milhões, advindos somente do pré-sal, o cenário brasileiro passou a despertar interesses mundiais. Para superar o obstáculo das falhas por corrosão, a indústria deveria buscar o uso de novas ligas metálicas para fabricar seus dutos. Mas, estudos recentes mostraram que esta atitude pode tornar os custos de desenvolvimento deste segmento, insustentável. Uma abordagem alternativa é então avaliar a viabilidade técnica da utilização dos aços carbono.

Para avaliar o comportamento do aço carbono, deve-se considerar a presença do CO<sub>2</sub> contido na água de formação do produto e também o efeito do seu fluxo durante o transporte, bem como o mecanismo de interação do produto com a parede interna do duto. A parede interna do duto sofre uma alteração natural na superfície devido ao fluxo do fluido que está sendo transportado e das partículas que estão sendo carregadas neste processo. Como a corrosão é um fenômeno de superfície, faz-se necessário caracterizar de uma forma adequada a área do duto que está efetivamente sendo exposta ao fenômeno.

O conhecimento da relação entre fluxo e corrosão por CO<sub>2</sub> tornou-se uma necessidade emergente para a indústria do petróleo e, embora, tenha se passado mais de quatro décadas de pesquisa, o entendimento da corrosão por CO<sub>2</sub> continua incompleto.

## 1.1 ESTRUTURA DA TESE

O presente capítulo apresenta a introdução ao problema em estudo, além dos objetivos do trabalho e a própria estruturação da tese em questão.

No Capítulo 2, será abordada a teoria que embasa este trabalho, como a descrição do mecanismo de corrosão do aço em meios contendo CO<sub>2</sub>, as técnicas eletroquímicas utilizadas no estudo da corrosão, os trabalhos recentes relacionados ao tema, as equações que descrevem o sistema de eletrodo cilíndrico rotatório e os efeitos de fluxo.

Realiza-se, no Capítulo 3, a descrição da metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como os materiais e os equipamentos empregados para a sua execução.

No capítulo 4 são apresentados os resultados das medidas eletroquímicas, das medidas das irregularidades superficiais e também os resultados calculados para a descrição das condições hidrodinâmicas do sistema. A discussão é realizada com base nas informações constantes nos capítulos anteriores.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho e sugestões para futuros estudos, e o Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas citadas ao longo de todo o trabalho.



**CAPÍTULO 2**  
**- REVISÃO DA LITERATURA -**

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 PANORAMA DAS PESQUISAS SOBRE A CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>

As pesquisas na área de corrosão por CO<sub>2</sub> começaram nos finais dos anos 60 e no começo dos anos 70. Estudos mais aprofundados da corrosão com dióxido de carbono e o efeito de vários fatores sobre seu modelo e taxas de corrosão foram realizados a partir de 1980. Durante este período constatou-se que a corrosão dos aços em ambientes aquosos livres de oxigênio, contendo dióxido de carbono, é de caráter eletroquímico. Pesquisas subseqüentes mostraram que o efeito do dióxido de carbono está associado com o aumento na quantidade de hidrogênio desenvolvido no cátodo, além da formação do filme de carbonato de ferro como produto de corrosão sobre a superfície do metal (SCHMITT *et al.*, 1999). Os primeiros problemas associados ao CO<sub>2</sub> ocorreram no Mar Norte em 1976, quando vários sistemas submarinos falharam com menos de dois anos de operação. Iniciando-se, então, diversas pesquisas, para entender melhor os mecanismos da corrosão pelo CO<sub>2</sub> e suas formas de proteção. Naquela época, a regra utilizada para a análise da corrosividade por CO<sub>2</sub> tinha como base apenas a sua pressão parcial (UCHOA, 2007). Entretanto, já foram registrados casos onde a corrosão por CO<sub>2</sub> produziu danos, apesar da pressão parcial do CO<sub>2</sub> ser baixa (11 a 4 psi). Atualmente é sabido que existem outros parâmetros, além da pressão parcial e do teor de água considerados importantes na avaliação da corrosividade por CO<sub>2</sub>.

Trabalhos recentes (HASSANI *et al.*, 2012, NESIC *et al.* 2008, FANG *et al.* 2010) apontam que a concentração de sal presente na água de formação (salmoura) dos hidrocarbonetos, pode afetar a taxa de corrosão por CO<sub>2</sub>. De acordo com estes trabalhos, uma alta concentração de NaCl na água, pode diminuir a taxa de corrosão do aço por modificar a densidade e a viscosidade do meio, e assim diminuir a solubilidade do CO<sub>2</sub>. Diante de uma menor concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido na solução, haverá uma menor taxa de formação das camadas protetoras e uma menor quantidade de partículas erodidas pelo fluxo, contribuindo para a redução na taxa de corrosão. Na seqüência, serão apresentados, com maior detalhamento, os processos, atualmente aceitos, para o entendimento da corrosão por CO<sub>2</sub>.

## 2.2 PROCESSO DE CORROSÃO POR CO<sub>2</sub> NA PAREDE INTERNA DE UM DUTO

No interior de um duto em operação, transportando óleo ou gás, pode-se afirmar que ocorre a exposição da estrutura metálica do duto a um meio corrosivo essencialmente aquoso. Mesmo em gasodutos, devido às condições de operação, o gás torna-se condensado nas proximidades da parede. Assim, as reações básicas de corrosão em meio aquoso são de natureza eletroquímica, onde duas ou mais reações eletroquímicas distintas ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra de natureza catódica.

O dióxido de carbono geralmente ocasiona uma forma de corrosão denominada “corrosão por CO<sub>2</sub>”, ou “*sweet corrosion*”, como mostra a figura 2. A severidade deste tipo de corrosão depende das variáveis do processo sendo sua localização e morfologia influenciada por uma complexa interação de parâmetros do ambiente, tais como pH, temperatura, pressão parcial de CO<sub>2</sub>, e a presença de ácidos orgânicos.

A corrosão do aço pelo CO<sub>2</sub> tem como característica o aumento da corrosividade do meio atribuído a uma acidificação induzida pela reação de dissociação do CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> são do tipo localizado, onde diversos pontos da parede de um 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.

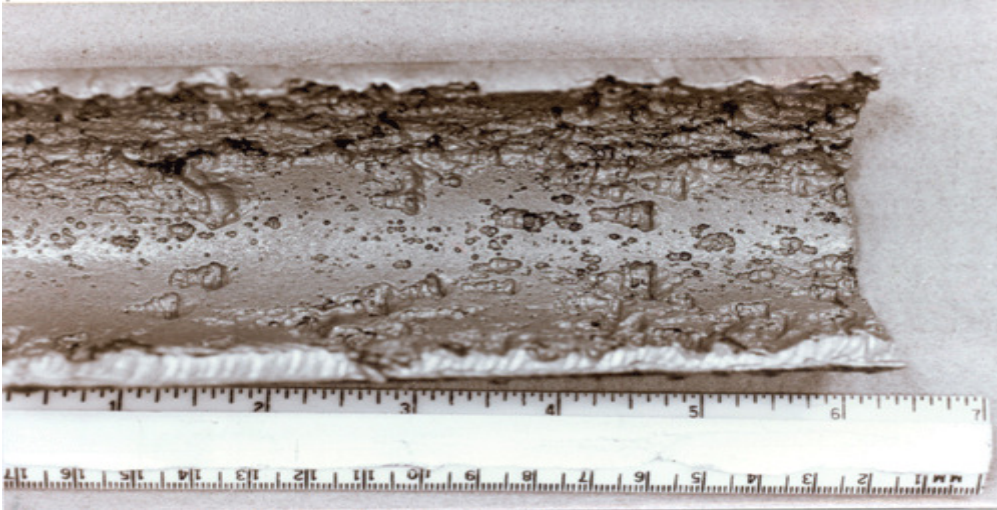


FIGURA 2: FORMA DA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub> NA PAREDE INTERNA DE UMA TUBULAÇÃO.

FONTE: <http://octane.nmt.edu/waterquality/corrosion/image/i-31.gif>

### 2.3 ELETROQUÍMICA DA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>

Segundo Nesic (2007), a corrosão aquosa do aço carbono por CO<sub>2</sub> é um processo eletroquímico envolvendo a dissolução anódica do aço e a evolução catódica do hidrogênio. A reação global é:



As reações eletroquímicas são geralmente acompanhadas pela formação de um produto, neste caso, tem-se o FeCO<sub>3</sub> (e/ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particularmente em alta temperatura), que pode ser protetivo ou não, depende das condições em que se formou.

#### 2.3.1 Reação Anódica

A dissolução anódica do aço em soluções ácidas:



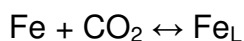
Pode ser extensivamente explicada pelos diversos mecanismos oriundos de resultados experimentais. A influência do pH da solução na reação (2) é notável e amplamente discutida na literatura.

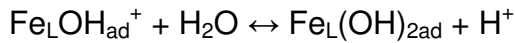
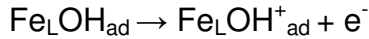
O mecanismo proposto por Bockris *et al.* (1961) em meios fortemente ácidos é:



Isto representa uma inclinação de Tafel de 20mV a 25°C e a ordem da reação relacionada a um íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) foi frequentemente assumida para um eletrólito contendo  $\text{CO}_2$ . Os resultados experimentais apresentados por Bockris *et al.*, mostraram que a influência do pH diminui rapidamente para valores abaixo de 4 ( $\text{pH} < 4$ ) e isto é exatamente a região onde a corrosão por  $\text{CO}_2$  é severa. Desde então, diversos outros pesquisadores buscam caracterizar o efeito do  $\text{CO}_2$  e do pH da solução nos mecanismos de dissolução anódica do aço.

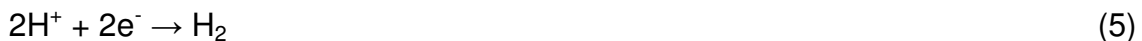
Em estudos mais recentes, Nesic *et al.* (2007) afirmaram que a dissolução anódica do aço é afetada pela presença de  $\text{CO}_2$ . Eles explicaram que a diferença cinética da dissolução do aço em soluções contendo  $\text{CO}_2$  comparadas com eletrólitos fortemente ácidos, é devido às espécies carbônicas estarem agindo como ligantes químicos e catalisando a dissolução do aço. Este efeito foi independente do pH. Formar  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e dissolver  $\text{CO}_2$ , não provoca alterações no pH, e mesmo que a concentração de  $\text{CO}_2$  seja maior do que a concentração de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , será assumido que cada ligante  $\text{Fe}_L = \text{Fe} - \text{CO}_2$  é formado como uma espécie adsorvida na superfície do eletrodo. Assim, o seguinte mecanismo foi proposto para explicar os resultados experimentais obtidos num  $\text{pH} > 5$ :





### 2.3.2 Reação Catódica

A presença de  $\text{CO}_2$  aumenta a taxa de corrosão do aço em soluções aquosas pelo aumento da taxa de evolução do hidrogênio. Em meios ácidos, a taxa de evolução do hidrogênio não pode exceder a taxa com que os íons  $\text{H}^+$  são transportados do seio da solução para a superfície do metal. Nas soluções com  $\text{pH} > 4$  a transferência de massa controlada limita a corrente em valores pequenos, mas a presença de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  permite a evolução do hidrogênio em taxas maiores. Assim, num determinado pH a presença do  $\text{CO}_2$  provoca maiores taxas de corrosão do que as encontradas em meios fortemente ácidos. Apesar de mais de três décadas de intensas pesquisas, ainda não se sabe com absoluta certeza, se o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  é reduzido diretamente (isto é assumido nos trabalhos de campo de Waard *et al.* (1975), Gray *et al.* (1989), Kermani *et al.* (2003)) ou se a última reação é a de dissociação do  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (conforme Bonis *et al.* (1989)). Muitos assumem que as duas reações são independentes, e a corrente catódica final é a soma das duas reações (como mostra a figura 3):



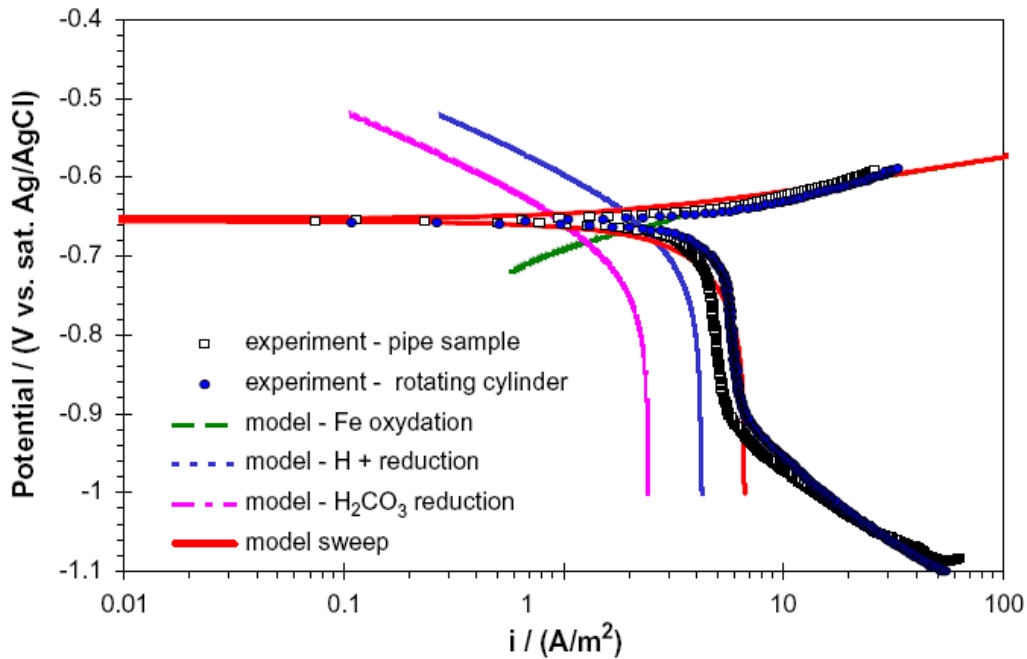


FIGURA 3: VOLTAMOGRAMAS QUE ILUSTRAM AS DUAS REAÇÕES CATÓDICAS NA CORROSÃO POR  $\text{CO}_2$ . NESIC *et al.* (2003)

A corrente limite para a evolução do hidrogênio em soluções aquosas com a presença de  $\text{CO}_2$  não é influenciada pela mudança de fluxo na solução, nem pelos picos de pH, pois o processo é totalmente controlado pela transferência de massa da reação. Assim, a formação do ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) é controlado pela lenta hidratação do  $\text{CO}_2$  dissolvido. As reações químicas que compõem a corrente limite sugerem uma reação heterogênea relacionada com a adsorção na superfície.

A evolução do hidrogênio que ocorre a partir de uma direta redução da água em baixos potenciais num  $\text{pH} > 5$  e baixas pressões parciais de  $\text{CO}_2$  é dada por:



Já em soluções contendo  $\text{CO}_2$  e alto pH, a redução direta do íon bicarbonato torna-se importante:



Existe um aumento na concentração de íons bicarbonato com o aumento do pH. Inicialmente, esta reação de evolução do hidrogênio é difícil de ser distinguida

experimentalmente a partir das equações 5, 6 e 7. Muitas pesquisas comprovam que uma redução no pH provoca uma redução nas taxas de corrosão, para  $4 < \text{pH} < 7$ , a concentração dos íons bicarbonato aumenta constantemente, tornando importante a reação 9.

### 2.3.3 Camadas Protetoras

Quando a solubilidade do sal é excedida, a precipitação é inevitável e dá início a formação de uma camada protetora. A camada mais comum nos casos de corrosão por  $\text{CO}_2$  é o carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ).



Mishra *et al.* (1997) construíram um diagrama de Pourbaix para o sistema  $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$ , onde é possível verificar a região de formação do carbonato de ferro.

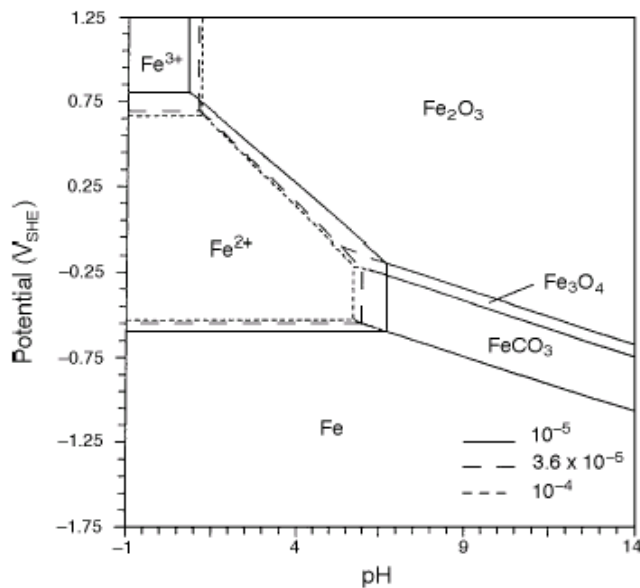


FIGURA 4: DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA  $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$  A  $51^\circ\text{C}$ , COM VALORES DIFERENTES DE ATIVIDADE IÔNICA, MOSTRANDO A REGIÃO DO  $\text{FeCO}_3$ . MISHRA *et al.* (1997)

Quando o carbonato de ferro precipita na superfície do aço, ocorre uma diminuição nos processos de corrosão por:

- apresentar uma barreira de difusão para as espécies envolvidas no processo de corrosão;
- cobrir e proteger uma porção da superfície do aço.
- criar condição para a formação de magnetita nos poros passantes da camada protetora ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Um exemplo de camada protetora de carbonato de ferro é mostrado na figura 5. Na figura observam-se os poros gerados no processo de precipitação e a região onde é possível encontrar magnetita (NESIC, 2007).

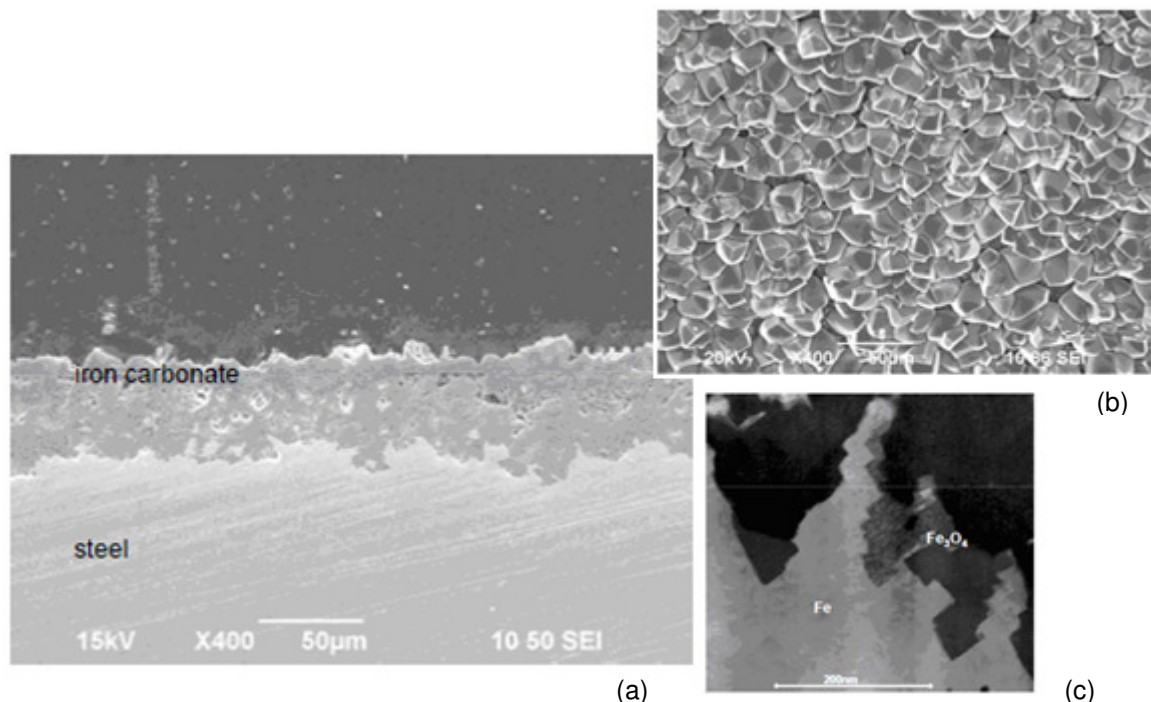


FIGURA 5: (A) IMAGEM DA SEÇÃO DE CORTE, (B) VISTA DO TOPO DE UMA AMOSTRA DE AÇO CONTENDO UMA CAMADA DE CARBONATO DE FERRO E (C) DETALHE DA REGIÃO DA CAMADA PROTETORA CONTENDO MAGNETITA. (NESIC, 2007)

O crescimento da camada protetora depende da taxa de precipitação. A corrosão da superfície do aço abaixo da camada protetora faz com que ela se estabeleça. Os vazios que são formados, logo são preenchidos pela precipitação e assim sucessivamente. Quando a taxa de precipitação na superfície do aço exceder a taxa de corrosão, uma densa e fina camada protetora é formada, com espessura média de 1  $\mu\text{m}$ . Porém, quando no processo de corrosão, o mecanismo de formação da camada for mais rápido do que o mecanismo de precipitação sobre os vazios, esta nova camada não será protetora, mesmo apresentando espessura média de 100  $\mu\text{m}$ .

CROLET *et al.* (1998) verificaram que a camada protetora de  $\text{FeCO}_3$  pode não somente se precipitar sobre o aço, mas também diretamente sobre o  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 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 carbetto 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 re-dissolução de uma quantidade de  $\text{FeCO}_3$ , somente a camada superficial do carbetto é exposta, não comprometendo a proteção da camada de corrosão. Por outro lado, MORA-MENDOZA *et al.* 2002, afirmam que 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.

Alguns fatores influenciam na formação da camada de carbonato de ferro. O mais importante é a composição química da solução. MISHRA *et al.* (1997) afirmaram que o aumento da concentração de sais diminui a solubilidade do  $\text{CO}_2$  em uma certa pressão parcial deste gás, diminuindo a taxa inicial de corrosão. Não é possível observar esse efeito a baixas concentrações (< 1000ppm).

A adição de petróleo e derivados pode ter efeitos significativos na corrosão do aço. O petróleo não é corrosivo, promovendo uma barreira entre a superfície metálica e a água e protegendo o metal enquanto estiver na sua superfície. O

primeiro efeito do petróleo na corrosão do aço, em meio com óleo e água salina, é aparentemente de proteção. Porém, segundo KERMANI *et al.* (2003), 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 então, desestabiliza a formação da camada protetora de  $\text{FeCO}_3$ , acelerando o processo de corrosão localizada.

A presença de partículas sólidas na solução, como a areia, levam a corrosão do aço através de dois mecanismos: erosão da camada de corrosão protetora e despolarização do processo de corrosão controlado anodicamente e/ou catodicamente pela danificação da superfície metálica.

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

- Formação 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  $\text{FeCO}_3$ .

#### 2.3.4 O Efeito da Pressão Parcial de $\text{CO}_2$

Nos casos de corrosão por CO<sub>2</sub>, é sabido que um aumento na pressão parcial de CO<sub>2</sub> ( $P_{CO_2}$ ) conduz a um aumento na taxa de corrosão, uma vez que causa uma redução no pH e aumenta a taxa com que a reação de redução do ácido carbônico ocorre (VIDEM, 1993 e NESIC, 2007).

A inserção de CO<sub>2</sub> no sistema aumenta e acelera a reação catódica, pela ação do ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) não dissociado e que se originou no processo de hidratação do CO<sub>2</sub> descrito anteriormente, pela equação 7.

## 2.4 O EFEITO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DO AÇO CARBONO NA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>

A importância do estudo do acabamento superficial aumenta na medida em que cresce a necessidade de precisão para o entendimento da corrosão associada ao escoamento de fluidos. A literatura diferencia os casos de corrosão por CO<sub>2</sub> em condições estáticas, dos casos de corrosão por CO<sub>2</sub> em condições de fluxo. Sabe-se que para eletrólitos estagnados, quanto maior a rugosidade superficial, maior será a retenção de “agentes corrosivos”, apresentando maiores taxas de corrosão.

Para ASMA *et al.* (2011), a influencia da rugosidade superficial do aço carbono foi verificada experimentalmente utilizando-se um arranjo experimental contendo um eletrodo cilíndrico rotativo e uma solução de NaCl 3% saturada com CO<sub>2</sub>. As amostras de aço testadas apresentavam diferentes acabamentos superficiais e assim diferentes parâmetros de rugosidade ( $R_a$  e  $R_z^2$ ), como pode ser observado na tabela 1.

TABELA 1: PARÂMETROS DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL PARA O AÇO CARBONO, TESTADOS NO TRABALHO DE ASMA *et al.* (2011).

<b>Tipo de lixa utilizada no acabamento</b>	<b>60</b>	<b>240</b>	<b>400</b>	<b>600</b>	<b>800</b>	<b>1200</b>
<b><math>R_a</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	8,45	13,03	22,56	22,78	20,07	15,87
<b><math>R_z</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	38,02	26,56	22,01	21,96	19,98	18,95

<sup>2</sup>  $R_a$  = Rugosidade média. Média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média dentro de uma amostragem de comprimento.

$R_z$  = Rugosidade de profundidade. Média aritmética das distâncias verticais entre o pico mais alto e o mais profundo vale dentro de uma amostragem de comprimento.

Para a condição estática, (sem a rotação do eletrodo), os resultados obtidos podem ser visualizados na figura 6. A diferença nos resultados não foi significativa e observou-se um discreto aumento na taxa de corrosão do aço quando se tem um aumento de rugosidade. Pode se observar que o acabamento com lixa 1200 proporcionou uma taxa de corrosão em torno de 1 mm/ano, enquanto que o acabamento com lixa 60 proporcionou uma taxa de corrosão entre 1,2-2,5 mm/ano. O aumento na taxa de corrosão observado, foi atribuído ao ganho de área superficial, porém nas técnicas utilizadas por ASMA *et al.* (2011) para a avaliação da corrosão (RPL e perda de massa), não foi quantificado o aumento efetivo de área superficial em função da rugosidade.

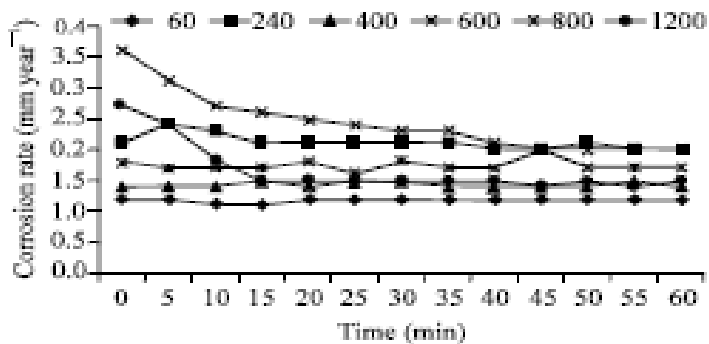


FIGURA 6: AVALIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM SOLUÇÃO ESTÁTICA DE NaCl 3% SATURADA COM CO<sub>2</sub> NUM PH 5,5, 25°C E COM RUGOSIDADE AUMENTADA. (ASMA *et al.*, 2011)

ASMA *et al.* (2011) afirmam que as condições de fluxo podem aumentar o contato do fluido com a superfície do metal, alterar o transporte de massa e originar tensões capazes de modificar a formação dos produtos de corrosão. Para a condição de fluxo em que o eletrodo é posto em movimento (1000 rpm), tem-se os resultados mostrados na figura 7. Nela observa-se as maiores taxas de corrosão para a amostra em que foi utilizado lixa 240 no acabamento e que de acordo com a tabela 1 apresenta também um dos maiores valores para o parâmetro  $R_z$ , que considera somente a altura das irregularidades superficiais.

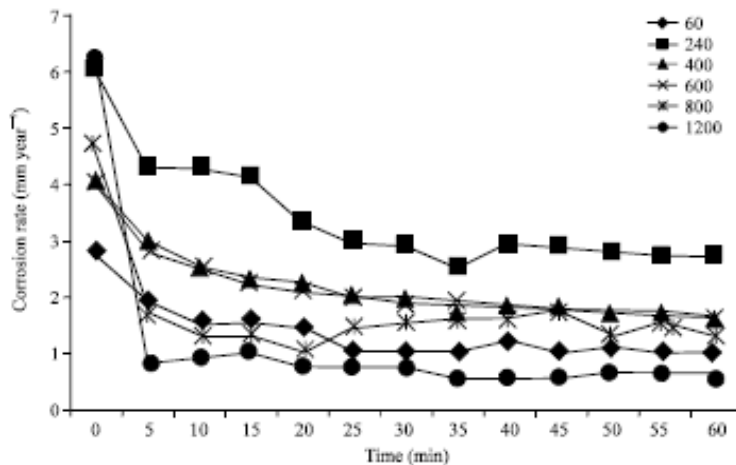


FIGURA 7: AVALIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM SOLUÇÃO DE NaCl 3% SATURADA COM CO<sub>2</sub> NUM PH 5,5, 25°C E 1000 RPM COM RUGOSIDADE AUMENTADA. (ASMA *et al* 2011)

As pesquisas de ASMA *et al.* (2011) permitiram uma verificação de que o aço carbono em solução aquosa contendo CO<sub>2</sub> apresenta uma taxa de corrosão maior em regime de fluxo turbulento do que em condições estáticas para todos os tipos de acabamento superficial.

O efeito do aumento da taxa de corrosão com a rugosidade já é reconhecido por grandes pesquisadores (SILVERMAN, 2011). Porém, a maioria dos trabalhos atribui este aumento na taxa de corrosão ao aumento de área provocado pela alteração da superfície, seja por lixamento mecânico ou pelo processo natural de degradação de um duto, onde as partículas erodidas provocam alterações na superfície durante o transporte. Efetivamente, a literatura não quantificou o aumento real de área de uma dada superfície para que seja possível correlacionar o comportamento de um duto frente à corrosão em função da alteração de sua rugosidade.

## 2.5 O EFEITO DO FLUXO DO ELETRÓLITO NA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>

A intensidade e o mecanismo de corrosão em um duto é fortemente dependente dos fenômenos de superfície, os quais incluem as interações da parede interna do duto com o fluxo do eletrólito. Desta forma, a cinética da corrosão sob condições de fluxo é totalmente dependente dos fatores hidrodinâmicos do meio.

Segundo POULSON (1993), a influência do fluxo na resistência à corrosão de um material, pode ser benéfica ou destrutiva. Os efeitos benéficos incluem a homogeneização do eletrólito, prevenção da adesão de sólidos à superfície do metal e a promoção da passivação em materiais com essa característica devido ao aumento na disponibilidade de oxigênio. Os efeitos deletérios incluem a deterioração da camada passiva na superfície (LOPEZ, 2007). Assim, o efeito do aumento na velocidade do fluxo vai influenciar o mecanismo de corrosão envolvido no processo de deterioração do metal (SCHMIDT, 2002).

Para compreender melhor os efeitos do fluxo de um fluido na resistência à corrosão do aço carbono serão apresentados, a seguir, alguns conceitos fundamentais.

### 2.5.1 A Tensão de Cisalhamento ( $\tau$ )

A tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), é uma das forças de superfície que atua na fronteira entre o fluido e a parede do duto, através do contato direto. Ela é o quociente entre o módulo da componente tangencial da força ( $F_t$ ) e a área ( $A$ ) sobre a qual está sendo aplicada (BRUNETTI, 2009). Assim:

$$\tau = \frac{F_t}{A} \quad (11)$$

cuja unidade no SI é o N/m<sup>2</sup>.

A partir da definição da tensão de cisalhamento, pode-se dizer que um fluido é uma substância que se deforma continuamente sob a tensão de cisalhamento. Na ausência desta, não haverá deformação. Para um fluido em repouso, não existirá tensão de cisalhamento.

A figura 8 relaciona a tensão de cisalhamento e a perda de massa para o aço AISI 1020, num meio contendo  $\text{CO}_2$ , deste modo observa-se que a presença de inibidores de corrosão no meio provoca um aumento na tensão de cisalhamento do fluido e assim uma redução na taxa de corrosão do metal.

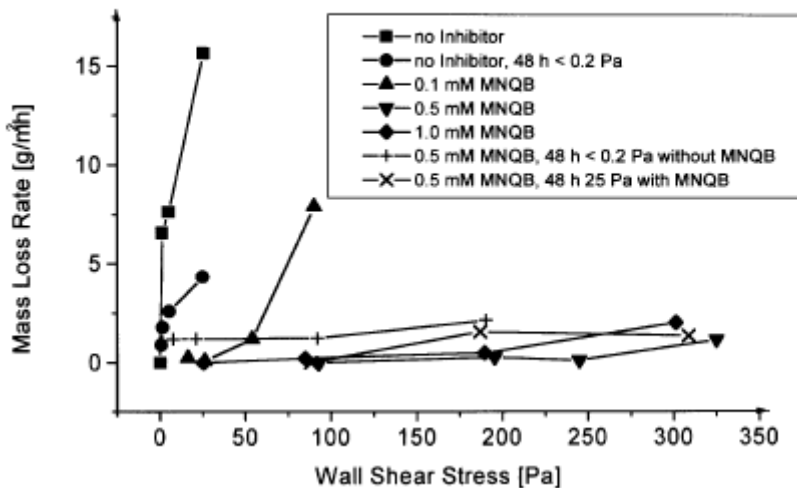


FIGURA 8: RELAÇÃO ENTRE TENSÃO DE CISALHAMENTO E TAXA DE CORROSÃO DO AÇO AISI 1020 NUM MEIO CONTENDO  $\text{CO}_2$ . (SCHIMITT,G;MUELLER,M.;1999)

### 2.5.2 A Viscosidade ( $\mu$ )

A viscosidade ( $\mu$ ) é a propriedade de um fluido que caracteriza a sua resistência ao escoamento. De outra maneira pode-se dizer que a viscosidade corresponde ao atrito interno de um fluido, devido basicamente a interações intermoleculares, sendo em geral função da temperatura.

Consideremos na figura 9, um par de placas grandes paralelas, separadas por uma distância  $y$ . No espaço entre elas existe um fluido. Esse sistema está inicialmente em repouso, mas num dado instante a placa superior é posta em movimento na direção positiva de  $x$ . Conforme o tempo passa, o fluido ganha movimento até que finalmente se estabelece um perfil linear e constante de velocidades. Quando este estado final de movimento se estabelece uma força constante é necessária para manter o movimento da placa superior. Assim, se essa força for entendida como a força exercida pelo fluido com  $y$  menor sobre o fluido com  $y$  maior, ela é então, a tensão de cisalhamento,  $\tau$  (BIRD, 2004).

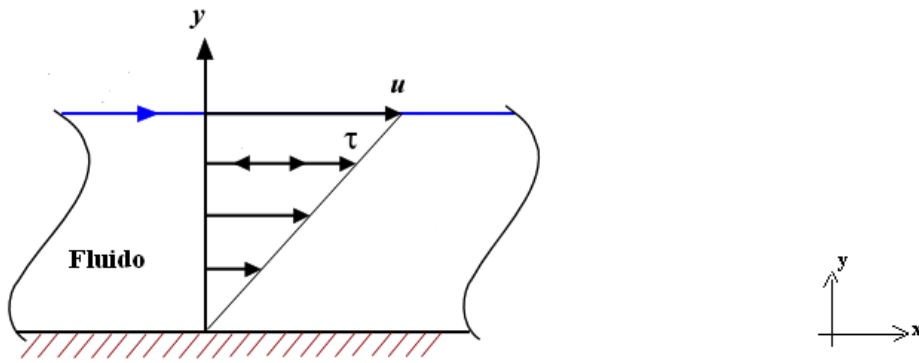


FIGURA 9: PRESSÃO LAMINAR DE UM FLUIDO ENTRE DUAS PLACAS. ATRITO ENTRE O FLUIDO E A SUPERFÍCIE MÓVEL CAUSA A TORSÃO DO FLUIDO. A FORÇA NECESSÁRIA PARA ESSA AÇÃO É A MEDIDA DA VISCOSIDADE DO FLUIDO.

O fluido utilizado nesta pesquisa será tratado como um fluido newtoniano. Num fluido newtoniano cada componente da tensão cisalhante é proporcional ao gradiente de velocidade na direção normal a essa componente. A constante de proporcionalidade é a viscosidade dinâmica. Nos fluidos newtonianos a tensão é diretamente proporcional à taxa de deformação. Como exemplo, pode-se citar a água, o ar, óleos e outros fluidos com comportamentos "normais", newtonianos. Temos então, a lei de Newton da viscosidade. A equação 12 afirma que a tensão de cisalhamento é proporcional ao negativo do gradiente de velocidade. A constante de proporcionalidade na equação 12 é a viscosidade absoluta,  $\mu$ .

$$\tau = -\mu \frac{du}{dy} \quad (12)$$

### 2.5.3 Escoamento Laminar e Turbulento

Os regimes de escoamento de um fluido no interior de um duto podem ser classificados como laminar ou turbulento, tendo por base a sua estrutura. No regime laminar, a estrutura do escoamento é caracterizada pelo movimento suave e em camadas do fluido. A estrutura do escoamento no regime turbulento é caracterizada por movimentos tridimensionais aleatórios de partículas fluidas, em adição ao movimento médio (FOX & McDONALD, 2001).

A natureza laminar ou turbulenta do escoamento de um fluido é determinada pelo valor de um parâmetro adimensional, o número de Reynolds ( $Re$ ), que representa a razão entre as forças de inércia e as forças viscosas dado pela equação 13.

$$Re = \frac{Du}{\nu} \quad (13)$$

Onde:

$D$  = diâmetro do duto (m)

$u$  = velocidade média do fluxo (m/s)

$\nu$  = viscosidade cinemática do fluido ( $m^2/s$ )

#### 2.5.4 Velocidade do fluxo

A velocidade do fluxo tem uma influência muito grande nos processos de erosão-corrosão, uma vez que o aumento da velocidade geralmente resulta em um ataque mais acentuado. Na tabela 2 encontra-se a correlação típica destas variáveis para o aço carbono.

TABELA 2: TAXAS DE CORROSÃO TÍPICAS PARA AÇO CARBONO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE FLUXO DO FLUIDO (GENTIL, 2003)

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

O trabalho de GOMES (2005), também realizado no Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão da UFPR, utilizou de técnicas eletroquímicas em um cilindro rotativo para verificar o comportamento do aço AISI 1020 numa solução aquosa de  $NaHCO_3$  e  $CO_2$  sob o efeito de fluxo. Os resultados obtidos podem ser visualizados na figura 10. Nota-se que o pico de corrente

referente a passivação da superfície metálica aumenta com a rotação imposta ao eletrodo de trabalho (fluxo).

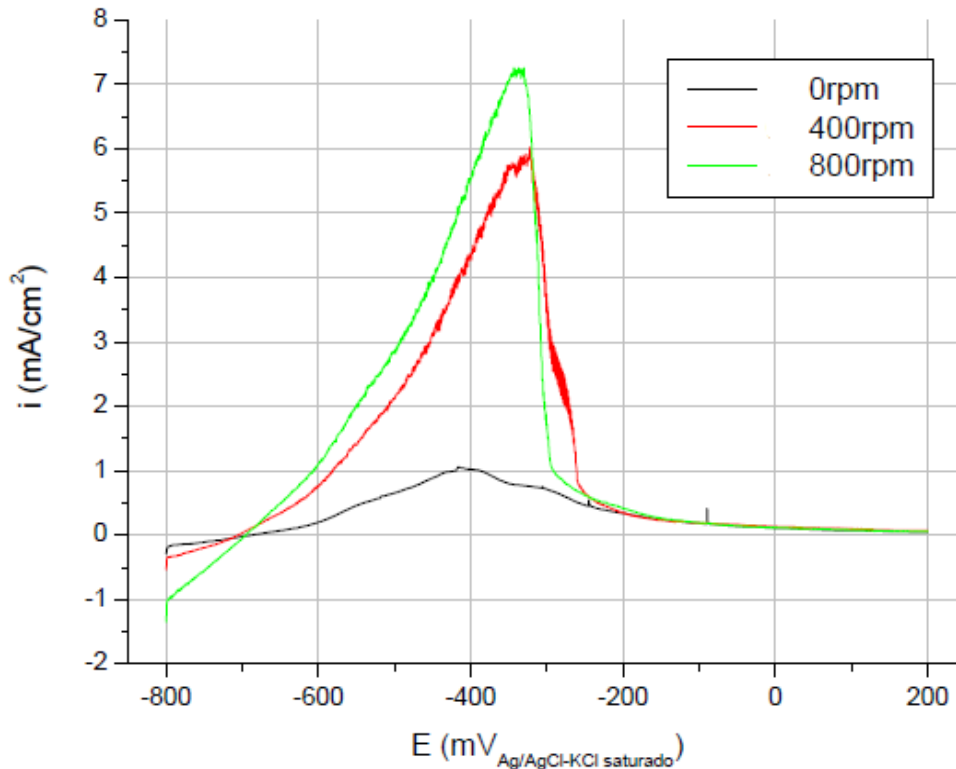


FIGURA 10: CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA O AÇO AISI 1020, EVIDENCIANDO O EFEITO DO FLUXO. (GOMES, 2005)

Em relação à densidade de corrente de pico, nota-se o aumento desta variável com o incremento do fluxo na superfície metálica, uma vez que o aumento do fluxo tem como consequência o aumento da transferência de massa. Gomes (2005) concluiu que esta situação provoca a diminuição da concentração de íons na superfície do metal, dificultando o processo de formação da camada de  $\text{FeCO}_3$  e sua consequente passivação.

### 2.5.5 Camada Limite Hidrodinâmica

Sendo a corrosão um fenômeno de superfície, a dinâmica dos fluidos que define as interações do eletrólito com a superfície é fator determinante dos processos de corrosão. A estrutura da camada limite hidrodinâmica muda com o aumento de velocidade e sua espessura diminui. Assim, o estudo das mudanças da

camada limite é muito importante, pois irá definir o mecanismo de formação do produto de corrosão e o seu comportamento em relação ao fluido em movimento.

Prandtl (1904) mostrou que muitos escoamentos podem ser analisados dividindo-os em duas regiões, uma perto da fronteira com o duto e a outra cobrindo o restante do escoamento. Apenas na delgada região adjacente a uma fronteira sólida (a camada limite), o efeito da viscosidade é importante. Na região fora da camada limite, o efeito da viscosidade é desprezível e o fluido pode ser tratado como não-viscoso (FOX & McDONALD, 2001).

Como todo fluido real tem viscosidade, as observações experimentais mostram que quando um fluido escoar, paralelamente a uma superfície sólida estacionária (parede metálica), as moléculas do fluido em contato com a superfície aderem a esta e assim a sua velocidade é zero. Tendo em vista que o fluido como um todo está em movimento, gradientes de velocidade e, por conseguinte, tensões cisalhantes devem estar presentes no escoamento. Estas tensões, por sua vez, afetam o movimento do fluido.

A velocidade relativa fluido/parede,  $u$ , na superfície,  $y$ , é zero. Na figura 11, apresenta-se um esquema representativo do perfil de velocidades para um escoamento paralelo a uma parede plana em repouso. As moléculas do fluido aderidas à superfície, em  $y=0$ , exercem sobre as demais um efeito de frenagem que diminui, à medida que  $y$  aumenta, até se atingir uma região onde a velocidade do escoamento é uniforme. A região em que a velocidade varia com  $y$ , ou seja, onde ocorrem gradientes de velocidade, representa a chamada camada limite hidrodinâmica, região I, na figura 11. Na região II externa à camada limite,  $\delta < y < \infty$ ,  $u$  não varia com  $y$  (SCHLICHTING, 1979).

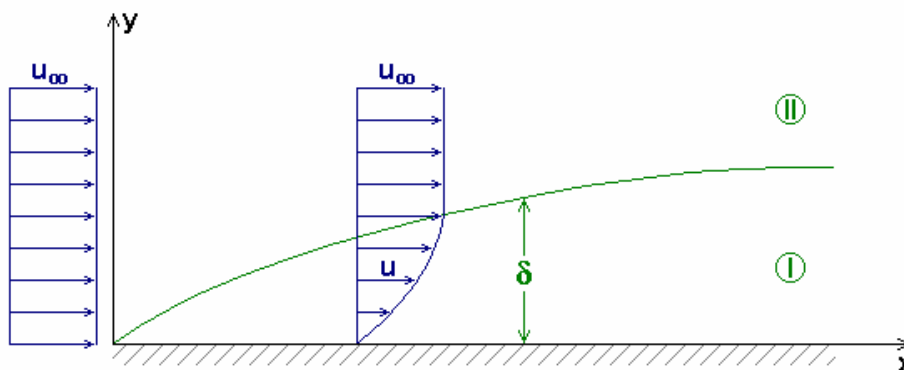


FIGURA 11: ESQUEMA DO PERFIL DE VELOCIDADES SOBRE UMA PLACA PLANA EM REPOUSO

À medida que  $x$  aumenta, também aumenta a espessura da camada limite. A uma determinada distância  $x$ , pode ocorrer uma transição do regime laminar para o turbulento, com a modificação do perfil de velocidades. A transição do escoamento de laminar para turbulento ocorre quando o  $R_e$  atinge um valor crítico ( $R_{ec}$ ), que varia entre  $5 \times 10^5 < R_{ec} < 3 \times 10^6$ .

A figura 12 ilustra o escoamento próximo da região de transição de uma espécie do fluido sobre uma superfície metálica. Quando a espécie entra na camada limite começa a experimentar uma “distorção” devido ao gradiente de velocidade do escoamento. O elemento de fluido não tem rotação fora da camada limite, mas começa a rotacionar quando atravessa a superfície fictícia da camada limite e entre na região onde os efeitos viscosos são importantes.

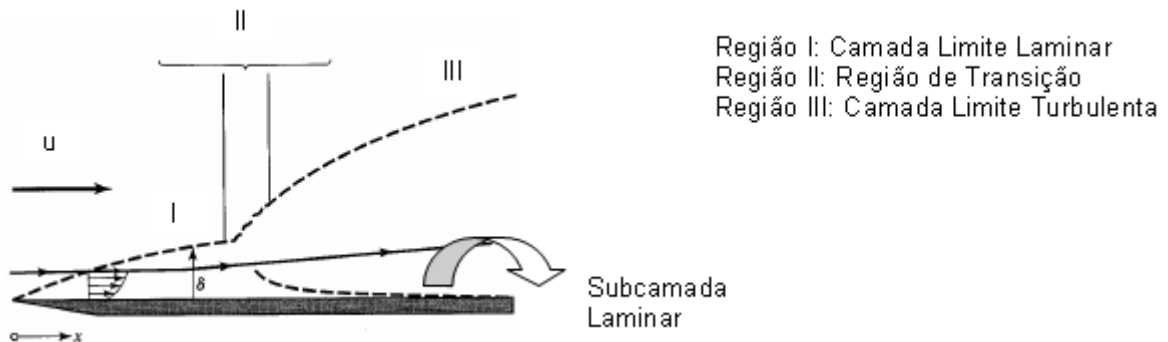


FIGURA 12: CAMADA LIMITE SOBRE UMA PLACA PLANA, EM DIFERENTES REGIMES DE FLUXO. FONTE: WELTY, 2008.

Para as condições de interesse nesta pesquisa, serão utilizadas as equações 14 e 15, que possibilitam relacionar o fator de atrito localizado,  $f$ , (advindo da rugosidade superficial) com a tensão de cisalhamento,  $\tau$  (originada pelo fluxo do eletrólito). De acordo com inúmeros trabalhos (SILVERMAN, 2011) e a norma ASTM G 185, aceita-se que a tensão de cisalhamento na parede do cilindro seja dada pela equação 14 que é dependente da equação 15.

$$\tau = \frac{f}{2} \cdot \rho \cdot u^2 \quad (14)$$

Onde:

$\rho$  = massa específica do fluido ( $\text{kg/m}^3$ )

$u$  = velocidade superficial do cilindro (m/s)

$f$  = fator de atrito (adimensional)

$$\frac{f}{2} = 0,714(\text{Re})^{-0,39} \left( \frac{d}{\varepsilon} \right)^{-0,2} \quad (15)$$

Onde:

$\text{Re}$  = número de Reynolds (adimensional)

$d$  = diâmetro do cilindro (m)

$\varepsilon$  = rugosidade superficial (m)

#### 2.5.6 A Passivação do Metal

Como o fenômeno de formação da camada passiva sofre forte influencia da velocidade do fluxo, LOPEZ (2007) esboçou um modelo que pode ser visualizado na figura 13. Ao aumentar a velocidade do fluxo, aumenta-se também a quantidade de movimento das espécies envolvidas no processo, em comparação com a condição de ausência de fluxo (estagnação). Assim, as espécies localizadas próximas a região perto da parede têm energia cinética suficiente para afetar os íons e alterar a estrutura da dupla camada elétrica.

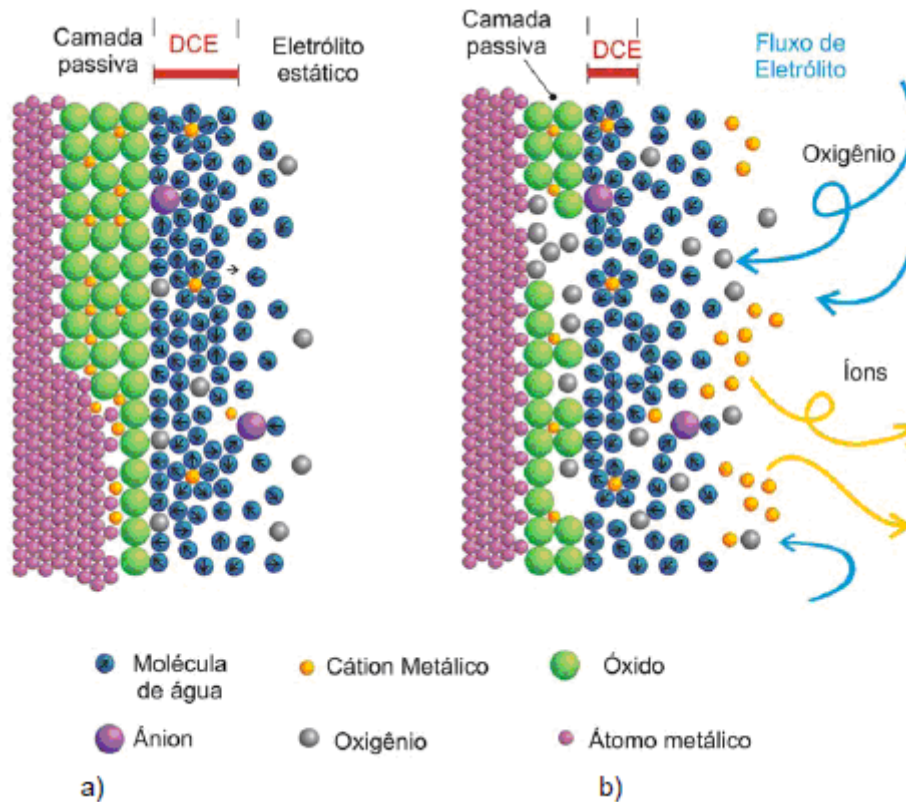


FIGURA 13: MECANISMO DE FORMAÇÃO DA CAMADA PASSIVA NO AÇO AISI 304 EM ELETRÓLITO ESTÁTICO DE NaCl 3,5% (A) E PARA ELETRÓLITO EM MOVIMENTO (B) (LOPEZ, 2007)

Nas reações de corrosão, os íons agressivos devem chegar até a superfície do metal e os produtos de corrosão devem ser levados para longe da superfície. Íons e moléculas podem alcançar a superfície metálica por difusão molecular, como resultado de um gradiente de concentração. A quantidade de matéria (espécies) que alcança a superfície é aumentada pela ação do fluxo. Adicionalmente, os íons de  $\text{Fe}^+$  dissolvidos, são levados embora, aumentando consideravelmente a taxa de reação.

Numa solução estagnada, os átomos da superfície metálica entram na solução como íons, por um processo eletroquímico (Figura 13(a)). Esse processo de formação da camada passiva requer a presença de oxigênio. Com o fluxo, o transporte de oxigênio até a superfície melhora, mas os íons de Fe, necessários para a formação da camada passiva, vão embora facilmente devido ao aumento de transferência de massa através da camada de difusão, portanto a formação da camada passiva se torna mais difícil. Esse fenômeno é mostrado na figura 13(b), onde se mostra uma camada passiva mais fina e descontínua. Portanto, a camada

passiva formada em condições de fluxo é mais fina e menos resistente do que a formada em condições de estagnação (LOPEZ,2007).

### 2.5.7 O Eletrodo Cilíndrico Rotativo

Já foi discutido anteriormente que o movimento de um fluido pode influenciar no mecanismo e na taxa de corrosão experimentada por um material. Nos processos em que a taxa de transferência de massa está controlando o processo corrosivo, a taxa de corrosão pode, em teoria, ser calculada a partir do coeficiente de transferência de massa, da geometria do arranjo experimental e do meio, onde a diferença de concentração limita o processo.

Um grande número de sistemas têm sido utilizados para reproduzir o processo de corrosão na presença de fluxo de um fluido, em laboratório. Os sistemas mais utilizados são os seguintes: o *impingement jet*, as células de fluxo, o eletrodo de disco rotativo e o eletrodo de cilindro rotativo. Neste cenário, o eletrodo de cilindro rotativo é um dos aparatos que tem aumentado a sua popularidade. As razões para isso são as seguintes:

- apresenta condições hidrodinâmicas definidas em baixas velocidades de rotação,
- permite correlações com o coeficiente de transferência de massa (número de Sherwood), a velocidade do fluxo (número de Reynolds) e as propriedades físicas do fluido (número de Schmidt),
- permite uma distribuição uniforme de corrente e potencial,
- as características do fluido são independentes da posição da superfície do eletrodo,
- é de fácil montagem e desmontagem,
- as taxas de corrosão podem ser estimadas por perda de massa ou medidas eletroquímicas,
- facilidade para relacionar resultados obtidos experimentalmente a partir do cilindro rotativo com outras geometrias.

No equipamento envolvendo o eletrodo cilíndrico rotativo (ECR), o corpo-de-prova cilíndrico é rotacionado com uma taxa controlada em um meio corrosivo (Figura 14).



FIGURA 14: ELETRODO CILÍNDRICO ROTATIVO

FONTE: PINE RESEARCH INSTRUMENTATION (2006-2007)

A transição do fluxo laminar ao turbulento ocorre em taxas de rotação muito baixas e as condições hidrodinâmicas matematicamente definidas são obtidas na superfície do eletrodo.

O número de Reynolds, usando o diâmetro do eletrodo como parâmetro de comprimento, fornece uma medida efetiva das características do fluido, como já foi citado anteriormente. A equação 16 nos permite determinar este parâmetro.

$$\text{Re} = \frac{du}{\nu} \quad (16)$$

Onde:

d = medida do diâmetro do cilindro (m)

u = velocidade superficial do cilindro (m/s)

$\nu$  = viscosidade cinemática do fluido (m<sup>2</sup>/s)

Sabendo que a taxa de rotação é expressa em rpm, então de acordo com a equação 17, é possível de se determinar a velocidade tangencial do cilindro a partir da taxa de rotação programada no equipamento.

$$u = \pi \cdot d \cdot f \quad (17)$$

Onde:

d=diâmetro do cilindro em m

$\pi$  = constante adimensional igual a aproximadamente 3,14

f=freqüência ou taxa de rotação em Hz

Segundo Brunetti (2008), a região de transição do fluxo laminar para o turbulento, ocorre para números de Reynolds entre 2000 e 2400. Neste regime ocorre a formação do vórtice de Taylor no espaço entre os eletrodos e a operação no regime de transição não é aconselhável para estudos eletroquímicos. Para Reynolds maiores que 2400, o fluxo totalmente turbulento é mantido. Sabe-se que a turbulência é um fenômeno indesejável, porém inevitável, porque cria maior resistência ao escoamento; no caso da corrosão eletroquímica, a turbulência promove o contato de todas as espécies advindas da superfície do metal com o fluido, assim o transporte de massa é substancialmente aumentado com o aumento da taxa de rotação. Para Reynolds menores que 2000, tem-se um fluxo laminar, onde é possível verificar as condições hidrodinâmicas sob as quais o cilindro rotativo está operando. O fluxo turbulento é usado frequentemente nas indústrias, mais do que o fluxo laminar, por aumentar a eficiência do transporte de fluido e possibilitar a redução de custos. Neste trabalho, como é de interesse estudar o efeito do fluxo no processo de corrosão do cilindro e possibilitar a correlação com situações reais de corrosão em dutos, será abordado apenas a descrição do regime de fluxo turbulento.

Silverman (2008), relacionou a taxa de rotação do eletrodo cilíndrico rotativo com a velocidade de transporte de um fluido num duto comercial ( $u'$ ), os resultados foram sintetizados na equação 19, que considera o duto e o cilindro hidraulicamente lisos.

$$u' = 0,1185 \left[ \left( \frac{\mu}{\rho} \right)^{-0,25} \left( \frac{d_{cyl}^{3/7}}{d_{pipe}^{5/28}} \right) Sc^{-0,0857} \right] u_{pipe}^{5/4} \quad (18)$$

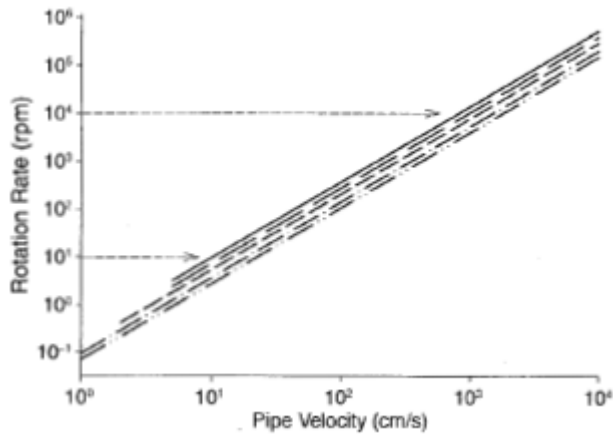


FIGURA 15: TAXA DE ROTAÇÃO DO CILINDRO COMO FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE OPERAÇÃO DE UM DUTO TÍPICO, PARA OS SEGUINTE DIÂMETROS: (—) 5CM, (---) 10 CM, (-.-.-) 50CM E (.....)100CM. (SILVERMAN, 2008)

A figura 16 mostra os parâmetros hidrodinâmicos para o eletrodo cilíndrico rotativo, obtidos por métodos computacionais.

Rotation Rate $F$ (RPM)	Rotation Rate $\omega$ (rad / sec)	Surface Velocity <sup>±</sup> $U_{cyl}$ (cm / sec)	Wall Shear Stress <sup>±</sup> $\tau_{cyl}$ (g cm <sup>-1</sup> s <sup>-3</sup> )	Reynolds Number <sup>±</sup> $Re$ (unitless)
5	0.524	0.31	0.0025	42
10	1.047	0.62	0.0082	84
20	2.094	1.26	0.0267	169
50	5.236	3.14	0.1270	422
100	10.47	6.28	0.4125	844
200	20.94	12.6	1.3402	1688
500	52.36	31.4	6.3631	4219
1000	104.7	62.8	20.674	8438
2000	209.4	125.7	67.169	16876

\* These quantities assume a typical Pine RCE tip with outer diameter 1.2 cm rotating in water at 25°C.  
For pure water at 25°C, the density is 0.997 g cm<sup>-3</sup> and the absolute viscosity is 0.00891 g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

FIGURA 16: PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS PARA O ECR  
FONTE: PINE RESEARCH INSTRUMENTATION

## 2.6 MÉTODOS UTILIZADOS PARA O MONITORAMENTO DA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>

Existem várias técnicas para o monitoramento da corrosão por CO<sub>2</sub>, porém as mais utilizadas são: cupons de perda de massa, análise de ferro nas correntes de fluido, polarização linear (RPL), sondas de resistência eletroquímica (REL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (DURNIE *et al*, 2002).

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

Outro método, relativamente simples e rápido, é a análise de ferro nas correntes de fluido. Infelizmente, esta técnica é insensível à localização dos problemas de corrosão, fornecendo a taxa de corrosão global do sistema. A concentração de ferro antes do sistema em estudo deve ser considerada para que a taxa de corrosão não seja superestimada. Os produtos de corrosão por CO<sub>2</sub> podem ficar aderidos à superfície metálica e a contagem de ferro dissolvido pode não refletir a extensão real dos problemas de corrosão. Independente disto, este método tem sido usado amplamente para o monitoramento da corrosão, onde a concentração de ferro é medida diariamente (ou com maior frequência) (DURNIE *et al*, 2002).

As medidas das taxas instantâneas de corrosão são normalmente obtidas através de medidas eletroquímicas como RPL, REL e EIS. As sondas são inseridas nas regiões de fluxo e os equipamentos podem ser acoplados a sistemas automáticos, permitindo monitoramento contínuo da corrosão. Alguns problemas podem existir no uso da RPL e REL, caso a solução tenha baixa condutividade e/ou a sonda fique recoberta com óleo/hidrocarbonetos. Conseqüentemente, as sondas são instaladas cuidadosamente nas linhas de forma a garantir que fiquem imersas em água, fornecendo leituras confiáveis. Por esta razão, estão normalmente localizadas em linhas de *bypass*, fora do fluxo principal, onde é mais fácil deixá-las nesta condição (DURNIE *et al*, 2002).

O estudo da corrosão por CO<sub>2</sub> também pode ser realizado por voltametria para avaliação da região anódica. Às vezes, é possível observar dois picos de

passivação, ou duas densidades de correntes máximas. Após o primeiro pico, o ferro se encontra no estado pré-passivado. Este comportamento tem sido atribuído a dois mecanismos de dissolução, o primeiro na região de baixo potencial, com inclinação de Tafel de 0,03 V/década, e a segunda em potenciais mais elevados, com inclinação de Tafel igual a 0,12 V/década. Este primeiro pico diminui com o aumento do pH e dificilmente é encontrado para  $\text{pH} > 6,5$ . Este raciocínio leva a conclusão de que os eletrodos praticamente nunca estão nos seus estados totalmente ativos, mas em estado pré-passivo, com espécies absorvidas na sua superfície. Ainda para análises de voltametria, a concentração de  $\text{NaHCO}_3$ , a agitação e a rugosidade da superfície aumentam a densidade de corrente anódica (VIDEM *et al*, 1993). Videm (2000) e colaboradores relataram que através de voltametria cíclica é possível identificar o mecanismo de dissolução anódica do ferro, sendo ativo para valores de pH baixos e pré-passivo para pH neutro a básico (VIDEM, 2000).

### 2.6.1 Técnicas Eletroquímicas

São técnicas baseadas em medidas eletroquímicas tomadas diretamente no fluido de processo e podem ser: (FÓFANO *et al*, 2007).

- Medições de Potencial: feitas por eletrodos e voltímetros com o intuito de se verificar o potencial de eletrodo do metal no meio. Este método pode ser muito simples e fornecer muitas informações a respeito do processo corrosivo.
- Extrapolação das Retas de Tafel: com o uso das técnicas de polarização anódica e catódica, pode-se desenvolver um método gráfico que nos permite calcular a taxa de corrosão com pequena margem de erro.
- Resistência de Polarização Linear: é derivada da extrapolação de Tafel e permite sua utilização diretamente em campo
- Amperometria de Resistência Nula: consiste na utilização de amperímetros de alta impedância de entrada, o que permite avaliar em tempo real as correntes envolvidas no processo corrosivo.
- Impedância Eletroquímica: consiste na perturbação com uma pequena variação de corrente ou potencial em torno de um determinado valor.

- Análise Harmônica: consiste na variação cíclica de potencial, é muito pouca utilizada atualmente.
- Ruído Eletroquímico: Consiste na interpretação das variações espontâneas, de pequena amplitude, de corrente ou potencial ao longo do tempo.
- Medidas de Permeação de Hidrogênio: são utilizadas em meios cujo ataque se dá basicamente por reações de redução de hidrogênio. Podem ser volumétricas, com o uso de colunas manométricas ou manômetros, ou eletrônicas.

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

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

#### 2.6.1.1 Potencial de Corrosão

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

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

acompanhar o seu valor ao longo do tempo, acopla-se o multímetro a um registrador.

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

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

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

- *Dissolução da Película de Passivante*: a maioria dos metais, especialmente aqueles que sofrem passivação, possui uma fina película passivante em sua superfície. Quando esses metais são imersos em solução corrosiva, ocorre a dissolução dessa película o que gera uma variação do potencial de corrosão, conforme se visualiza na figura 17.

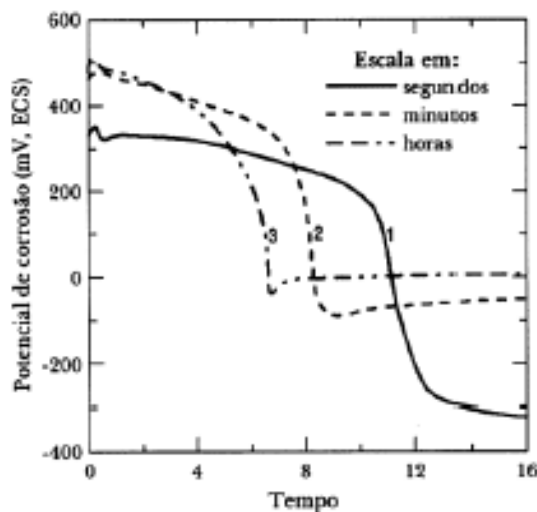


FIGURA 17: VARIAÇÃO COM O TEMPO DO POTENCIAL DE CORROSÃO DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 304 EM SOLUÇÃO 5% $\text{HNO}_3$ . CURVA 1: CORPO DE PROVA LIXADO E EXPOSTO À ATMOSFERA POR 1,5H; CURVA 2: IDEM, POR 170H; CURVA 3: CORPO DE PROVA PASSIVADO E EXPOSTO À ATMOSFERA POR 170 HORAS. (WOLYNEC, 2003)

Analisando-se a figura 17, pode-se observar que inicialmente o potencial de corrosão do metal apresenta um valor elevado, mas que com o passar do tempo e dependendo do tipo de tratamento da superfície decai bruscamente, evidenciando a dissolução da película de óxido formada.

- *Formação da Película Passivante por Precipitação*: em muitos metais pode ocorrer em sua superfície a formação de uma película passiva ou pseudopassiva por precipitação. Entretanto, para a formação dessa película necessita-se de um tempo de saturação e conforme ocorre a precipitação, o potencial de corrosão aumenta bastante.

#### 2.6.1.2 Curvas de Polarização Experimentais

A determinação da curva de polarização é um método destrutivo que utiliza uma grande amplitude de perturbação. Devido ao seu efeito significativo na espécie, a determinação da curva de polarização é útil no estudo das interações naturais do metal-solução, mas não é apropriada para o monitoramento da corrosão. (COTTIS, 2006).

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

Durante a obtenção das curvas de polarização experimentais faz-se necessária a presença de um terceiro eletrodo, o contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar. O contra-eletrodo é feito de material inerte (platina) e serve para permitir a conexão elétrica de forma que uma corrente possa ser aplicada ao eletrodo de trabalho. Também é necessário, que o eletrodo de referência se situe o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho (1 a 2 mm). Isto é importante, pois, durante o levantamento das curvas de polarização tem-se um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo e se estabelece um gradiente de potencial entre ambos, e o valor do potencial passa a ser afetado pela exposição da extremidade do capilar (WOLYNEC, 2003).

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

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0 \quad (19)$$

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

$$\Delta i_c = i_a - |i_c| < 0 \quad (20)$$

Quando esse procedimento é estendido para uma grande faixa de valores de potenciais obtém-se um gráfico  $E$  vs.  $\Delta i$ , como mostrado na figura 18. O potenciostato determina uma curva diferença entre as curvas de polarização das duas reações envolvidas.

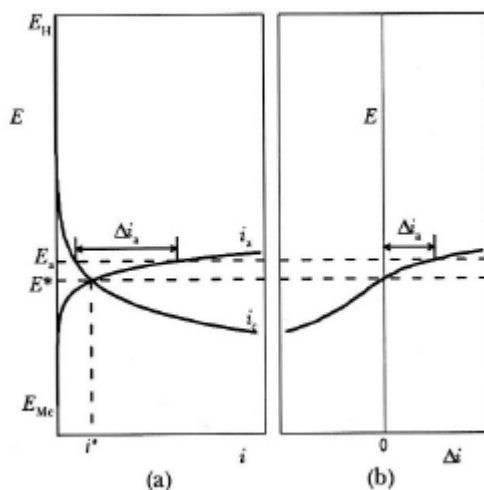


FIGURA 18: CURVA DE POLARIZAÇÃO (B) OBTIDA NUM POTENCIOSTATO PARA UM CASO DE CORROSÃO SIMPLES (A) (WOLYNEC, 2003)

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

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

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

### 2.6.1.3 Curvas de Polarização e Tafel

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

Na polarização, a equação geral que correlaciona a densidade de corrente resultante  $i$  ( $i_a$  ou  $i_c$ ), com a sobretensão aplicada  $\eta$  ( $\eta_a$  ou  $\eta_c$ ) é dada pela equação de *Butler-Volmer* (equação 20) que constitui a equação geral da cinética do eletrodo.

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right] \quad (21)$$

A equação 21 é bastante complexa, mas pode ser simplificada para valores de sobretensão, em valor absoluto, superiores a 0,03 volts, pois assim, um de seus termos torna-se desprezível em relação ao outro. Assim, quando se tem  $\eta_a > 0,03$  volts, o segundo termo torna-se desprezível com relação ao primeiro, e equação anterior fica:

$$i_a = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha z F \eta_a}{RT}} \quad (22)$$

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

$$i_c = i_0 \cdot e^{\frac{-(1-\alpha)zF\eta_c}{RT}} \quad (23)$$

A figura 19 mostra um diagrama de Tafel, onde é possível compreender a cinética eletroquímica de uma reação. Para um único eletrodo, a equação de Tafel pode ser descrita pela equação 24.

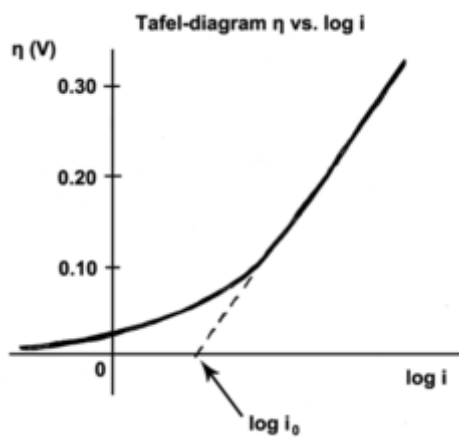


FIGURA 19: CURVA DE TAFEL PARA UM PROCESSO ANÓDICO (BARD, 2001)

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

Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, a maneira mais conveniente de expressar a curva de polarização é num diagrama  $E$  vs.  $\log|i|$  (figura 20). Este diagrama tem a vantagem de que a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é uma reta. Também, aparece no diagrama todos os coeficientes da equação: os declives de Tafel são os declives das retas, enquanto a densidade

de corrente de troca  $i_0$  é o intercepto das retas com o eixo de  $\log|i|$  passando pelo potencial de equilíbrio  $E_e$  ( $\eta=0$  para  $i=i_0$ ) (WOLYNEC, 2003).

Numa mesma solução, e, portanto para um mesmo valor do potencial de equilíbrio  $E_0$ , as duas retas (eventualmente extrapoladas) relativas, respectivamente, 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).

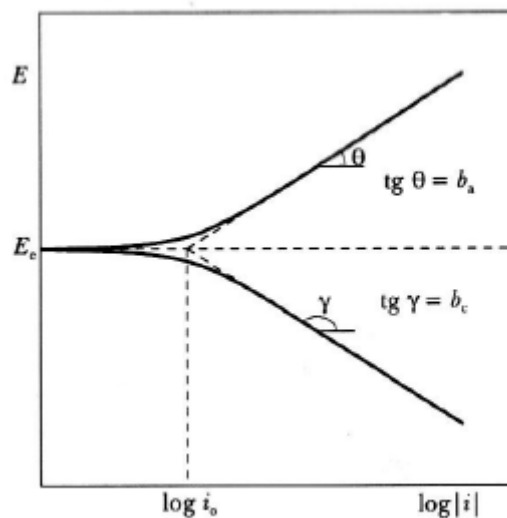


FIGURA 20: CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA E CATÓDICA NUM DIAGRAMA MONOLOGARÍTMICO (WOLYNEC, 2003)

#### 2.6.1.4 Método da Polarização Linear

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

A resistência a polarização está relacionada com a taxa de corrosão generalizada para metais no potencial de corrosão  $E_{corr}$  ou próximo dele. As medidas de resistência a polarização são um método acurado e rápido para medir a taxa de

corrosão generalizada. Ela tem aplicação no monitoramento em tempo real da corrosão (ASTM G 59-97, 2008).

O método da resistência a polarização linear tem por base a equação de *Stern & Geary* (1957) para a determinação da taxa de corrosão. Essa equação é muito mais simples para o cálculo da taxa de corrosão do que as equações vistas anteriormente. A equação de *Stern & Geary* é obtida derivando-se a equação de *Wagner-Traud* com relação à  $\Delta E$  e assim temos a equação:

$$R_p = \left( \frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (25)$$

Ou seja, no método da resistência a polarização linear, aplica-se ao metal uma pequena variação de potencial  $\Delta E(t)$ , definida com relação ao potencial de corrosão ( $\Delta E = E - E_{corr}$ ), para então se medir as correntes resultantes. A resistência a polarização,  $R_p$ , de um eletrodo é definido pela equação 25 como o declive da curva de potencial vs. densidade de corrente em  $i=0$  (ASTM G 59-97, 2008).

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

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (26)$$

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

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (27)$$

A unidade das inclinações de Tafel é V. A taxa de corrosão, TC, em mm por ano pode ser determinada pela equação 28 onde EW é a massa equivalente das espécies em gramas e  $\rho$  é a densidade do material em  $\text{g/cm}^3$  (ASTM G 59-97, 2008).

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad (28)$$

Para se calcular a taxa de corrosão  $i_{corr}$ , necessita-se do valor de  $R_p$ , o qual é obtido através da curva de polarização plotada no gráfico  $E$  vs.  $\log/i$ , traçando-se a tangente à mesma no potencial de corrosão.  $R_p$  é o declive dessa tangente.

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

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

$$R_p = \left( \frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \cong \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (29)$$

Essa aproximação, apesar de muito questionada inicialmente, passou a constituir a base de diversos equipamentos comerciais para a medida da taxa de corrosão, com grande aceitação nas indústrias de processos químicos. Isto porque, industrialmente o maior interesse é na monitoração da corrosão, ou melhor, no acompanhamento das variações de corrosividade dos diferentes meios. Não há interesse em saber o valor exato da taxa de corrosão, mas, sim, a sua variação. Neste caso, a aproximação 29 não afeta significativamente os resultados.

Acompanha-se, portanto, o valor do  $R_p$ . Caso o mesmo diminua, significa que a corrosividade do meio aumentou.

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

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

Como visto anteriormente, a determinação da taxa de corrosão pelo método da resistência a polarização linear parte do conhecimento prévio das constantes de Tafel  $\beta_a$  e  $\beta_c$ . Entretanto, isto é um fator limitante do método, pois em muitos casos o valor dessas constantes não é conhecido.

Quando não se possui o conhecimento dos valores das inclinações de Tafel, o método da polarização linear pode ser usado para se estimar a taxa de corrosão dentro de uma faixa de precisão, ou seja, para determinar a ordem de grandeza da taxa de corrosão, mas não o seu valor exato. A faixa de valores de  $\beta$  é limitada geralmente entre 0,03 e 0,18 V. Valores de 0,03 V bem como de 0,18 V são bem raros. Para a maioria das reações os valores de  $\beta$  ficam entre 0,06 V e 0,12 V (WOLYNEC, 2003).

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

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

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

**CAPÍTULO 3**  
**- OBJETIVOS -**

### 3. OBJETIVOS

Conhecido o contexto e os desafios existentes referentes ao controle da corrosão por CO<sub>2</sub> delimitam-se os objetivos deste trabalho.

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência da condição de rugosidade superficial e tensão de cisalhamento no mecanismo da corrosão no aço carbono AISI 1020, ocasionada pela presença de CO<sub>2</sub> em sistemas submetidos a fluxo, utilizando um eletrodo cilíndrico rotativo.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Quantificar as irregularidades superficiais do aço carbono antes de ser submetido aos ensaios de corrosão.
- Caracterizar o eletrólito de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) saturado com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), com relação ao pH e concentração de O<sub>2</sub>.
- Verificar a influência do CO<sub>2</sub> na taxa de corrosão do aço carbono AISI 1020.
- Parametrizar as condições hidrodinâmicas para o eletrodo cilíndrico rotativo utilizado nesta pesquisa.
- Estudar o comportamento eletroquímico do aço carbono AISI 1020, submetido a diferentes condições de fluxo turbulento num eletrólito de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) saturado com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), a partir de técnicas eletroquímicas convencionais.
- Utilizar duas condições distintas de acabamento superficial para o aço AISI 1020 nas técnicas eletroquímicas.
- Verificar a influência da tensão de cisalhamento na taxa de corrosão por CO<sub>2</sub> em condições estáticas e dinâmicas.

**CAPÍTULO 4**  
**- MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE -**

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Nesta pesquisa, foi feito o estudo 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 metálica, através de uso do eletrodo de cilindro rotativo e técnicas eletroquímicas. A investigação feita baseou-se na análise das curvas de polarização obtidas experimentalmente e nas imagens e dados gerados a partir da técnica de microscopia confocal de varredura laser.

Nas seções seguintes, são apresentadas as técnicas e equipamentos utilizados para a obtenção dos resultados que serão descritos, bem como os métodos de análise utilizados e as características dos corpos-de-prova.

### 4.1 A MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA LASER

A análise da superfície das amostras foi feita utilizando-se um Microscópio Confocal do tipo *LEXT 3D – o/s 4000*. O Microscópio Confocal é um microscópio que emprega uma técnica óptica de imagem para incrementar o contraste e/ou reconstruir imagens tridimensionais utilizando um "pinhole" espacial (colimador de orifício delimitante) para eliminar a luz desfocada.

O equipamento é utilizado para aumentar o contraste da imagem microscópica e construir imagens tridimensionais. A microscopia confocal oferece diversas vantagens sobre a microscopia óptica convencional, incluindo a profundidade de campo, correção de brilho e foco e a capacidade de coletar uma seqüência de seções ópticas. Através da construção de uma imagem óptica de uma superfície, o Microscópio Confocal de Varredura Laser tem a capacidade de criar mapas topográficos. A área de superfície real da amostra pode ser estimada pela construção geométrica da superfície representada por um mapa topográfico. Uma vez que a área de superfície é computada, rugosidade e ondulação da superfície podem ser mensuradas (LANGE *et al.*, 1993).

A figura 21 mostra um esquema simplificado do Microscópio Confocal de Varredura a Laser e a figura 22 mostra uma foto do equipamento.

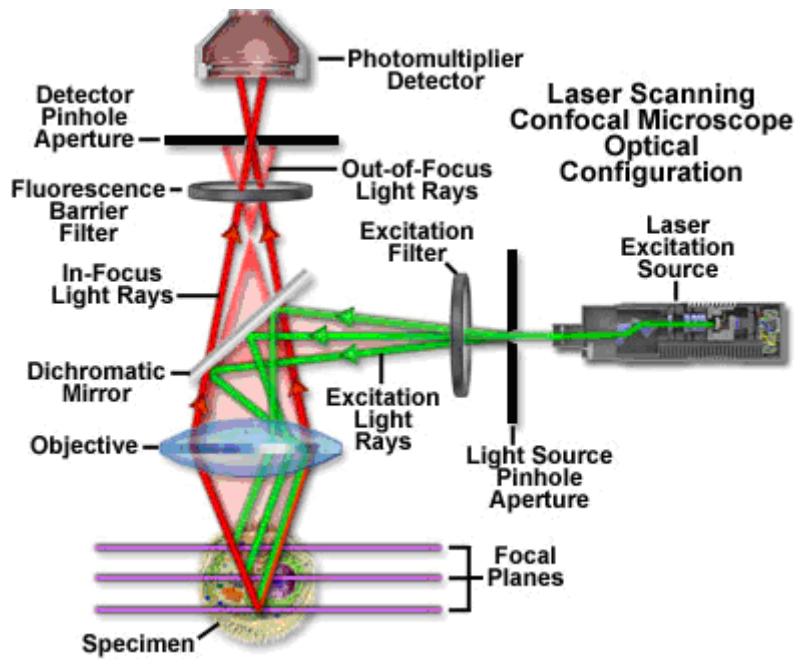


FIGURA 21: ESQUEMA SIMPLIFICADO DO MICROSCÓPIO CONFOCAL COM VARREDURA LASER.



FIGURA 22: O MICROSCÓPIO CONFOCAL COM VARREDURA LASER *LEXT 3D – o/s 4000*.

## 4.2 ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho consistem em cilindros de aço AISI 1020, conforme ilustra a figura 23, onde cada um apresenta as seguintes dimensões:

Diâmetro externo (d) = 12,50 mm

Altura (h) = 8,00 mm

Área superficial exposta ao eletrólito (A) =  $\pi dh = 314 \text{ mm}^2$

Rugosidade média superficial ( $R_a$ ) = 1,076  $\mu\text{m}$

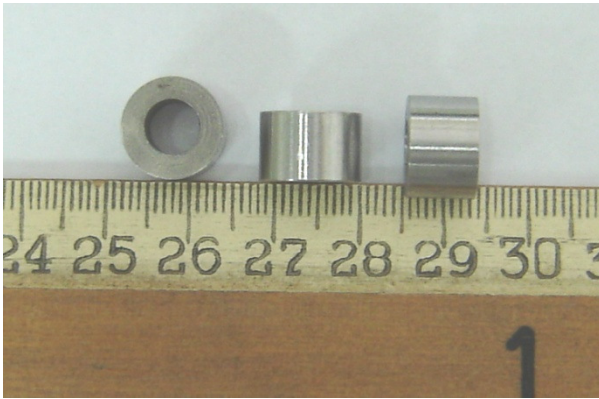


FIGURA 23: ELETRODOS DE TRABALHO (AMOSTRAS)

Antes de cada série de ensaios eletroquímicos, um eletrodo de trabalho diferente era lixado com lixa 1200 para a remoção de eventuais óxidos superficiais, na seqüência a limpeza era feita com algodão embebido em acetona e para finalizar um jato de água deionizada removia os resíduos dos procedimentos anteriores. Para secar os eletrodos foi utilizado papel toalha.

Para verificar a influência da rugosidade superficial nos ensaios eletroquímicos, alguns eletrodos foram submetidos ao jateamento com granalha de aço inoxidável de geometria esférica, numa máquina ROTOMAC, cuja abertura da malha é 0,71 mm. Esta condição atribuiu à superfície dos cilindros um tipo de rugosidade mais próximo ao que ocorre na parede interna de um duto. Mostrando-se mais aplicável do que uma alteração na superfície provocada por lixamento.

### 4.3 PARÂMETRO DE RUGOSIDADE

O parâmetro de rugosidade considerado nesta pesquisa foi o  $R_a$ . A rugosidade média superficial,  $R_a$ , é definida como sendo a altura da linha tal que, no comprimento  $l_m$ , a soma das áreas cheias acima é igual à soma das áreas vazias abaixo dela.

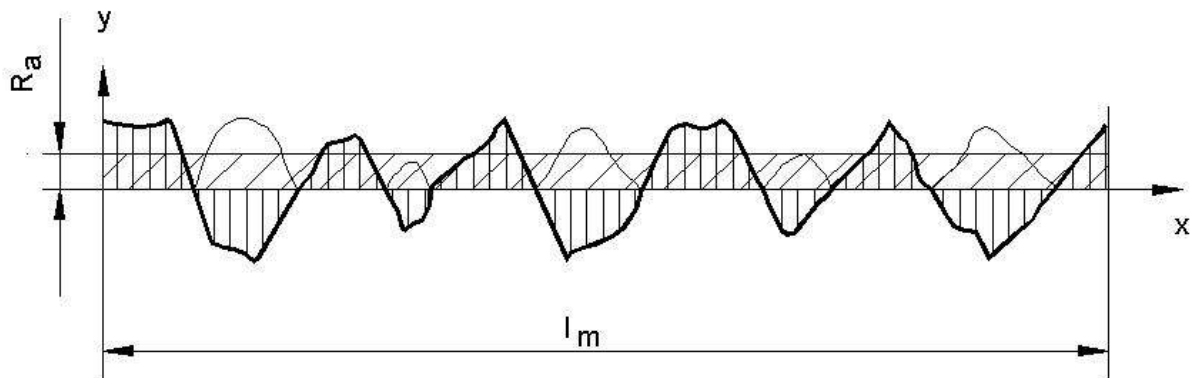


FIGURA 24: PERFIL DE RUGOSIDADE EVIDENCIANDO O PARÂMETRO  $R_a$

Matematicamente, o parâmetro  $R_a$  é definido pela equação abaixo, onde  $h$  é a altura média.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |h_i| \cdot dx$$

### 4.4 O ELETRÓLITO

Como eletrólito foi utilizado uma solução de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) 0,5 M, saturada com  $\text{CO}_2$ , de acordo com as condições utilizadas por Videm e Koren. (VIDEM *et al*, 1993). Essa solução foi feita com água destilada e com o uso de reagente analítico de pureza mínima de 99,7 %. O  $\text{CO}_2$  utilizado possuía 99,9% de pureza.

As condições do eletrólito foram acompanhadas antes de iniciarem as medidas eletroquímicas e foram verificados os seguintes parâmetros: temperatura, pH e concentração de oxigênio [ $\text{O}_2$ ].

A figura 25 ilustra o pHmetro *WTW, modelo 330i* e o oxímetro *Lutron, modelo DO-5510*, utilizados para caracterizar o eletrólito.



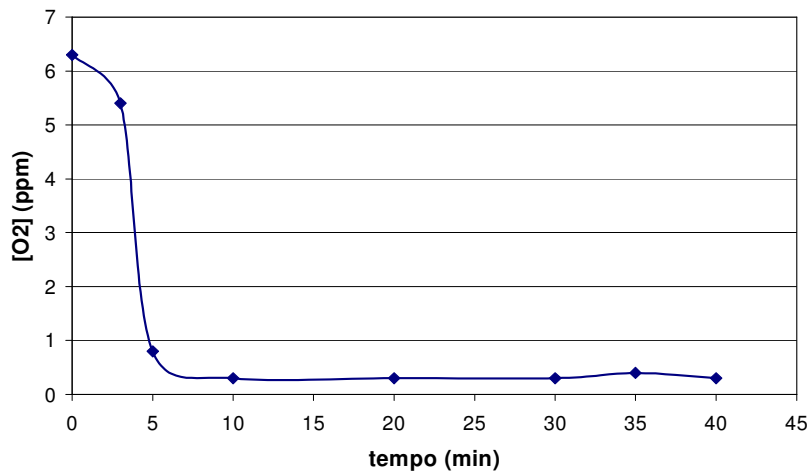
(a)

(b)

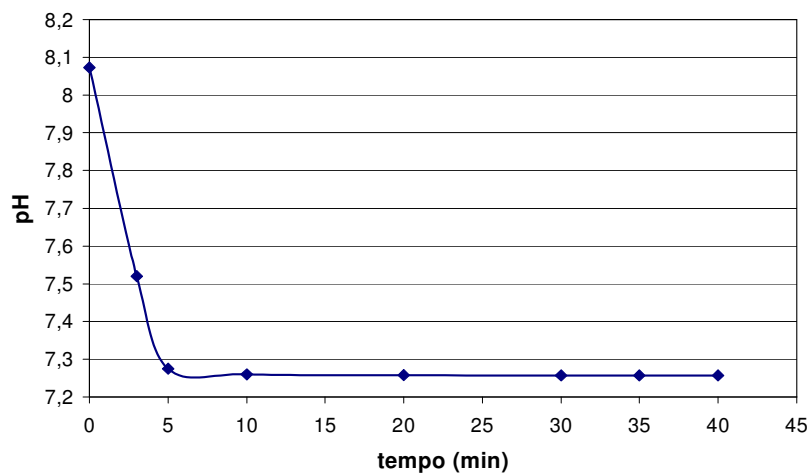
FIGURA 25: (A) PHMETRO E (B) OXÍMETRO

GOMES, 2005 e DOMINGUES, 2010 estudaram o comportamento desta solução durante 40 minutos de borbulhamento de  $\text{CO}_2$  e os seus resultados podem ser visualizados na figura 26. A partir deste é possível verificar que não existe ganho significativo de deaeração após 10 minutos de borbulhamento de  $\text{CO}_2$ .

Desta forma, para se obter a solução nas condições propostas, a solução foi desaerada previamente através do borbulhamento de  $\text{CO}_2$  por 30 minutos contínuos. O borbulhamento foi feito durante a preparação da solução para os testes bem como no decorrer dos mesmos, para se manter uma atmosfera rica de  $\text{CO}_2$  sobre o eletrólito.



(a)



(b)

FIGURA 26: MONITORAMENTO DOS SEGUINTE PARÂMETROS PARA DEAREAÇÃO DA SOLUÇÃO: (a) CONCENTRAÇÃO DE O<sub>2</sub> DISSOLVIDO E (b) PH (GOMES, 2005).

#### 4.5O SISTEMA ELETROQUÍMICO

Para a caracterização do comportamento eletroquímico dos eletrodos de trabalho foram realizados ensaios de corrosão estática e corrosão sob fluxo. Para ambos, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, composta por corpo de vidro com capacidade de cerca de 100 mL e uma tampa com cinco orifícios, modelo RDE0010 da EG&G *Princeton Applied Research* (figura 27). Para os cinco orifícios da tampa, um foi obstruído com rolha e os outros quatro foram destinados aos seguintes instrumentos: o eixo contendo o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência, o eletrodo auxiliar e um borbulhador de gás carbônico (CO<sub>2</sub>).

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



FIGURA 27: CÉLULA ELETROQUÍMICA

Para os ensaios com o sistema em fluxo turbulento, foram utilizadas as seguintes taxas de rotação: 400 rpm, 800 rpm e 1200 rpm, programadas num controlador de rotação também da EG&G Princeton Applied Research para *ring-disk electrode system*, modelo 636. A figura 28 mostra o sistema eletroquímico montado, com a célula eletroquímica conectada ao potenciostato e o controlador de rotação.

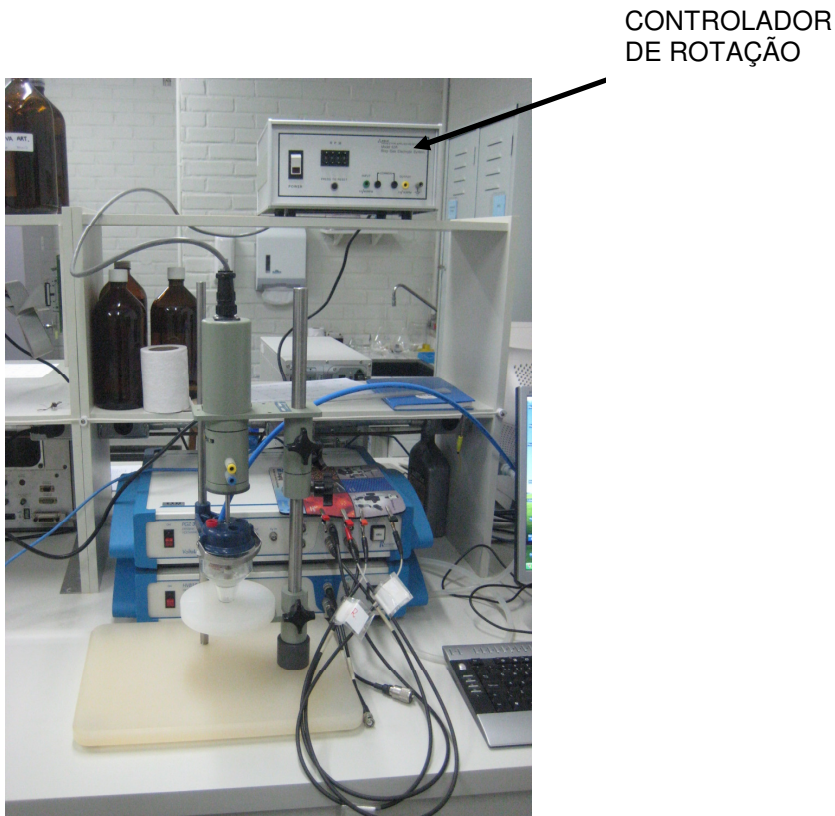


FIGURA 28: SISTEMA MONTADO

Para a realização e aquisição dos dados das medidas eletroquímicas foi empregado um potenciostato *VoltaLab 10* da *Radiometer Analytical*, modelo PGZ 100, controlado pelo *software VoltaMaster 4*. A figura 29 ilustra o sistema completo e em operação, montado no Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).



FIGURA 29: SISTEMA REALIZANDO A AQUISIÇÃO DE DADOS ELETROQUÍMICOS

#### 4.6 OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Para cada seqüência de ensaios eletroquímicos foi utilizado um corpo de prova diferente e as técnicas eletroquímicas utilizadas nos ensaios eletroquímicos foram: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Cronoamperometria, Resistência à Polarização Linear (RPL), Polarização catódica (Extrapolação de Tafel) e Polarização anódica.

Antes e depois da aplicação da técnica eletroquímica de Resistência a Polarização Linear, programou-se uma cronoamperometria no limite de potencial mais negativo para redução de óxidos formados na superfície do eletrodo.

Experimentalmente, tomou-se como base a seguinte seqüência de aplicação das técnicas, com os respectivos parâmetros (GOMES,2005):

- 1) OCP = 15 minutos
- 2) CRONOAMPEROMETRIA = 0,5 minuto em  $E_0$   
1,0 minuto em  $E_0 - 15$  mV
- 3) RPL =  $\pm 20$  mV em torno do potencial de equilíbrio, com velocidade de varredura de 0,2 mV/s
- 4) CRONOAMPEROMETRIA = 0,5 minuto em  $E_0$   
1,0 minuto em  $E_0 - 15$  mV
- 5) POLARIZAÇÃO CATÓDICA = - 600 a -1000 mV em relação ao eletrodo de referência, com velocidade de varredura de 0,1 mV/s
- 6) POLARIZAÇÃO ANÓDICA = - 800 a 200 mV em relação ao eletrodo de referência (ECS), com velocidade de varredura de 1,0 mV/s

#### 4.7 REPETIBILIDADE NOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

Nas técnicas eletroquímicas empregadas, minimizar a propagação dos erros inerentes ao processo experimental e garantir a repetição do fenômeno, utilizando uma mesma metodologia de ensaio, é fundamental para qualificar os resultados obtidos. Dessa forma, todas as curvas obtidas experimentalmente foram realizadas em triplicata, sendo os eletrodos descartados ao final de cada ensaio, permitindo a confirmação do fenômeno observado.

Na figura 30 foram apresentados os resultados experimentais para uma mesma técnica eletroquímica empregada, mesma condição de acabamento superficial e mesma condição para a rotação do eletrodo, com o objetivo de demonstrar a repetibilidade dos ensaios. O comportamento observado em relação ao potencial de equilíbrio indica que não houve variação significativa na condição de superfície do eletrodo, nem da solução. Porém, a pequena variação na corrente de pico ( $I_{pico}$ ) indica que o mecanismo de dissolução que ativa a formação da camada de passivação, segue a mesma cinética de reação.

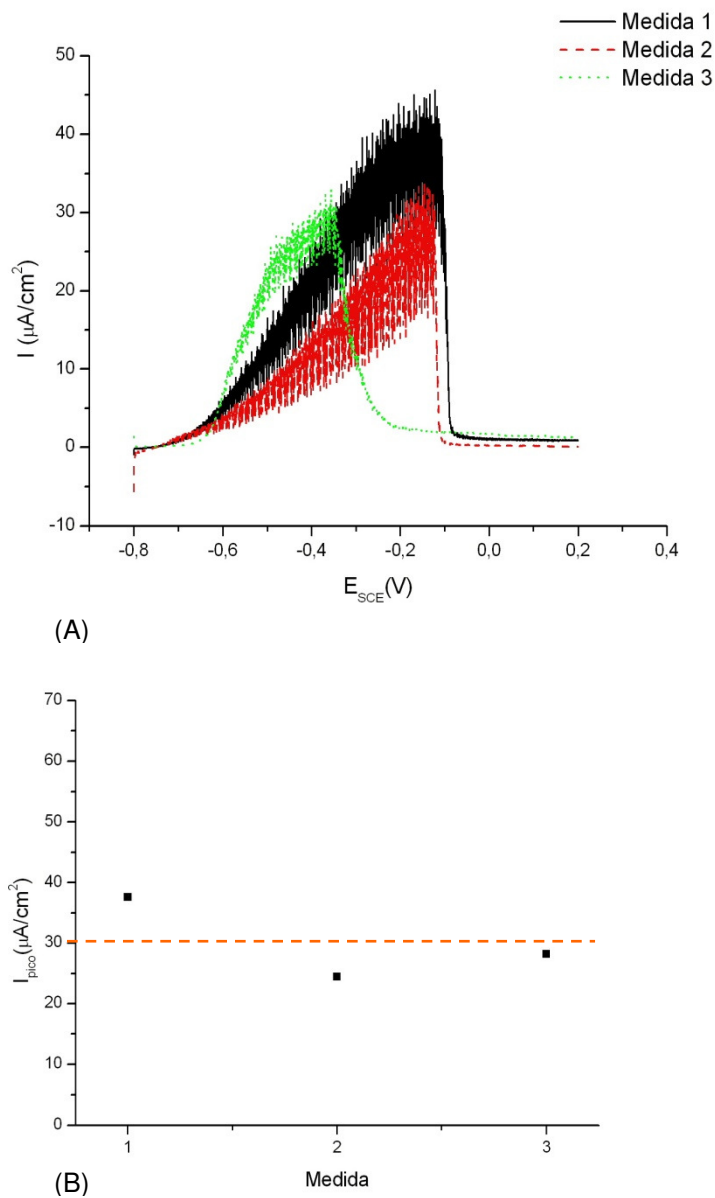


FIGURA 30: (A) SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA e (B) DENSIDADE DE CORRENTE DE PIÇO PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA DE  $\text{CO}_2$ . TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO 400 RPM, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

Dessa forma, as curvas exibidas no capítulo a seguir, foram eleitas a partir da triplicata, como sendo a mais representativa.

**CAPÍTULO 5**  
**- RESULTADOS E DISCUSSÃO -**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO

O eletrólito utilizado para as análises eletroquímicas desta pesquisa, consistiu em uma solução aquosa de  $\text{NaHCO}_3$  a 0,5 M com borbulhamento de  $\text{CO}_2$ , assim duas etapas da solução foram monitoradas:

- antes da deaeração (solução de  $\text{NaHCO}_3$  0,5 M sem de  $\text{CO}_2$ ) e
- após deaeração (solução após 30 minutos de borbulhamento com  $\text{CO}_2$ ).

Os resultados podem ser visualizados na tabela 3, onde são apresentados três valores para cada parâmetro, buscando a confiabilidade nas medidas.

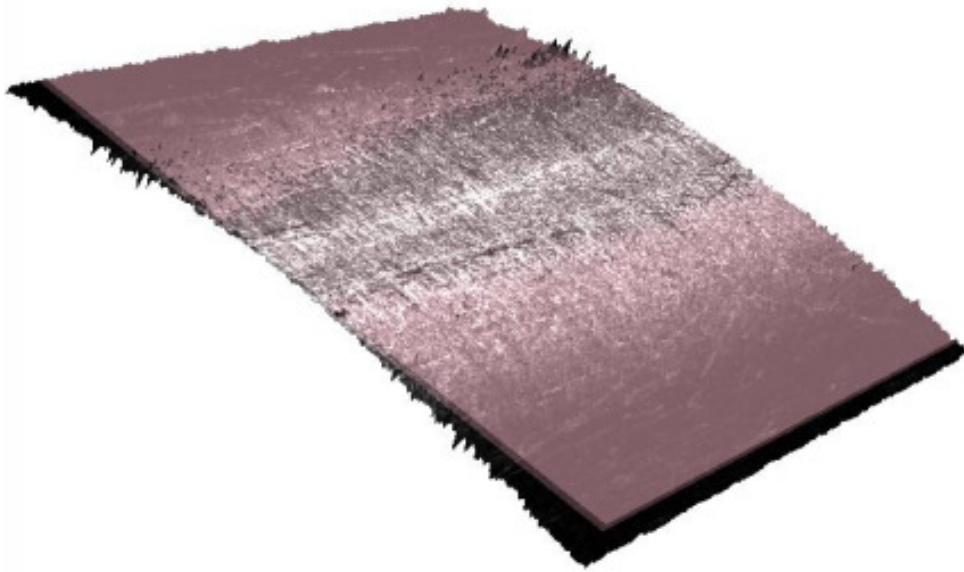
TABELA 3: CARACTERÍSTICAS DO ELETRÓLITO: TEMPERATURA (T), PH E CONCENTRAÇÃO DE  $\text{O}_2$  ( $[\text{O}_2]$ ) NO SEIO DA SOLUÇÃO.

	Antes do borbulhamento	Depois de 30 minutos de borbulhamento de $\text{CO}_2$
T(°C)	24,7	24,8
T(°C)	22,1	22,3
T(°C)	23,3	23,2
pH	8,461	7,477
pH	8,530	7,550
pH	8,771	7,250
$\text{O}_2$ (L)	4,8	0,9
$\text{O}_2$ (mg/L)	3,8	1,0
$\text{O}_2$ (mg/L)	3,8	0,7

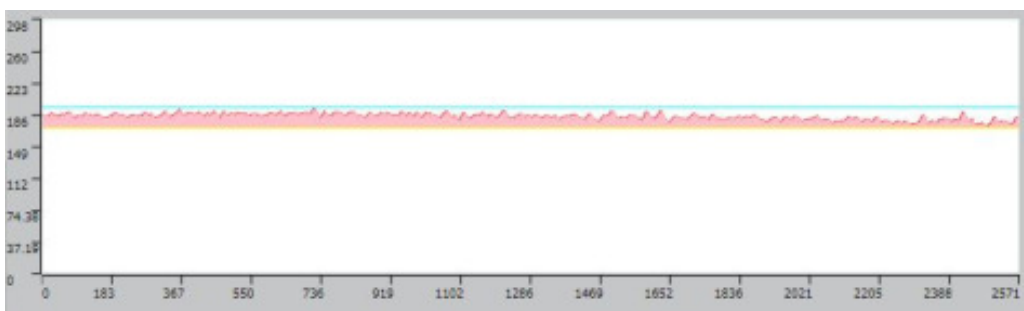
Os valores de pH referentes à solução de  $\text{NaHCO}_3$  0,5 M – com e sem  $\text{CO}_2$  – estão de acordo com os valores publicados por Videm e Koren, 1993. Porém, estes valores são referentes ao seio da solução e não representam o pH na interface solução/metálico. Nesta região, como explicado por Crolet *et al.* (1998) ocorre acidificação do meio, não podendo se desprezar a ação do  $\text{H}^+$ .

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ACABAMENTO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS

Para as amostras ditas "padrão", foram utilizados apenas os procedimentos de limpeza da superfície descritos na seção 4.2, antes da caracterização por microscopia. A imagem e o perfil de rugosidade obtida pela técnica da Microscopia Confocal podem ser visualizados na figura 31.



(a)



(b)

FIGURA 31: (a) IMAGEM 3D DA SUPERFÍCIE E (b) PERFIL DE RUGOSIDADE OBTIDO PARA A AMOSTRA PADRÃO.

A figura 32 apresenta os parâmetros avaliados pelo Microscópio Confocal para quantificar a área da amostra padrão.

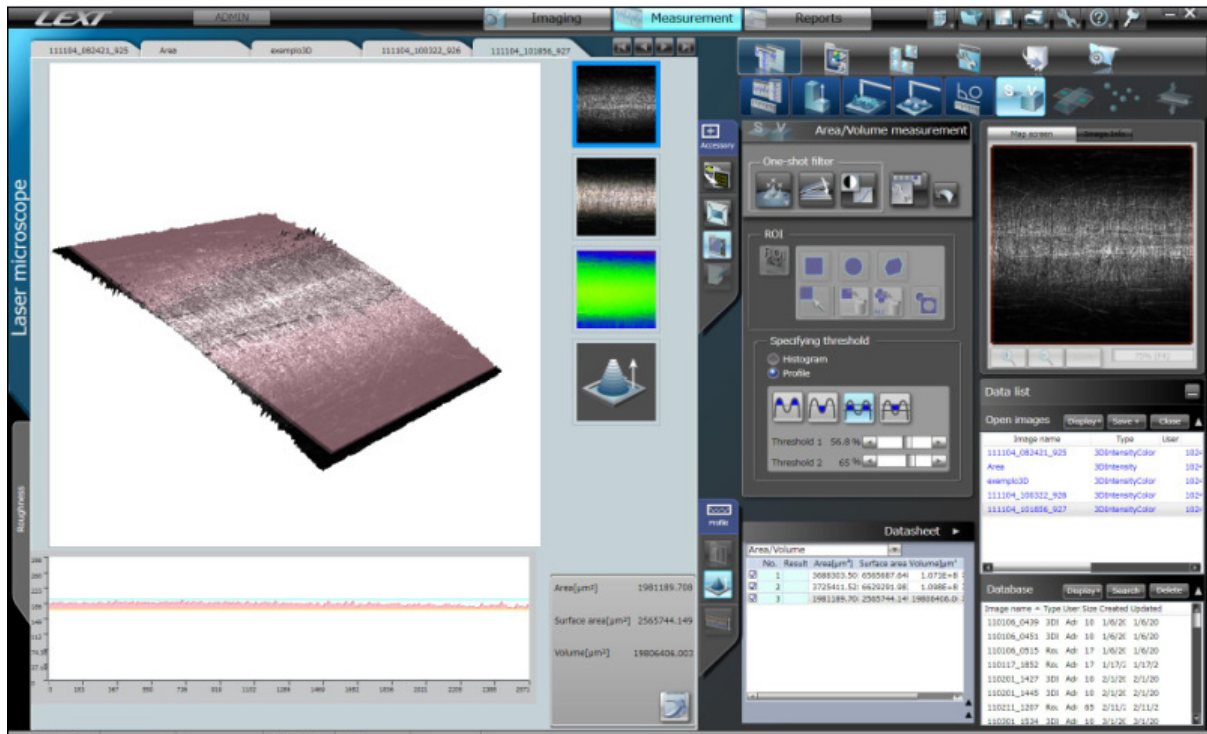
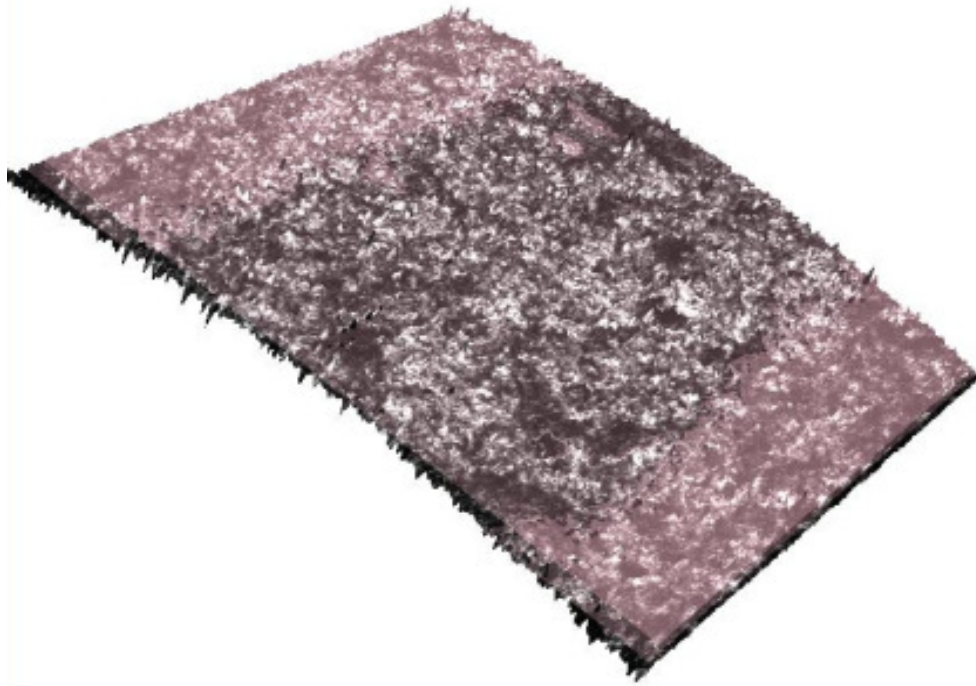


FIGURA 32: DADOS EXIBIDOS PELO MICROSCÓPIO CONFOCAL PARA A AMOSTRA PADRÃO.

Para as amostras com rugosidade aumentada, procedeu-se o jateamento e a limpeza da superfície como descrito na seção 4.2. A imagem e o perfil de rugosidade obtida pela técnica da Microscopia Confocal podem ser visualizados na figura 33.



(a)



(b)

FIGURA 33: (A) IMAGEM 3D DA SUPERFÍCIE E (B) PERFIL DE RUGOSIDADE PARA A AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA (JATEADA).

A figura 34 apresenta os parâmetros avaliados pelo Microscópio Confocal para quantificar a área da amostra com rugosidade aumentada.

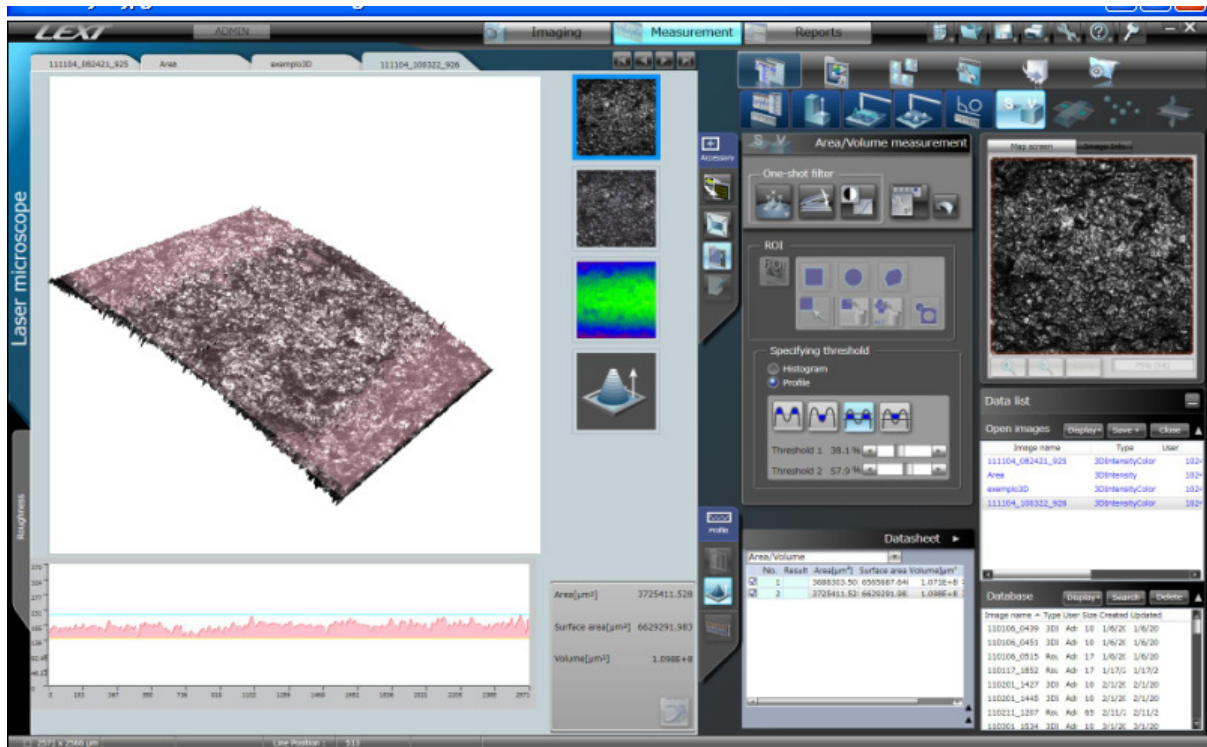
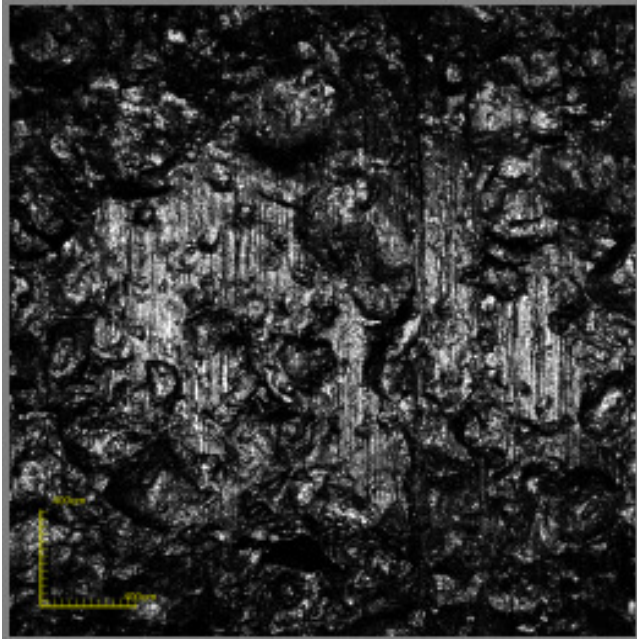
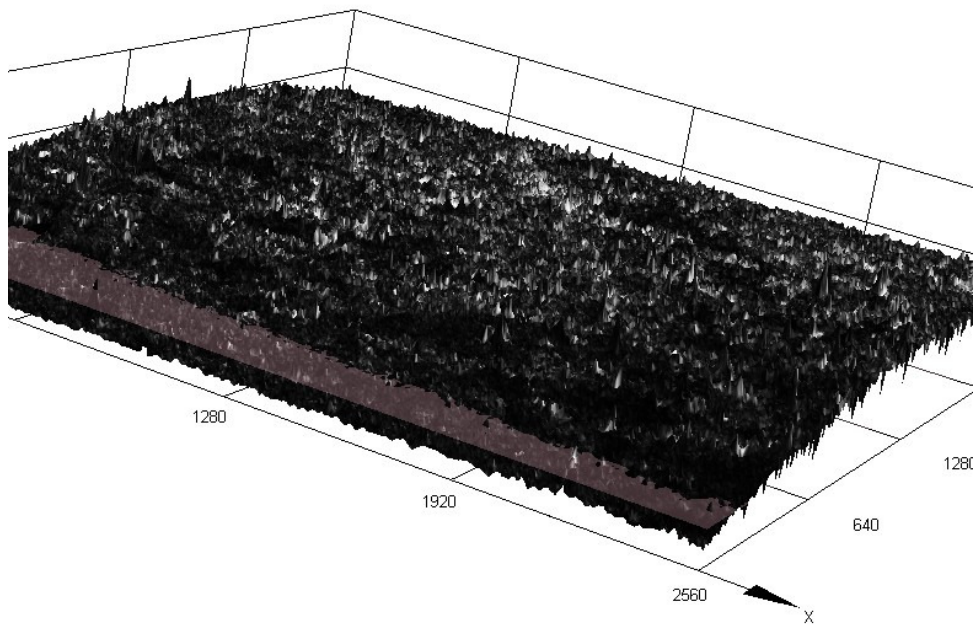


FIGURA 34: DADOS EXIBIDOS PELO MICROSCÓPIO CONFOCAL PARA A AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA.

Sabe-se que não apenas o parâmetro de rugosidade, mas o tipo de rugosidade tem forte influencia no mecanismo de corrosão. O tipo de rugosidade esta associado ao mecanismo de desgaste abrasivo experimentado pela superfície do aço. Dessa forma, a figura 35 ilustra a superfície das amostras com rugosidade aumentada, com protuberâncias e escavações aleatórias advindas do processo de jateamento.



(a) Aumento 100x



(b)

FIGURA 35: (a) TOPOGRAFIA BIDIMENSIONAL E (b) TOPOGRAFIA TRIDIMENSIONAL DAS AMOSTRAS COM RUGOSIDADE AUMENTADA.

O aumento de Rugosidade Média ( $R_a$ ) para as amostras jateadas foi quantificado a partir das imagens 32 e 33 com o auxílio do *software* que acompanha o microscópio confocal, os resultados foram sintetizados na tabela 4. Para as medidas exibidas na tabela 4, o *cutt-off* foi de 2,5 mm.

TABELA 4: PARÂMETRO DE RUGOSIDADE MÉDIA ( $R_a$ ) E PARÂMETRO DE ÁREA SUPERFICIAL (A) DAS AMOSTRAS.

	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	A ( $\text{mm}^2$ )
<b>Amostra padrão</b>	1,076	1,981
<b>Amostra jateada</b>	5,160	3,725

O aumento de área em função do jateamento, foi quantificado pela razão entre os dois parâmetros de área superficial, resultando num fator de área adimensional, F, que será utilizado nas próximas seções.

$$\text{Fator área} = F = \frac{A_{\text{jateada}}}{A_{\text{padrão}}} = \frac{3,725\text{mm}^2}{1,981\text{mm}^2} = 1,880$$

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO FLUXO DO ELETRÓLITO

Inicialmente, serão medidas as dimensões do equipamento que possibilitam determinar a mínima taxa de rotação do eletrodo, de forma a se iniciar uma condição de fluxo turbulento. A figura 36 ilustra as componentes do sistema hidrodinâmico.



FIGURA 36: (a) SISTEMA MONTADO E (b) CILINDRO E CORPO FIXO UTILIZADOS NESTE TRABALHO.

(1) Diâmetro do corpo fixo = 62,90 mm

(2) Diâmetro externo do cilindro = 12,50mm

A região de fluxo é portanto, a região entre o cilindro rotatório e o corpo fixo. A medida desta região será designada por “d” e vale  $d = 25,20$  mm.

Um critério utilizado para definir um regime de fluxo turbulento é baseado no número de Reynolds ( $Re$ ). O número de Reynolds, usando o diâmetro do eletrodo como parâmetro de comprimento, fornece uma medida efetiva das características do fluido, como já foi citado anteriormente. As equações 16 e 17 foram utilizadas para determinar este parâmetro para as taxas de rotação de 400 rpm, 800 rpm e 1200 rpm, considerando que a viscosidade cinemática, seja  $\nu = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (WHITE, 1999).

Dessa forma, a velocidade superficial,  $u$ , para cada condição de rotação do eletrodo pode ser determinada por:

400 rpm:

$$u = 2 \cdot \pi \cdot 6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 6,67 = 0,26 \text{ m/s}$$

$$Re = \frac{0,26 \cdot 12,50 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-6}} = 3250$$

800 rpm:

$$u = 2 \cdot \pi \cdot 6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 13,3 = 0,52 \text{ m/s}$$

$$\text{Re} = \frac{0,52 \cdot 12,50 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-6}} = 6500$$

1200 rpm:

$$u = 2 \cdot \pi \cdot 6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 20 = 0,79 \text{ m/s}$$

$$\text{Re} = \frac{0,79 \cdot 12,50 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-6}} = 9875$$

Os resultados acima estão sintetizados na tabela 5.

TABELA 5: PARÂMETROS DE FLUXO (TAXA DE ROTAÇÃO, NÚMERO DE REYNOLDS E VELOCIDADE).

Taxa de rotação (rpm)	Re	u (m/s)
0	0	0
400	3250	0,26
800	6500	0,52
1200	9875	0,79

De acordo com as equações 16 e 17, pode-se estimar a velocidade tangencial do eletrodo que inicia o regime de fluxo turbulento, ou seja,  $\text{Re} > 2400$  (BRUNETTI, 2008).

Se  $\text{Re} = 2400$  então a equação 16 fica:

$$2400 = \frac{(12,50 \cdot 10^{-3})u}{1 \cdot 10^{-6}}$$

$$u = 1,920 \cdot 10^{-1} \text{ m/s}$$

Pode-se substituir este valor na equação 17, que determina a velocidade tangencial do cilindro, e tem-se:

$$1,920 \cdot 10^{-1} = \pi \cdot 12,50 \cdot 10^{-3} \cdot f$$

$$f = 4,889 Hz = 293,4 rpm$$

Isto significa que quando programa-se a rotação do cilindro para valores superiores a 293,4 rpm, o regime de fluxo em questão é turbulento. Para taxas de rotação inferiores a 293,4 rpm, o regime de fluxo em questão é laminar. Na figura 37, pode-se visualizar o gráfico da variação da velocidade tangencial do cilindro em função da sua taxa de rotação, evidenciando o campo em que o regime de fluxo é turbulento.

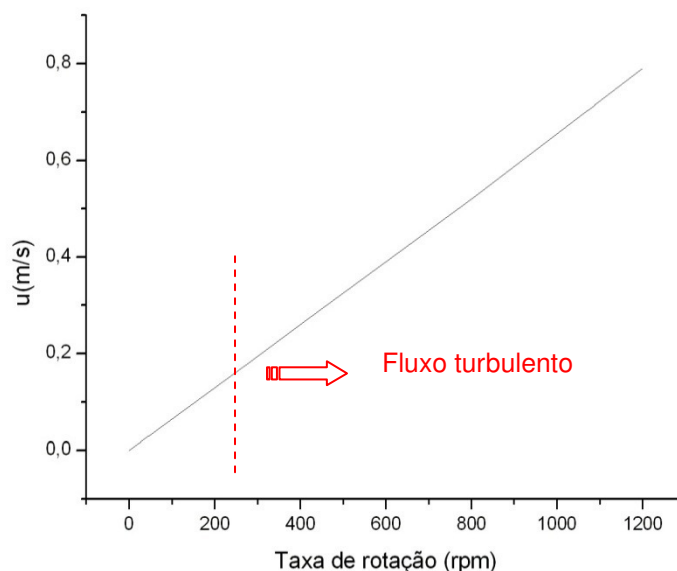


FIGURA 37: VARIAÇÃO DA VELOCIDADE TANGENCIAL DO CILINDRO EM FUNÇÃO DA SUA TAXA DE ROTAÇÃO.

Para relacionar a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) com os parâmetros de fluxo mostrados na tabela 5, foram utilizadas as equações 14 e 15, com as seguintes condições de contorno:

Massa específica do fluido,  $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$

Diâmetro do cilindro,  $d = 12,50 \text{ mm}$

Rugosidade da amostra padrão,  $\varepsilon = 1,076 \text{ }\mu\text{m}$  e

Rugosidade da amostra jateada,  $\varepsilon^* = 5,160 \text{ }\mu\text{m}$ .

As rugosidades  $\varepsilon$  e  $\varepsilon^*$ , advém das diferentes condições de acabamento superficial do cilindro, representadas pelo parâmetro  $R_a$  na tabela 5. Aplicando estes dados nas equações 14 e 15, foram obtidos os valores para a tensão de cisalhamento para cada taxa de rotação estabelecida neste trabalho.

### Padrão

400 rpm para a amostra padrão:

$$\frac{f}{2} = 0,714(3250)^{-0,39} \left( \frac{12,50 \cdot 10^{-3}}{1,076 \cdot 10^{-6}} \right)^{-0,2} = 4,69 \cdot 10^{-3} \quad (14)$$

$$\tau = 4,69 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 0,26^2 = 0,317 N / m^2$$

800 rpm para a amostra padrão:

$$\frac{f}{2} = 0,714(6500)^{-0,39} \left( \frac{12,50 \cdot 10^{-3}}{1,076 \cdot 10^{-6}} \right)^{-0,2} = 3,58 \cdot 10^{-3}$$

$$\tau = 3,58 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 0,52^2 = 0,968 N / m^2$$

1200 rpm para a amostra padrão:

$$\frac{f}{2} = 0,714(9875)^{-0,39} \left( \frac{12,50 \cdot 10^{-3}}{1,076 \cdot 10^{-6}} \right)^{-0,2} = 3,04 \cdot 10^{-3}$$

$$\tau = 3,04 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 0,79^2 = 1,99 N / m^2$$

### Rugosidade aumentada

400 rpm para a amostra com rugosidade aumentada:

$$\frac{f}{2} = 0,714(3250)^{-0,39} \left( \frac{12,50 \cdot 10^{-3}}{5,160 \cdot 10^{-6}} \right)^{-0,2} = 6,41 \cdot 10^{-3}$$

$$\tau^* = 6,41 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 0,26^2 = 0,433 N / m^2$$

800 rpm para a amostra com rugosidade aumentada:

$$\frac{f}{2} = 0,714(6500)^{-0,39} \left( \frac{12,50 \cdot 10^{-3}}{5,160 \cdot 10^{-6}} \right)^{-0,2} = 4,90 \cdot 10^{-3}$$

$$\tau^* = 4,90 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 0,52^2 = 1,32 \text{ N/m}^2$$

1200 rpm para a amostra com rugosidade aumentada:

$$\frac{f}{2} = 0,714(9875)^{-0,39} \left( \frac{12,50 \cdot 10^{-3}}{5,160 \cdot 10^{-6}} \right)^{-0,2} = 4,16 \cdot 10^{-3}$$

$$\tau^* = 4,16 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 0,79^2 = 2,60 \text{ N/m}^2$$

Na tabela 6 estão sintetizados os resultados obtidos através dos cálculos mostrados anteriormente.

TABELA 6: TAXA DE ROTAÇÃO DO CILINDRO E TENSÃO DE CISALHAMENTO:  $\tau$  PARA A AMOSTRA PADRÃO E  $\tau^*$  PARA A AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA (JATEADA).

<b>Taxa de rotação (rpm)</b>	<b><math>\tau</math> (N/m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\tau^*</math> (N/m<sup>2</sup>)</b>
<b>0</b>	0	0
<b>400</b>	0,317	0,433
<b>800</b>	0,968	1,32
<b>1200</b>	1,99	2,60

Na figura 38, pode-se visualizar o comportamento da variação da tensão de cisalhamento do fluido em função da taxa de rotação do eletrodo para diferentes condições de acabamento superficial.

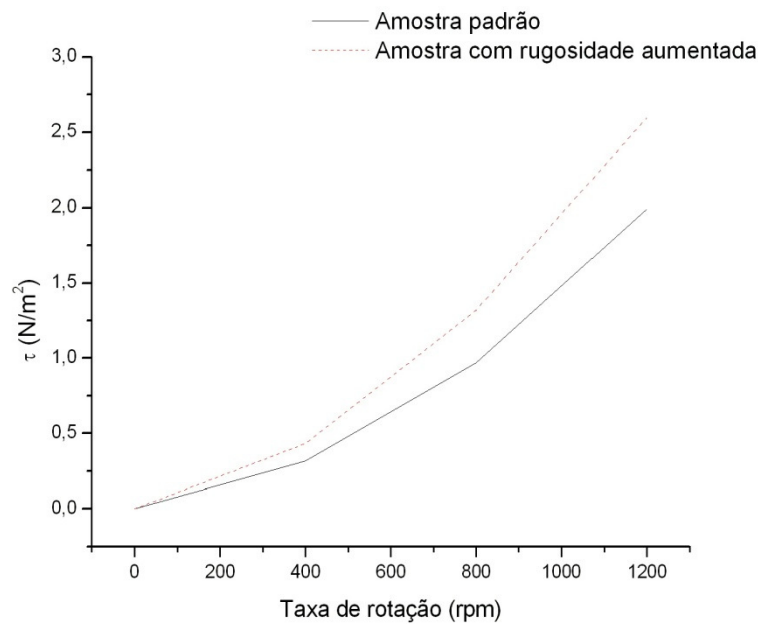


FIGURA 38: VARIAÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO DO FLUIDO EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE ACABAMENTO SUPERFICIAL.

Dessa forma, é notório que a tensão de cisalhamento aumenta com a velocidade do cilindro e a sua rugosidade média superficial. Este comportamento é atribuído às características geométricas do sistema. Para SCHILITING (1979), a ejeção transporta fluido de baixa quantidade de movimento da superfície para o meio e de forma oposta, a intrusão transporta fluido de alta quantidade de movimento do meio para a superfície. Esta troca de estruturas é responsável por 80% dos esforços cisalhantes na parede do cilindro.

#### 5.4O EFEITO DO CO<sub>2</sub> NA CORROSÃO DO AÇO AISI 1020

Para melhor caracterizar o fenômeno da corrosão por CO<sub>2</sub>, foram realizados ensaios eletroquímicos nas amostras de aço AISI 1020 sem o efeito do fluxo, isto é, com a rotação do eletrodo zero. A partir dos ensaios de resistência à polarização linear foram obtidos os seguintes parâmetros eletroquímicos como resultados:

$$E_{\text{corr}} = - 757, 6 \text{ mV}$$

$$R_p = 174,86 \text{ } \Omega\text{cm}^2$$

$$I_{\text{corr}} = 22,9553 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$$

$$\beta_a = 26,1 \text{ mV}$$

$$\beta_c = - 28,1 \text{ mV}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = 268,4 \text{ } \mu\text{m/ano}$$

Quando estes dados são confrontados com a literatura, verifica-se que o aço AISI 1020, quando exposto a uma solução de  $\text{NaHCO}_3$ , apresenta uma taxa de corrosão em torno de  $75 \text{ } \mu\text{m/ano}$  evidenciando que, quando a solução é saturada com  $\text{CO}_2$  essa taxa quase quadruplica.

Na figura 39 tem-se a curva de polarização catódica para a amostra de aço AISI 1020 em solução de  $\text{NaHCO}_3$  saturada com  $\text{CO}_2$  sem efeito do fluxo.

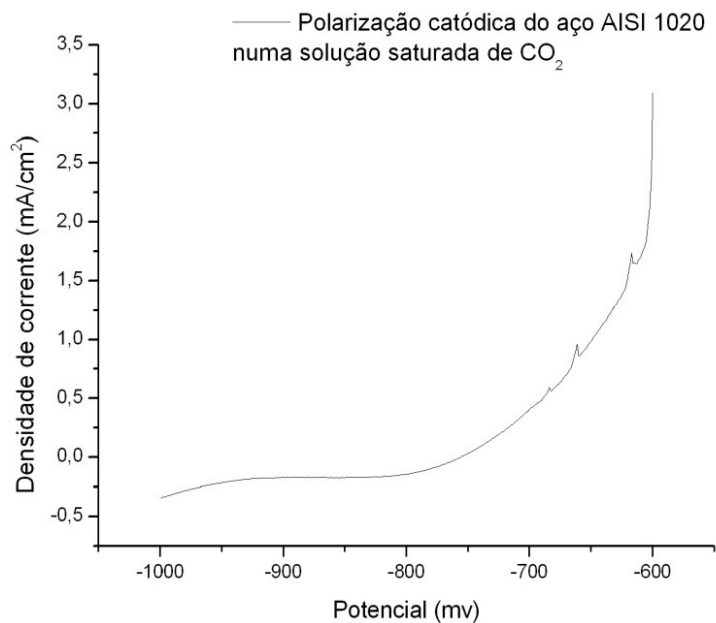


FIGURA 39: CURVA DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$  COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA  $0,1 \text{ mV/s}$ , TEMPERATURA  $25^\circ\text{C}$  E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

Na figura 40 tem-se a curva de polarização anódica para a amostra de aço AISI 1020 em solução de  $\text{NaHCO}_3$  saturada com  $\text{CO}_2$  sem efeito do fluxo. Este pico

que aparece em -0,15 V representa a reação de dissolução do ferro e o início da formação da camada protetora de  $\text{FeCO}_3$ .

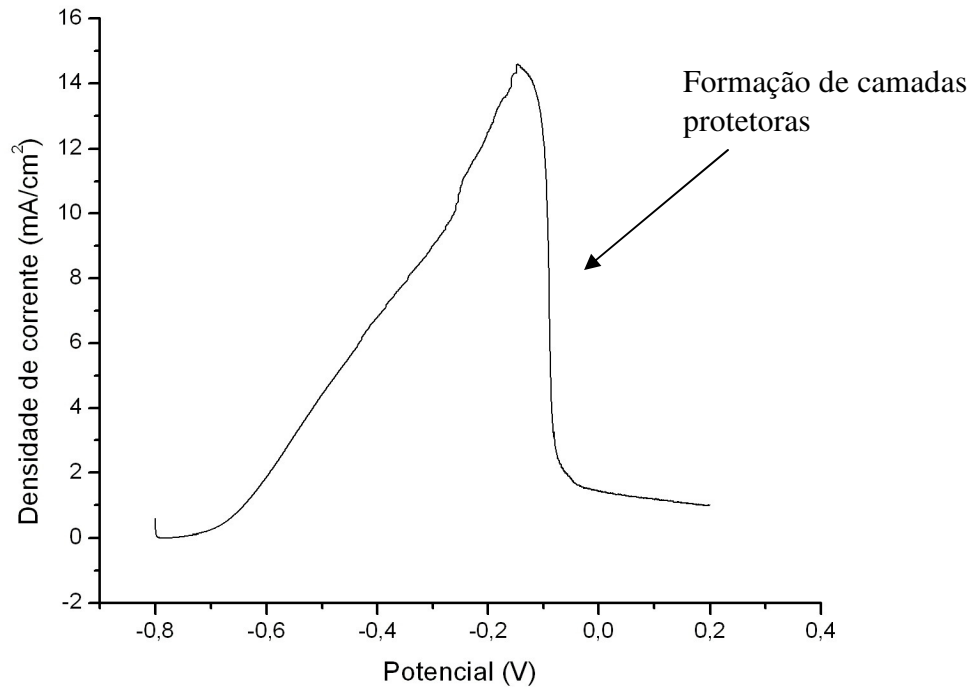


FIGURA 40: CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$ , COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

Quando compara-se a figura 40 com a próxima figura (figura 41), acompanha-se a diferença no mecanismo de corrosão ocasionada pelo fenômeno de hidratação do  $\text{CO}_2$ , confirmando a teoria apresentada na seção 2.1. A ausência de  $\text{CO}_2$  no sistema provoca uma lenta dissolução do aço a uma taxa constante.

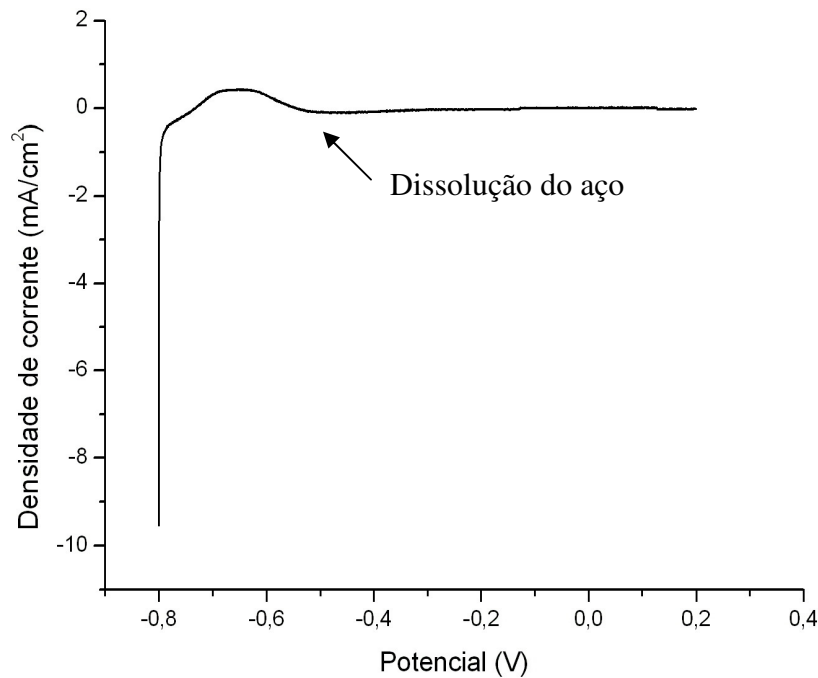


FIGURA 41: CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE  $\text{NaHCO}_3$  SEM  $\text{CO}_2$ . COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

## 5.5 O EFEITO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL NA CORROSÃO POR $\text{CO}_2$ DO AÇO AISI 1020

O processo de jateamento realizado com o objetivo de alterar a rugosidade superficial do aço, pode também provocar o seu encruamento (endurecimento superficial) e assim alterar o comportamento eletroquímico do metal. Apesar disso, quando foi medido o potencial de corrosão para o aço com a superfície jateada, não se observando instabilidade eletroquímica, nem variação significativa no potencial de corrosão, conforme mostra a figura 42. Além disso, o potencial de corrosão para a amostra jateada manteve-se praticamente idêntico ao potencial para o aço padrão, evidenciando que o jateamento não afetou o comportamento eletroquímico do aço.

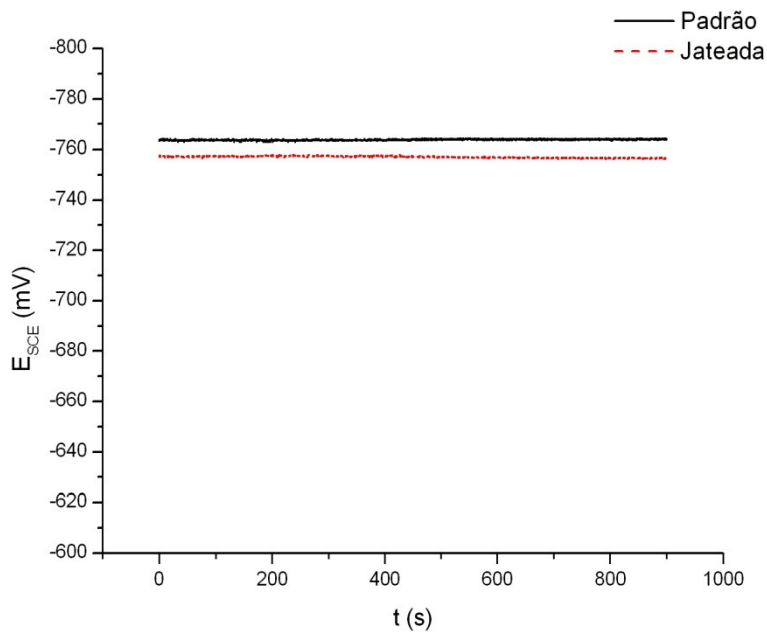


FIGURA 42: COMPARATIVO ENTRE O POTENCIAL DE CORROSÃO PARA O AÇO AISI 1020 COM A SUPERFÍCIE PADRÃO E JATEADA NUMA SOLUÇÃO  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$ , COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, TEMPERATURA  $25^\circ\text{C}$  E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

Com o objetivo de verificar o efeito da rugosidade superficial no comportamento eletroquímico da superfície do aço, foram realizados os ensaios eletroquímicos com rotação zero para o eletrodo.

O ensaio de RPL para a amostra de aço com rugosidade aumentada (jateada), revelou os seguintes parâmetros eletroquímicos como resultados:

$$E_{\text{corr}} = -755,9 \text{ mV}$$

$$R_p = 113,9 \Omega\text{cm}^2$$

$$I_{\text{corr}} = 43,1210 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

$$\beta_a = 28,9 \text{ mV}$$

$$\beta_c = -32,3 \text{ mV}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = 504,3 \mu\text{m}/\text{ano}$$

Estes parâmetros revelam que o aumento da rugosidade superficial, implica num aumento da taxa de corrosão para o aço num meio contendo  $\text{CO}_2$ . Como visto na

seção anterior, a taxa de corrosão para o aço num mesmo meio, sem o efeito da rugosidade é de 268,4  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , praticamente a metade.

Estes resultados são compatíveis com o trabalho de ASMA *et al.* (2011), em que amostras de aço 1020 com diferentes acabamentos superficiais obtiveram as seguintes taxas de corrosão:

Acabamento com lixa 120: Taxa de corrosão = 1 mm/ano

Acabamento com lixa 60: Taxa de corrosão = 1,2-2,5 mm/ano

O aumento na taxa de corrosão para as amostras com maior rugosidade pode ser justificado pelo aumento da área superficial que envolve as reações eletroquímicas.

A figura 43 mostra a curva de polarização catódica para a amostra de aço com rugosidade aumentada.

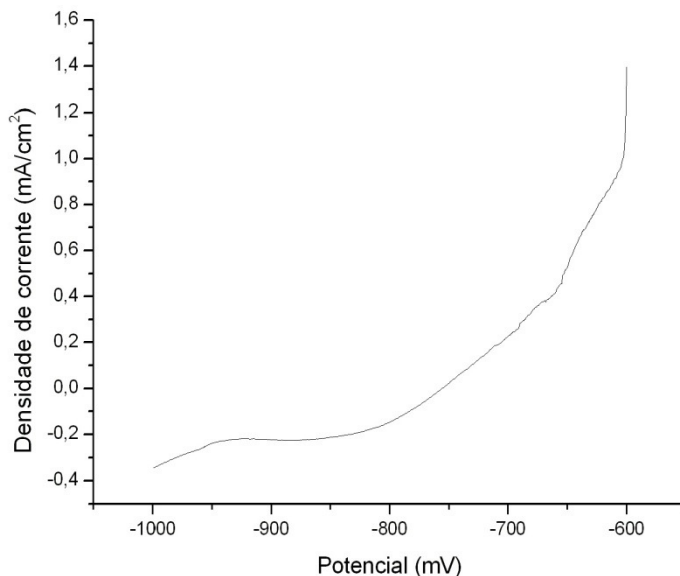


FIGURA 43: CURVA DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA NUMA SOLUÇÃO  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$ , COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA 0,1 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

Na figura 44 acompanha-se o processo de dissolução do aço na curva de polarização anódica.

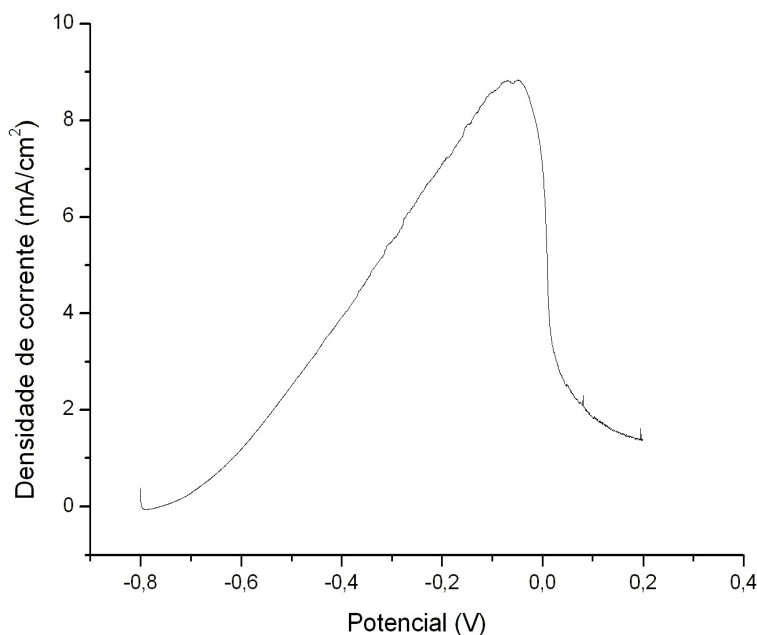


FIGURA 44: CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA NUMA SOLUÇÃO  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$  COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA  $1,0 \text{ mV/s}$ , TEMPERATURA  $25^\circ\text{C}$  E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

Comparando-se a figura 44 com a figura 40, pode-se notar que o efeito da rugosidade provocou um aumento na densidade de corrente, ou seja, taxas de corrosão maiores, e o potencial de pico foi deslocado para valores um pouco mais positivos.

Para verificar o efeito do ganho real de área provocado pelo aumento da rugosidade na superfície das amostras de aço, fez-se a consideração matemática descrita na seção 4.2. O aumento de rugosidade implicou num aumento de área que corresponde a um fator  $F = 1,88$ .

A figura 45 mostra a sobreposição das curvas de polarização anódica para a amostra de aço sem o efeito do fluxo, evidenciando apenas o efeito da rugosidade. Nesta figura, a curva que representa a amostra com rugosidade corrigida é a mesma curva da amostra com rugosidade aumentada, porém com a ordenada multiplicada por  $0,53$ , ou seja,  $1/F$ .

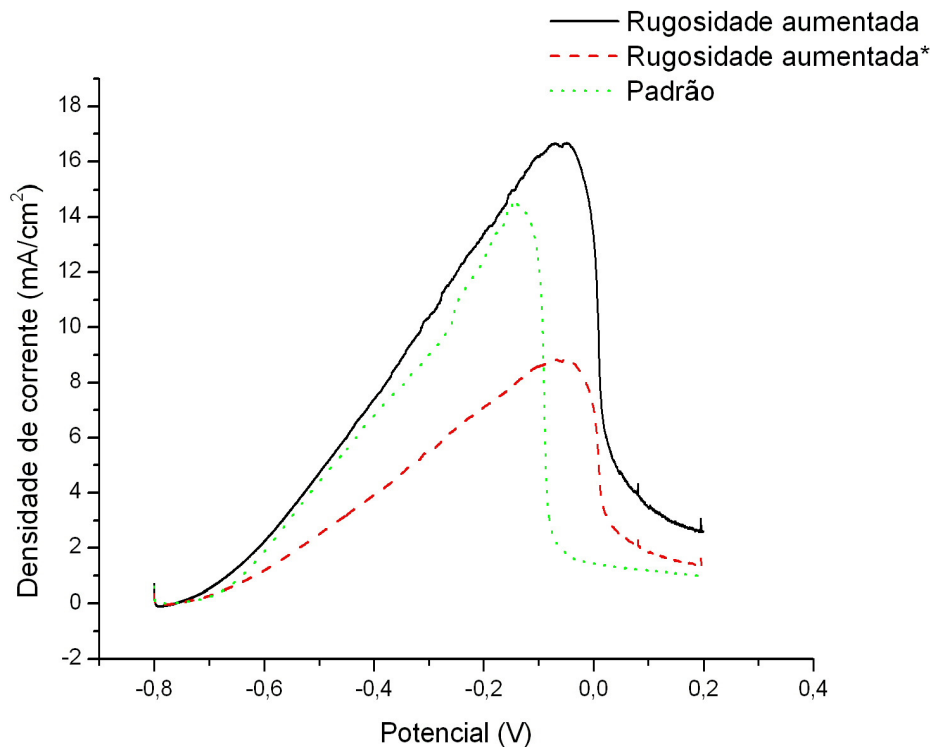


FIGURA 45: SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$ , COM TAXA DE ROTAÇÃO ZERO, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. EVIDENCIANDO O EFEITO DA RUGOSIDADE AUMENTADA E A CORREÇÃO DO FATOR DE ÁREA EM RELAÇÃO À AMOSTRA PADRÃO.

Avaliando outros trabalhos (ASMA *et al.*, 2011; CHENG *et al.*, 2005 e LI *et al.*, 2006) em que outras técnicas são utilizadas para a determinação da taxa de corrosão, observa-se que a taxa de corrosão sempre aumenta para o aço carbono com o aumento da rugosidade. Este aumento, geralmente é atribuído ao efeito do ganho de área ou às tensões superficiais que se originam no mecanismo de alteração de rugosidade, mas em nenhum dos trabalhos citados anteriormente, estes efeitos foram quantificados. Na figura 45, é possível verificar a modificação na amplitude da curva de polarização anódica, quando foi quantificado o ganho real de área para a amostra com rugosidade aumentada. Em relação a amostra padrão, a correção da área de reação pelo fator de área, implica numa queda na taxa de corrosão. Este comportamento é o oposto ao que se considera atualmente na literatura.

## 5.6O EFEITO DO FLUXO DO ELETRÓLITO NA CORROSÃO POR CO<sub>2</sub>

Pelo que foi descrito na seção 5.3, sabe-se que numa taxa de rotação superior a 293 rpm, o regime de fluxo no arranjo experimental passa a ser considerado turbulento. Com o intuito de acompanhar o efeito do CO<sub>2</sub> na dissolução do aço num regime de fluxo turbulento, foram realizados os ensaios de polarização anódica a uma taxa de rotação de 400 rpm, com mostra a figura 46.

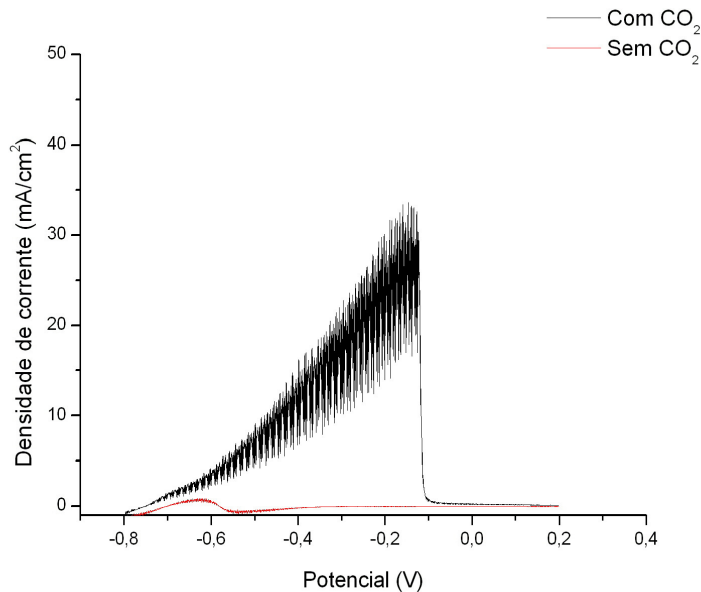


FIGURA 46: SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE NaHCO<sub>3</sub>, COM TAXA DE ROTAÇÃO 400 RPM, VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. EVIDENCIANDO O EFEITO DO CO<sub>2</sub>.

A figura 46 mostra que quando o eletrólito está saturado com CO<sub>2</sub> a dissolução do aço é significativamente mais intensa, atingindo uma densidade de corrente de aproximadamente 35 mA/cm<sup>2</sup>.

A fim de conhecer melhor o efeito do fluxo na corrosão por CO<sub>2</sub>, foram sobrepostas as curvas de polarização anódica para o aço carbono na figura 47. Numa taxa de rotação de 400 rpm, tem-se um regime de fluxo turbulento para o eletrólito e um aumento no potencial de pico e na densidade de corrente. Esse aumento se deve a dificuldade de formação do filme de passivação como consequência dos parâmetros hidrodinâmicos que surgem no escoamento turbulento.

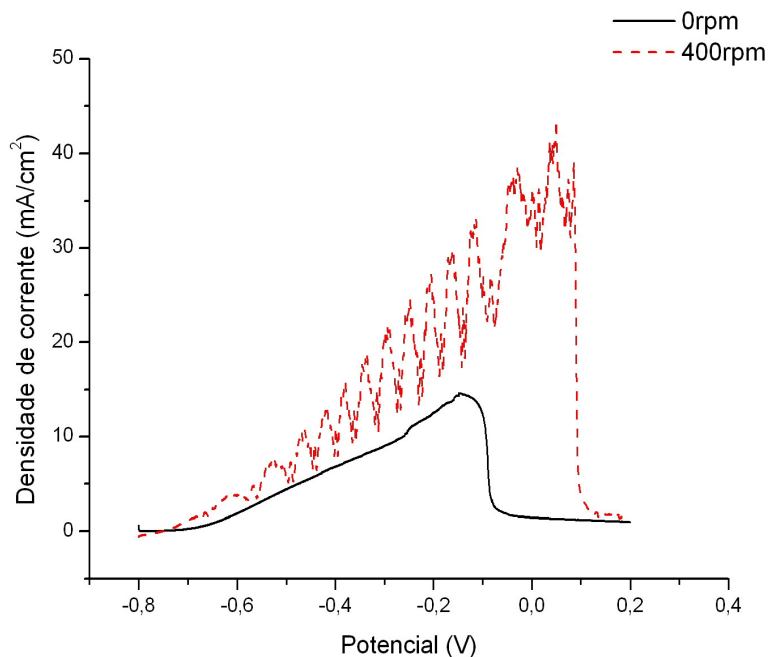


FIGURA 47: SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE  $\text{NaHCO}_3$  EM MEIO SATURADO DE  $\text{CO}_2$ , COM VELOCIDADE DE VARREDURA  $1,0 \text{ mV/s}$ , TEMPERATURA  $25^\circ\text{C}$  E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO. EVIDENCIANDO O EFEITO DA ROTAÇÃO ( FLUXO DO ELETRÓLITO).

A figura 48 ilustra as curvas de polarização anódica para as taxas de rotação: 0 rpm, 400 rpm, 800 rpm e 1200 rpm. Nota-se que a intensidade da corrosão, indicada pela área do pico anódico, depende da velocidade do fluxo. Em condições de estagnação, a convecção natural é a responsável pela transferência de massa e observa-se assim um aumento na densidade de corrente, acompanhado de um deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos (menos nobres). Sabendo-se que em torno de 293 rpm o fluxo torna-se turbulento, o regime de transferência de massa é o de convecção forçada, onde o fluxo manifesta efeitos mecânicos sobre as camadas protetoras. Para 400 rpm nota-se um pequeno ganho na densidade de corrente, porém o potencial de pico desloca-se para valores mais nobres. Para 800 rpm tem-se um máximo na densidade de corrente, diminuindo o potencial de pico, isso é uma evidência de que a camada passiva que se forma na superfície do aço está sendo continuamente removida pela ação do fluxo (UCHOA, 2009 *et al.*). E para 1200 rpm observa-se um fenômeno inverso, a densidade de

corrente diminui para valores menores aos da condição de estagnação e o potencial de pico assume um valor próximo ao obtido em 800 rpm.

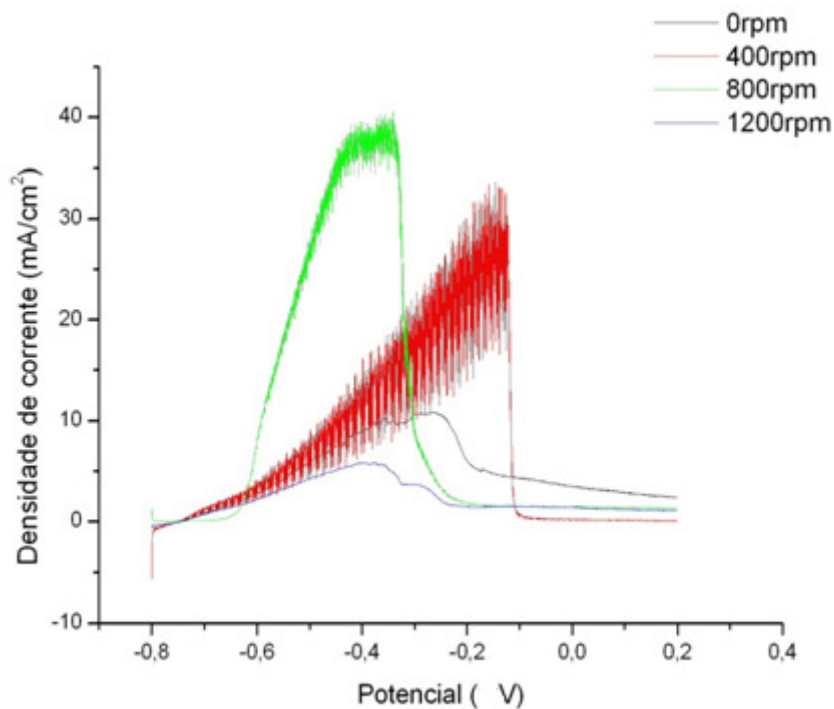


FIGURA 48: CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$ , SUBMETIDO A DIFERENTES TAXAS DE ROTAÇÃO: 0, 400, 800 E 1200RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 1,0 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

A sobreposição das curvas de polarização catódica pode ser visualizada na figura 49. Não se verifica variação da reação para as diferentes taxas de rotação, indicando que o processo catódico está controlado por ativação.

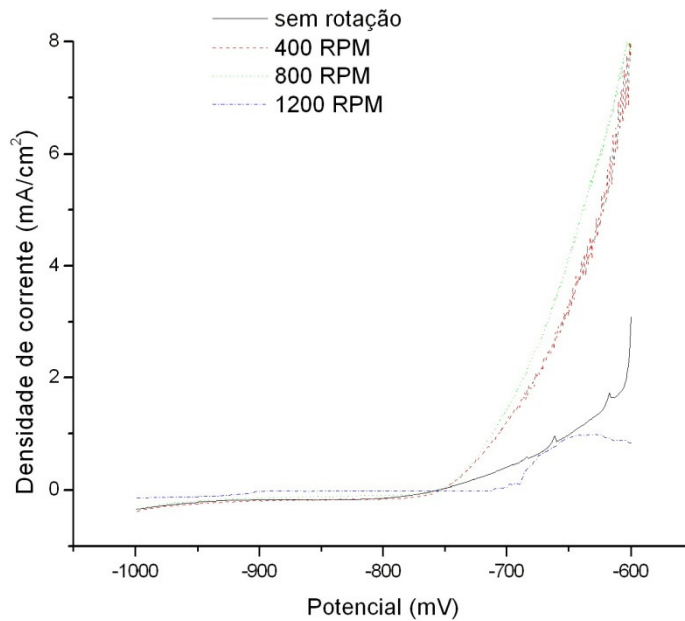


FIGURA 49: SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA O AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$ , SUBMETIDO A DIFERENTES TAXAS DE ROTAÇÃO: 0, 400, 800 E 1200RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,1 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

A tabela 7 mostra os resultados obtidos a partir da técnica de RPL para as amostras do tipo padrão.

TABELA 7: RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA DE AÇO AISI 1020 PADRÃO, A PARTIR DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO PARA DIFERENTES TAXAS DE ROTAÇÃO DO ELETRODO NUMA SOLUÇÃO DE  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$ .

Taxa de rotação (rpm)	400	800	1200
$E_{\text{corr}}$ (mV)	-760,60	-764,60	-750,30
$R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	77,15	106,52	474,67
$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	47,22	16,82	6,97
$\beta_a$ (mV)	20,2	10,6	19,2
$\beta_c$ (mV)	-26,5	-12,2	-22,7
Taxa de corrosão ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )	558,1	196,7	81,55

Os resultados exibidos na tabela 7, foram gerados pelo método de extrapolação de Tafel, utilizando a técnica de RPL de acordo com o que foi descrito

no capítulo 2. Dessa forma, serão apresentadas as figuras 50, 51 e 52, referentes às taxas de rotação estabelecidas.

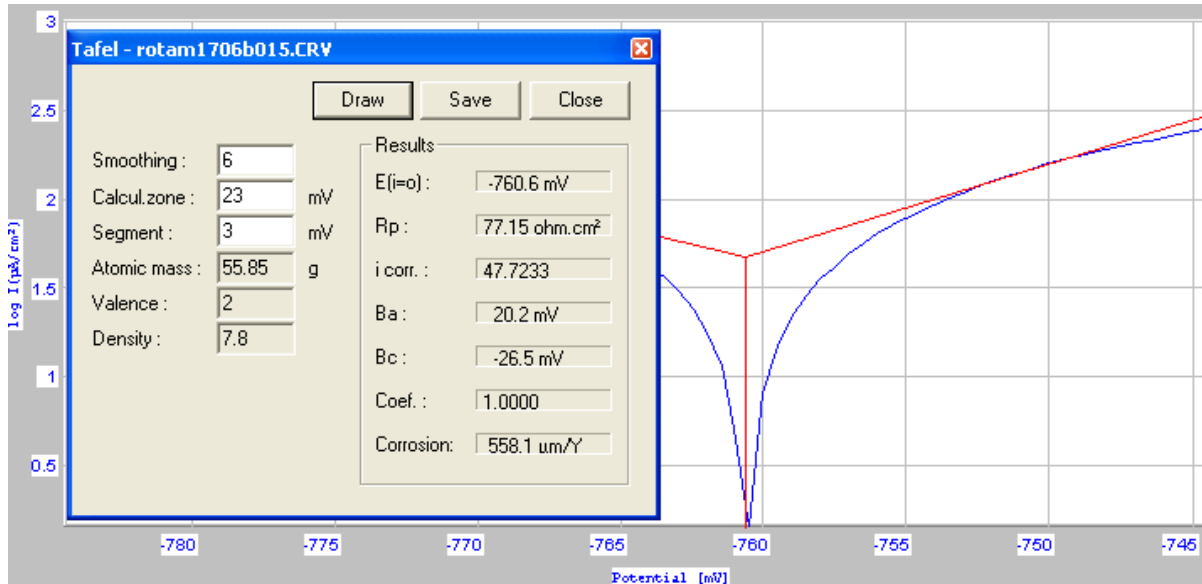


FIGURA 50: RPL PARA A AMOSTRA PADRÃO NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 400 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

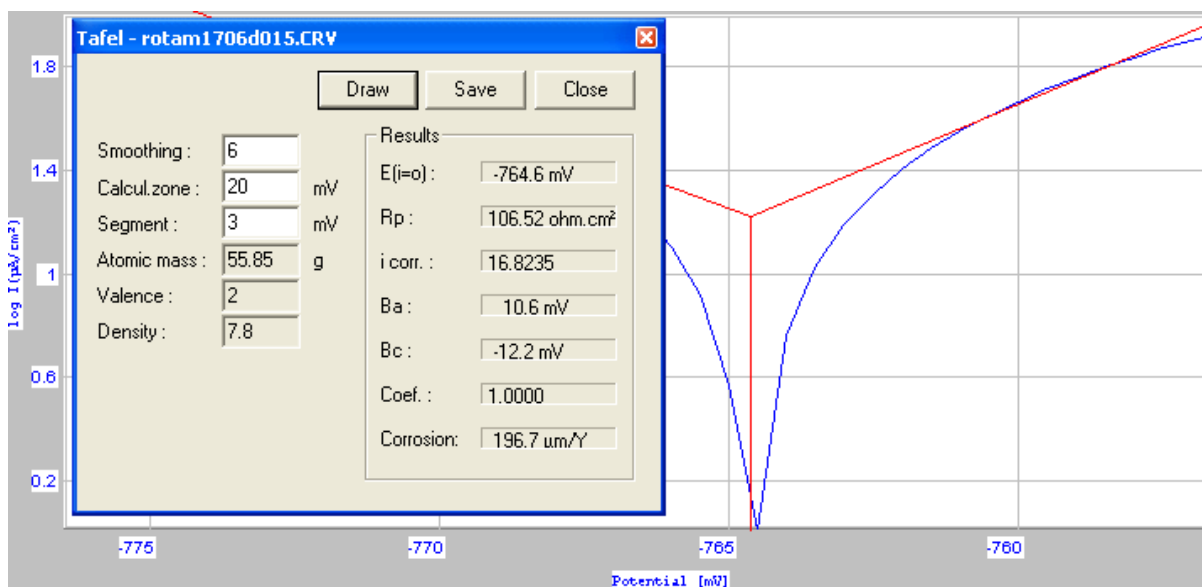


FIGURA 51: RPL PARA A AMOSTRA PADRÃO NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 800 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

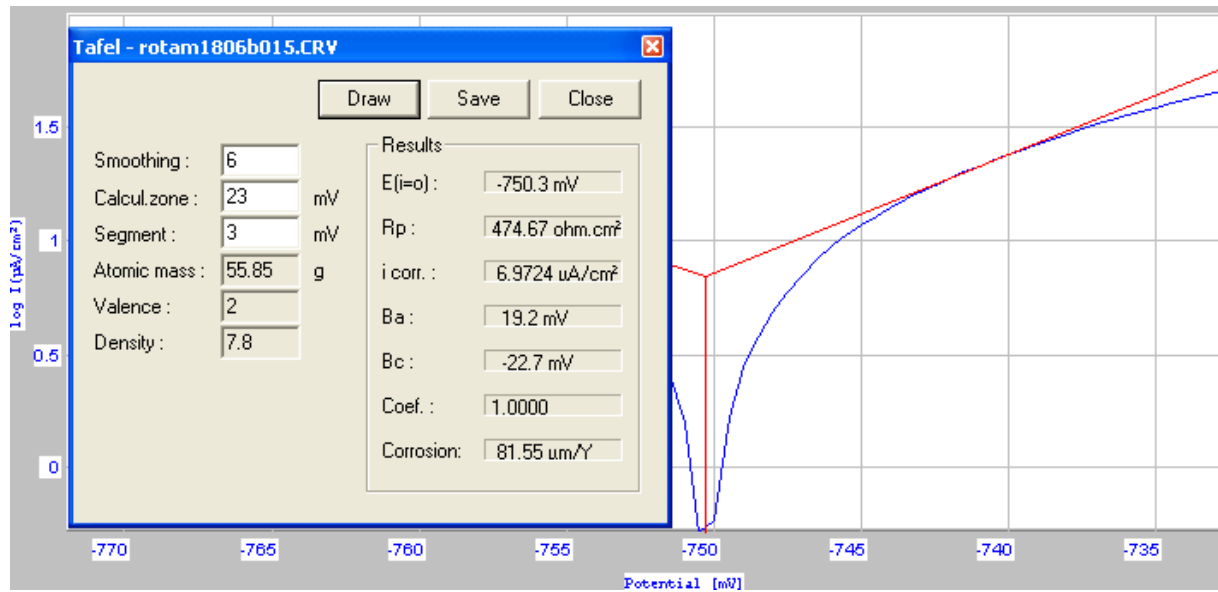


FIGURA 52: RPL PARA A AMOSTRA PADRÃO NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 1200 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

A partir das medidas eletroquímicas exibidas para a amostra padrão na tabela 7 é possível verificar na figura 53, que o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) praticamente não sofre variação, à medida que a taxa de rotação do eletrodo é alterada. Este resultado indica que foi possível manter condições de estabilidade para todos os experimentos.

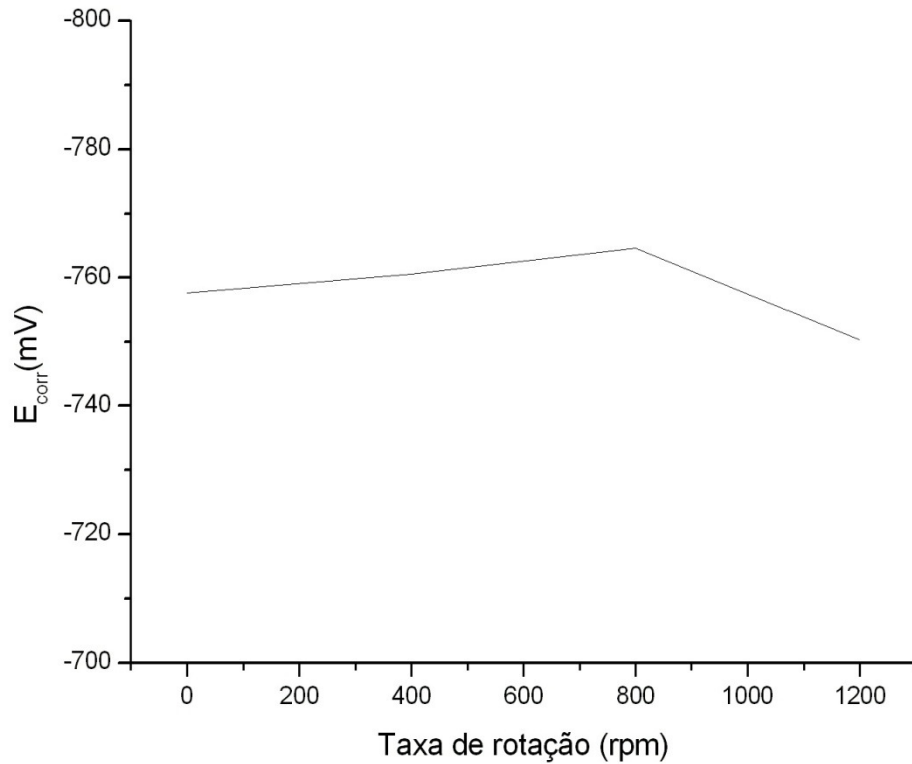


FIGURA 53: VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO DE AÇO AISI 1020 CARACTERIZADO COMO PADRÃO.

Na figura 54 pode ser feita uma avaliação da taxa de corrosão (TC) do eletrodo de aço AISI 1020 dito padrão e a sua variação de acordo com a tensão de cisalhamento do fluido. À medida que a tensão de cisalhamento do fluido aumenta, a taxa de corrosão também aumenta inicialmente e alcança um máximo em torno de 0,3 Pa. Depois deste máximo, a taxa de corrosão diminui, atingindo valores menores do que os encontrados para a condição estática.

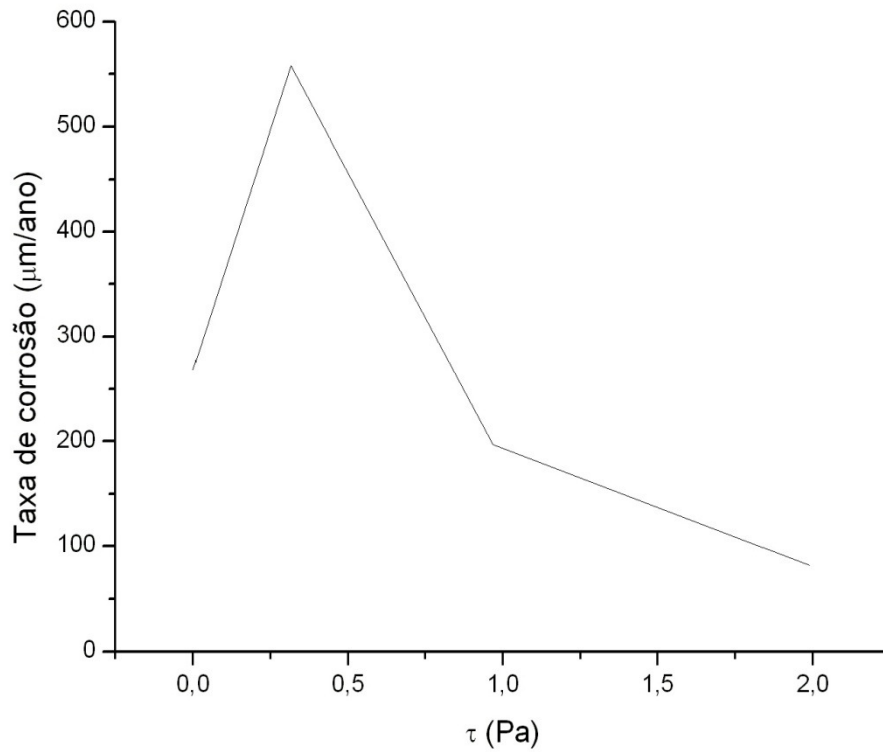


FIGURA 54: VARIACÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO DO FLUIDO PARA A AMOSTRA PADRÃO DE AÇO AISI 1020.

Na figura 55 pode-se verificar como o fluxo altera a resistência à polarização do aço AISI 1020. Este resultado está coerente com o obtido para a taxa de corrosão.

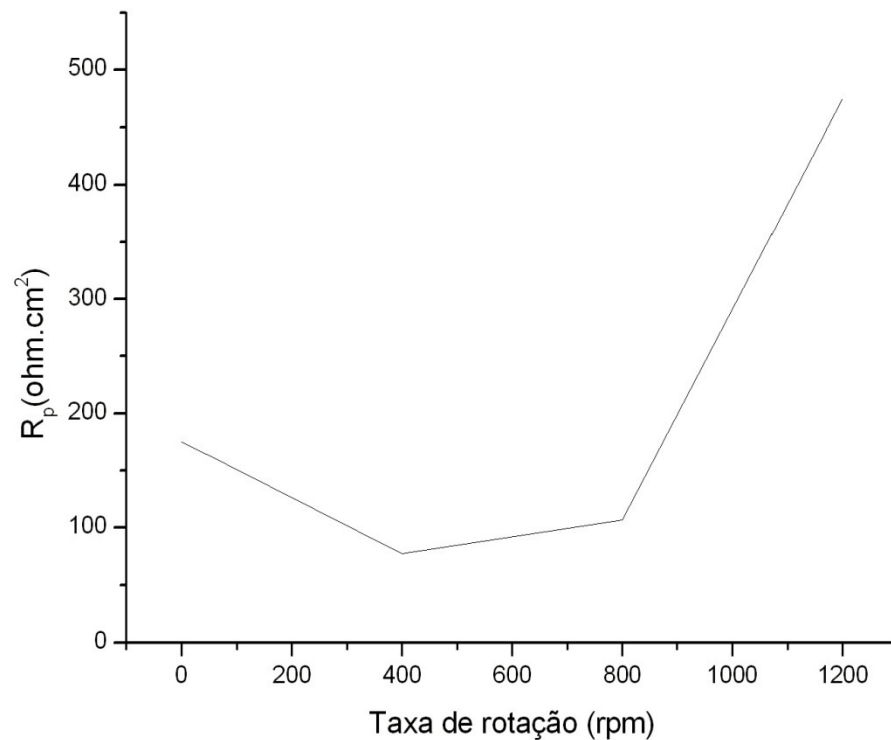


FIGURA 55: VARIAÇÃO DO PARÂMETRO  $R_p$  EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO PADRÃO DE AÇO AISI 1020.

### 5.7.0 EFEITO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL NA CORROSÃO POR $CO_2$ SOB FLUXO

Para verificar a influência da rugosidade no comportamento do aço AISI 1020 submetido a corrosão acelerada pelo fluxo, foram realizados ensaios de resistência à polarização (RPL) com diferentes taxas de rotação para o eletrodo. Os resultados obtidos estão sintetizados na tabela 8.

TABELA 8: RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA DE AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA, A PARTIR DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO PARA DIFERENTES TAXAS DE ROTAÇÃO DO ELETRODO NUMA SOLUÇÃO DE  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$ .

Taxa de rotação (rpm)	400	800	1200
$E_{\text{corr}}$ (mV)	-760,3	-761,5	-761,9
$R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	51,60	51,51	51,12
$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	74,6663	73,8226	83,6440
$\beta_a$ (mV)	22,4	21,3	23,6
$\beta_c$ (mV)	-26,8	-26,5	-30,5
Taxa de corrosão ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )	873,3	863,4	978,3

Os resultados exibidos na tabela 8, foram gerados pelo método de extrapolação de Tafel, utilizando a técnica de RPL de acordo com o que foi descrito no capítulo 2. Dessa forma, serão apresentadas as figuras 56, 57 e 58, referentes às taxas de rotação estabelecidas.

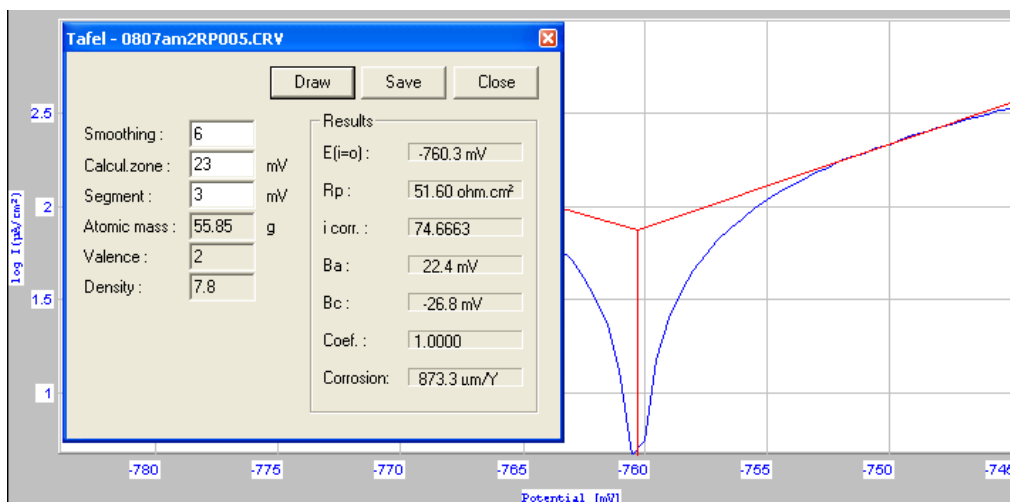


FIGURA 56: RPL PARA AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 400 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

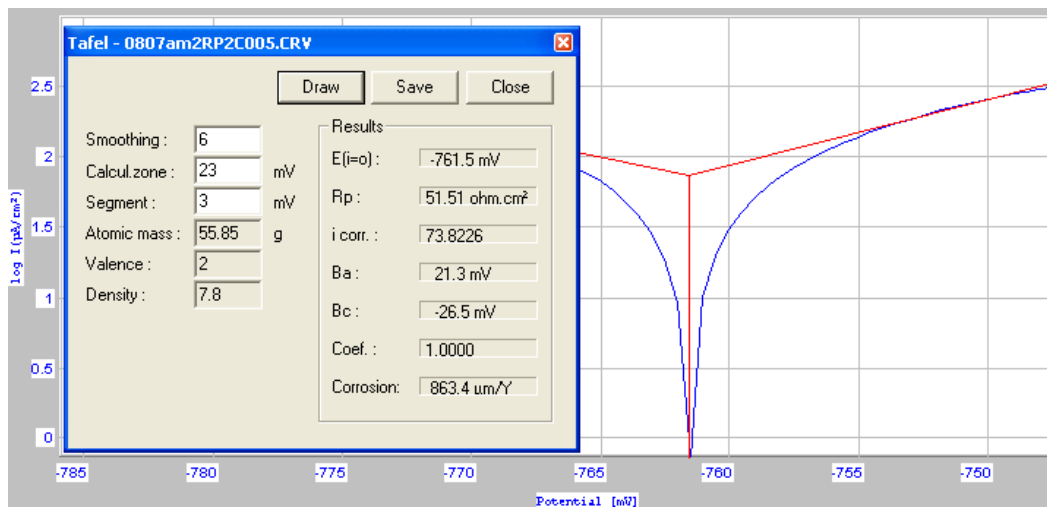


FIGURA 57: RPL PARA AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 800 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

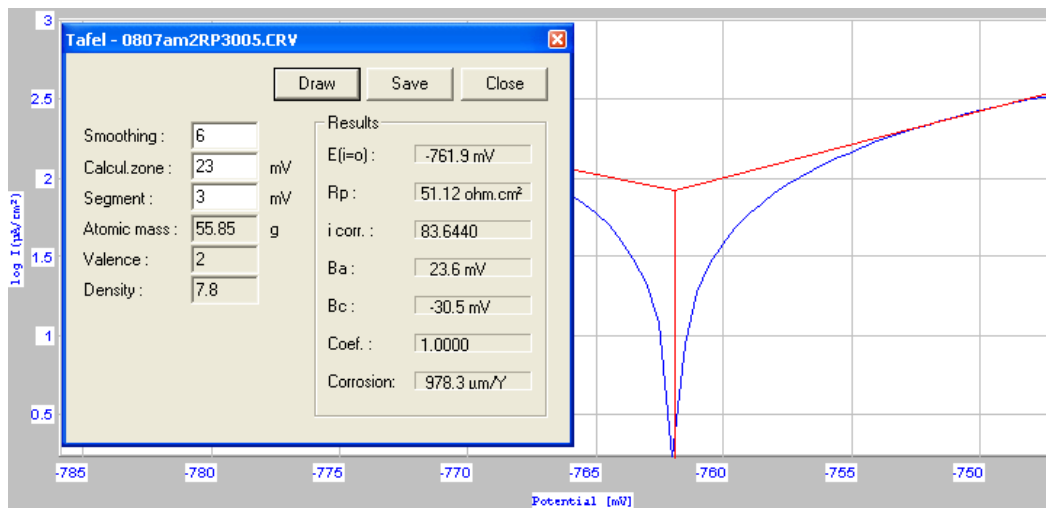


FIGURA 58: RPL PARA AMOSTRA COM RUGOSIDADE AUMENTADA NUMA TAXA DE ROTAÇÃO DE 1200 RPM. VELOCIDADE DE VARREDURA 0,2 mV/s, TEMPERATURA 25°C E ELETRODO DE REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO.

O potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) se mantém num valor muito próximo ao obtido para a amostra padrão, como mostra a figura 59. No caso da amostra padrão, este valor ficou na faixa de  $-755$  mV, enquanto que para o caso da amostra com rugosidade aumentada, variou para  $-760$  mV.

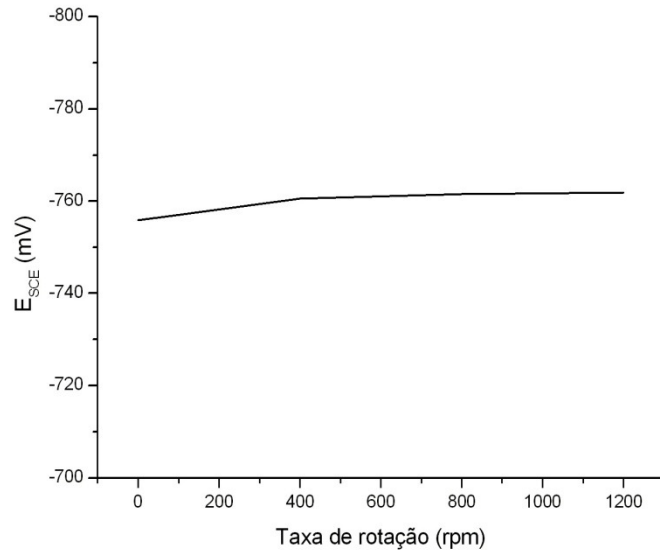


FIGURA 59: VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO DE AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA.

Diferentemente do observado para o caso das curvas obtidas para a amostra padrão, com menor rugosidade, a resistência de polarização apresentou uma queda com o aumento da rotação e também, uma tendência de estabilização como mostra a figura 60.

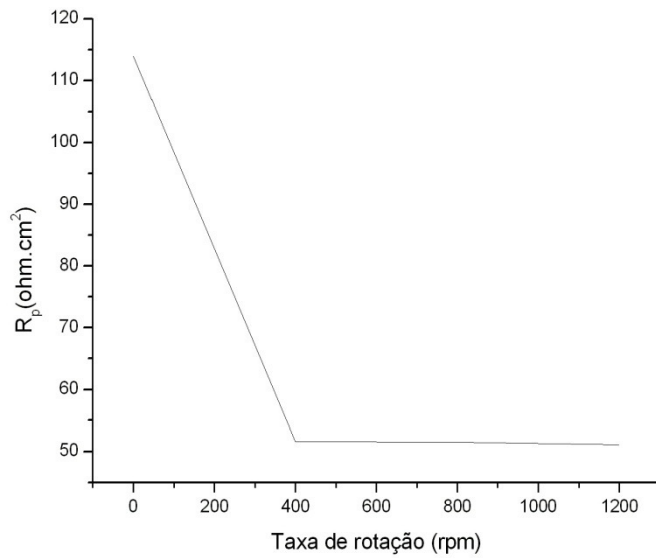


FIGURA 60: VARIAÇÃO DO PARÂMETRO  $R_p$  EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO DE AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA.

A taxa de corrosão apresentou um comportamento idêntico ao da Resistência de Polarização, como mostra a figura 61. Inicialmente, ocorre um aumento e depois uma tendência ao patamar.

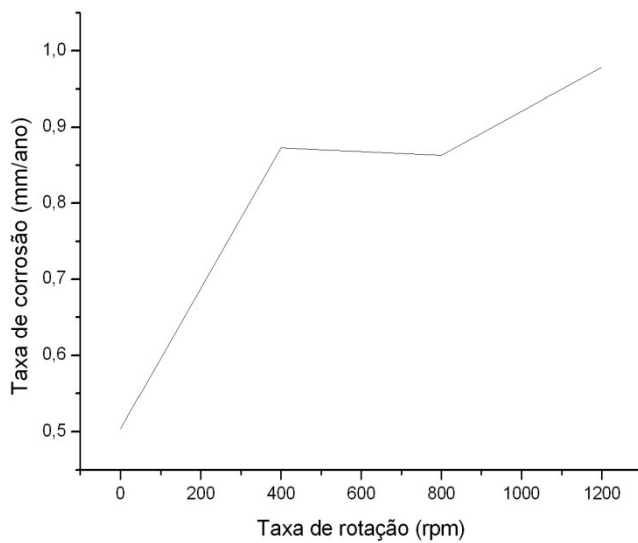


FIGURA 61: VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO PARA A AMOSTRA DE AÇO AISI 1020 COM RUGOSIDADE AUMENTADA EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO.

Na figura 62, pode-se observar que o aumento da rugosidade superficial do aço AISI 1020 aumenta a tensão de cisalhamento do fluido e assim a taxa de corrosão em relação à amostra padrão.

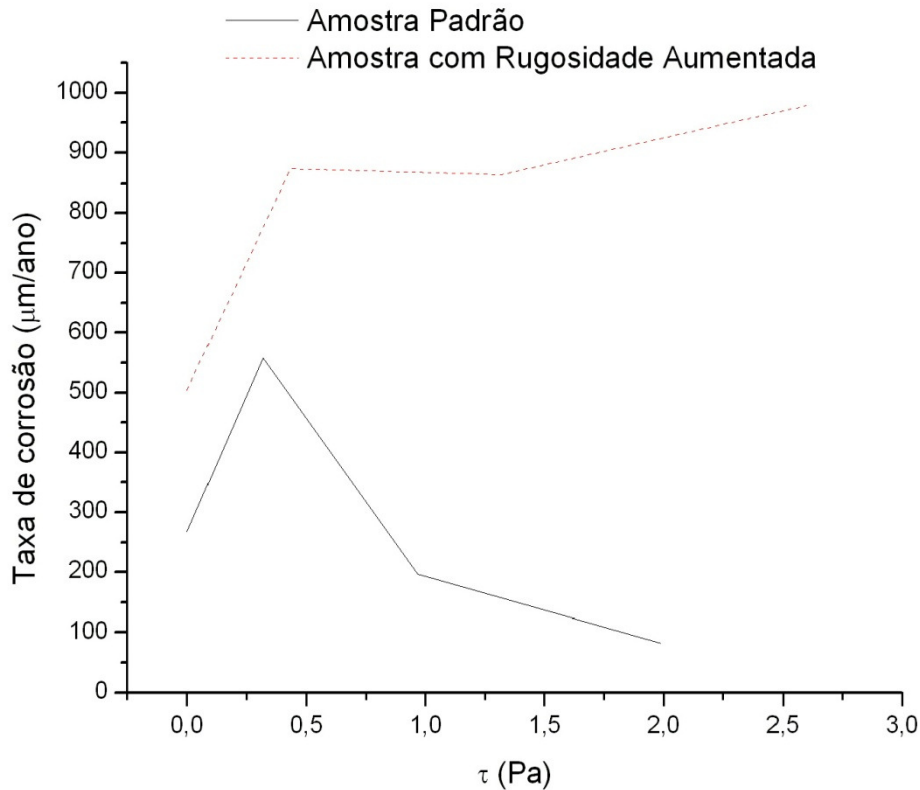


FIGURA 62: COMPARATIVO PARA A VARIACÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO DO ELETRODO DE AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$  COM AS SEGUINTE CONDIÇÕES DE ACABAMENTO SUPERFICIAL: PADRÃO E COM RUGOSIDADE AUMENTADA.

A figura 63 apresenta a variação da taxa de corrosão em função da taxa de rotação do eletrodo sob as diferentes condições de acabamento superficial. Acredita-se que com maiores velocidades de fluido, a camada limite hidrodinâmica se desenvolve tornando-se turbulenta e originando assim, uma subcamada laminar na superfície do eletrodo. Nesta condição cria-se uma condição favorável à formação da camada protetora de  $\text{FeCO}_3$ . Justificando assim, o comportamento de diminuição abrupta da taxa de corrosão para a amostra padrão, observada na figura 63. Para superfícies mais lisas, quando se atinge a condição de subcamada laminar os processos de corrosão inicialmente se assemelham à condição de fluxo estático. A taxa de corrosão cai devido ao aumento do gradiente de concentração das

espécies reativas, que é conseqüência da redução de espessura da camada limite. Para o caso do aumento da rugosidade, há a formação de micro vórtices na superfície modificando o perfil hidrodinâmico na superfície. Este fenômeno aumenta a taxa de corrosão, pois dificulta o processo de saturação do  $\text{FeCO}_3$  e sua subsequente precipitação para a formação de uma camada protetora.

Quando é comparado na figura 63 a curva para a amostra com rugosidade aumentada e a curva com rugosidade corrigida, vale ressaltar que são curvas obtidas do mesmo experimento, o que as difere é o fator de área que permite corrigir a taxa de corrosão experimentada pelo eletrodo. Esta correção permite uma avaliação verdadeira do mecanismo de corrosão e assim uma conclusão importante. A rugosidade superficial aumenta a taxa de corrosão sob fluxo do aço AISI 1020 em solução de  $\text{NaHCO}_3$  saturada de  $\text{CO}_2$ , somente para valores superiores a uma determinada taxa de rotação. Neste trabalho, a taxa de corrosão do aço com aumento de rugosidade torna-se superior a taxa de corrosão do aço padrão, a partir de aproximadamente 600 rpm.

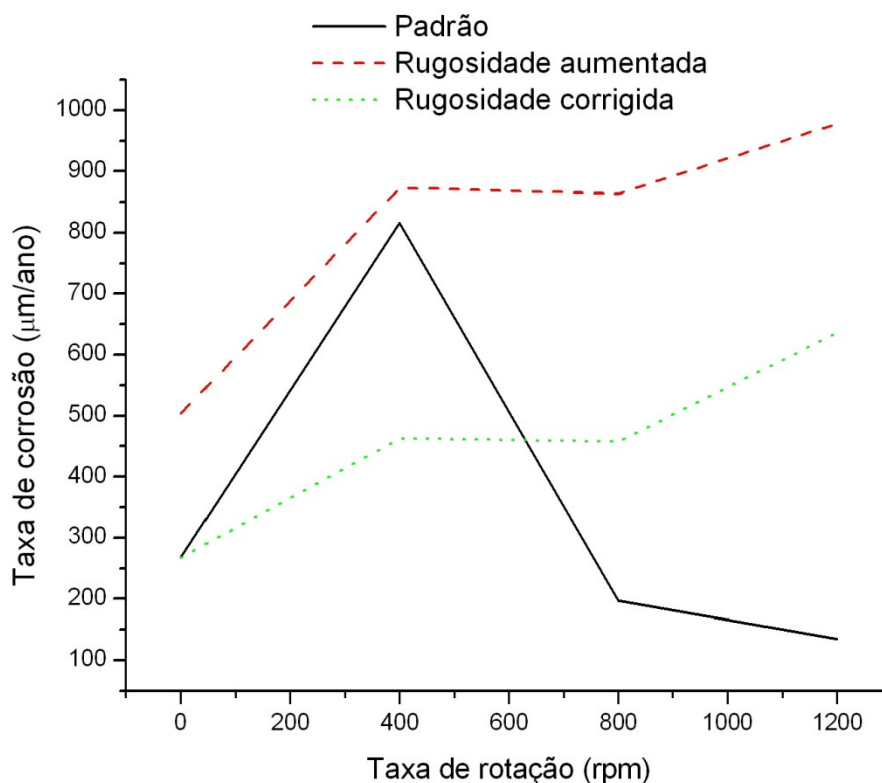


FIGURA 63: COMPARATIVO PARA A VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA TAXA DE ROTAÇÃO DO ELETRODO DE AÇO AISI 1020 NUMA SOLUÇÃO DE  $\text{NaHCO}_3$  SATURADA COM  $\text{CO}_2$  COM AS SEGUINTE CONDIÇÕES DE ACABAMENTO SUPERFICIAL: PADRÃO, COM RUGOSIDADE AUMENTADA E COM RUGOSIDADE CORRIGIDA.

## 5.8 MODELO PARA A CORROSÃO SOB FLUXO DO AÇO AISI1020 EM SOLUÇÃO DE $\text{NaHCO}_3$ SATURADA DE $\text{CO}_2$

O mecanismo de corrosão sob fluxo do aço AISI 1020 está comprovadamente ligado à ação das forças viscosas sobre a massa líquida, originada tanto pela qualidade da interação entre as espécies presentes no fluido (velocidade), como pelo efeito da fronteira fluido/eletrodo (rugosidade).

Quando a rotação do eletrodo aumenta, provocando um aumento na sua velocidade superficial de forma a atingir um regime de fluxo turbulento, originam-se duas regiões distintas: uma próxima da parede do cilindro e outra envolvendo o restante do fluido. Na delgada região adjacente a fronteira metal/fluido, denominada camada limite hidrodinâmica, as moléculas do fluido em contato com a superfície metálica aderem a esta, provocando um efeito de frenagem sobre as demais camadas e originando um gradiente de velocidade, como mostra a figura 64.

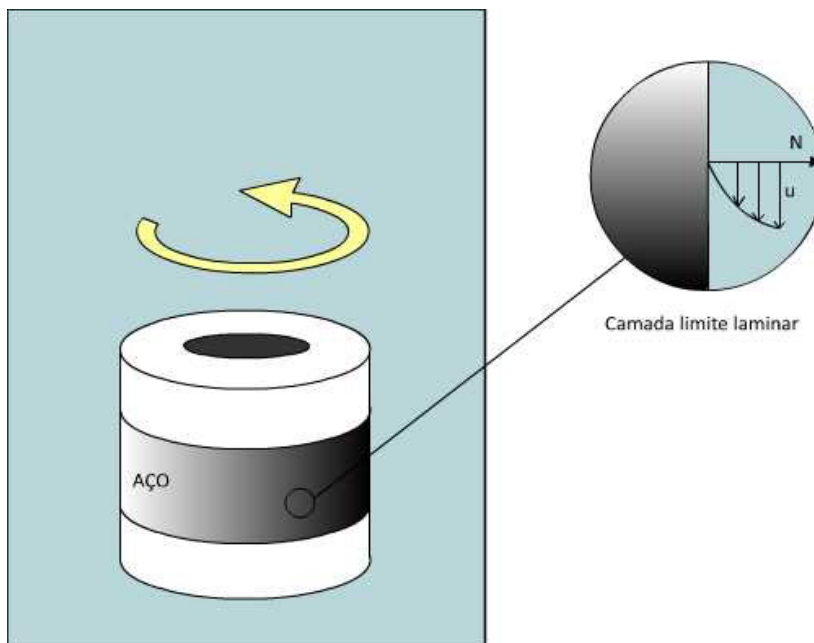


FIGURA 64: CAMADA LIMITE HIDRODINÂMICA QUE SE DESENVOLVE NA SUPERFÍCIE DO CILINDRO.

Na condição de camada limite laminar o mecanismo de dissolução da espécie de  $\text{Fe}^{2+}$  aumenta de acordo com a velocidade, até alcançar uma região de transição. Os resultados experimentais obtidos evidenciaram que o tipo de interação da

superfície do eletrodo com o fluido é modificado para velocidades próximas a 400 rpm, sendo deslocado da região de camada limite laminar (região I) para a direita (região II), conforme mostra a figura 65. A condição hidrodinâmica na superfície do eletrodo cilíndrico é considerada uniforme para cada condição de rotação. Neste trabalho considera-se que esta condição hidrodinâmica corresponde às diversas regiões obtidas para o desenvolvimento apresentado na figura 65. Isto significa que, com o aumento da rotação do cilindro, a condição hidrodinâmica na superfície de todo o eletrodo varia de um comportamento laminar, passando por um comportamento correspondente ao regime de transição, até atingir a condição de fluxo totalmente turbulento, onde se desenvolve a subcamada laminar.

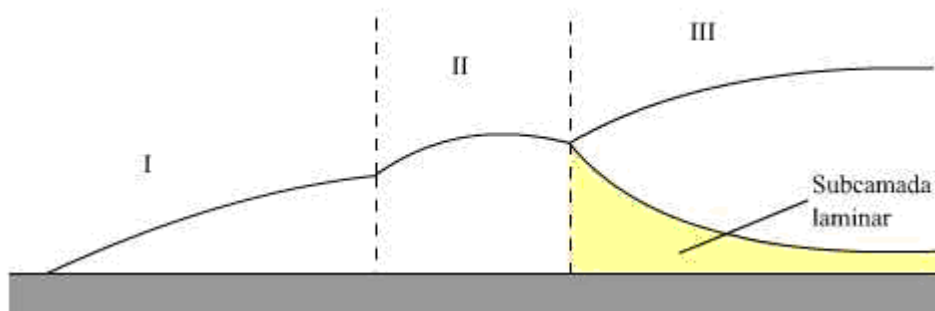


FIGURA 65: TIPO DE CAMADA LIMITE HIDRODINÂMICA DESENVOLVIDA NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO. REGIÃO I: LAMINAR, REGIÃO II: TRANSIÇÃO E REGIÃO III: TURBULENTA.

Na região de transição, região II da figura 65, as espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  começam a experimentar um movimento de rotação (micro vórtices), que dificulta a formação da camada protetora de  $\text{FeCO}_3$  e resulta num pico para a taxa de corrosão. Ao aumentar ainda mais a velocidade do eletrodo, a camada limite é deslocada ainda mais para a direita e torna-se turbulenta (região III), apresentando uma subcamada, denominada subcamada laminar, mostrada na figura 65. Na subcamada laminar, os efeitos viscosos são importantes e permitem não apenas a formação da camada protetora, como o seu assentamento sobre a superfície do eletrodo, reduzindo a taxa de corrosão progressivamente, uma vez que a espessura da subcamada diminui com o aumento do fluxo.

Na figura 66 é esquematizado o movimento das espécies do fluido no interior da camada limite turbulenta. Para superfícies mais lisas, quando se atinge a condição de subcamada laminar os processos de corrosão se assemelham à condição de fluido em repouso. A taxa de corrosão cai devido ao aumento do gradiente de difusão das espécies reativas, uma vez que a espessura da subcamada é bastante reduzida, o que favorece consideravelmente a saturação.

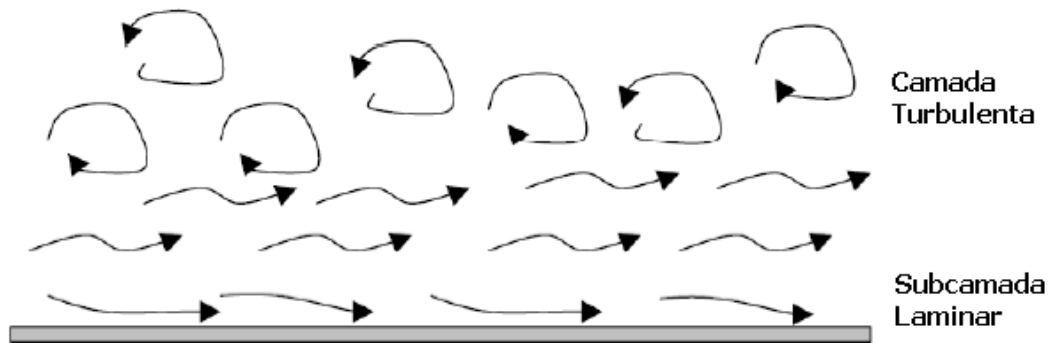


FIGURA 66: MOVIMENTO DAS ESPÉCIES NO INTERIOR DA CAMADA LIMITE TURBULENTA.

Quando foi considerado o fator de atrito da superfície do cilindro com rugosidade aumentada, os resultados experimentais demonstraram que a rugosidade facilita o mecanismo de precipitação da camada de  $\text{FeCO}_3$  e aumenta a tensão de cisalhamento do fluido. Ao aumentarmos a velocidade do cilindro e a tensão de cisalhamento do fluido, a interação do fluido com a superfície passa rapidamente de um regime laminar para a região de transição, representada na figura 65. Na região de transição, as irregularidades superficiais permitem a formação de micro vórtices e este fenômeno aumenta progressivamente a taxa de corrosão do aço, como apresentado no gráfico 63. Dessa forma, o aumento na rugosidade superficial provoca um aumento na taxa de corrosão, sem, entretanto, permitir que a superfície do eletrodo experimente a condição de subcamada laminar. Devido a isso, a taxa de corrosão se mantém elevada para a faixa de velocidade de fluxo avaliada.

**CAPÍTULO 6**  
**- CONCLUSÕES -**

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos experimentalmente para as taxas de corrosão se mostraram coerentes com a literatura. Quando foi provocada a variação na rotação e no acabamento superficial do eletrodo em que se obteve variação na tensão de cisalhamento e condição hidrodinâmica do fluxo na superfície do eletrodo, observou-se mudança no comportamento da taxa de corrosão. Dessa forma, para um regime de fluxo turbulento conclui-se que:

- o potencial de corrosão não foi afetado pelo fluxo, assumindo valores negativos em torno de 757 mV,
- o fluxo em solução saturada de CO<sub>2</sub> não influencia a reação catódica controlada pela ativação,
- a reação anódica é fortemente influenciada pelo fluxo em solução saturada de CO<sub>2</sub>,
- a taxa de corrosão para o aço em solução saturada de CO<sub>2</sub>, apresentou um ligeiro aumento acentuado com o fluxo, mas em seguida, declinou.

Em condições estáticas a rugosidade aumenta a corrosão do aço em solução saturada de CO<sub>2</sub>, porém quando considerou-se a “correção” de área a corrosão apresentou menores valores em relação a condição de superfície padrão. Também pode-se afirmar que a rugosidade superficial do aço colaborou para o aumento da tensão de cisalhamento do fluido e não alterou o potencial de corrosão.

Em condições de fluxo, a rugosidade também aumenta a corrosão do aço em solução saturada de CO<sub>2</sub> e a curva que representa a variação da taxa de corrosão em função da rotação do eletrodo, apresenta tendência a um crescimento contínuo.

## 6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O comportamento descrito neste trabalho, indica uma influência da zona de transição laminar/turbulento na cinética de dissolução e formação da camada de carbonato de ferro. A condição de máximo obtida para o eletrodo de menor rugosidade, pode estar associada a esta região de transição em que se observam micro vórtices e, conseqüentemente, alta condição de agitação das espécies na proximidade da superfície, inibindo o processo de precipitação da camada de  $\text{Fe}_3\text{CO}_2$ .

**CAPÍTULO 7**  
**- SUGESTÕES PARA**  
**TRABALHOS FUTUROS -**

## **7 SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Avaliar o comportamento do aço AISI 1020 em outras condições experimentais de fluxo, aumentando a velocidade de rotação do eletrodo.
2. Caracterizar com microscopia eletrônica de varredura a superfície dos eletrodos após os ensaios de polarização. Permitindo relacionar a condição superficial do eletrodo com o modelo de corrosão.

**CAPÍTULO 8**  
**- REFERENCIAS -**

## 8 REFERÊNCIAS

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

ASMA, R.B.A., YULI, P.A and MOKHTAR, C.I. Study on the effect of surface finish on corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub> environment. Journal of Applied Sciences. Vol.11.p.2053-2057. 2011

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

ASTM. Standard Practice for evaluating and qualifying oil field and refinery corrosion inhibitors using the rotating cylinder electrode. G185-06.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications 2nd Ed. Wiley, New York. 2001.

BRUNETTI, F. Mecânica dos fluidos. 2 ed. São Paulo. Pearson Prentice Hall, 2008.

CARVALHO, D. S.; JOIA, C. J. B.; MATTOS, O. R. Corrosion Rate of Iron and Iron-Chromium Alloys in CO<sub>2</sub> Medium, Corrosion Science, n. 47, p. 2974-2986, 2005.

CHAAL, L., ALBINET, B., DESLOUIS, C. AL-JANABI, Y.T., PAILLERET, A., SAIDANI, B., SCHMITT, G. Wall shear stress mapping in the rotating cage geometry and evaluation of drag reduction efficiency using an electrochemical method. Corrosion Science, 51, p. 1809-1816, 2009.

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.

CROLET, J. L.; BONIS, M. R. pH Measurement in Aqueous CO<sub>2</sub> Solutions under High Pressure and Temperature, Corrosion, 83 – NACE, 39 (2), 1983.

DENPO, K.; OGAWA, H. Fluid Flow Effects on CO<sub>2</sub> Corrosion Resistance of Oil Well Materials, Corrosion, v. 49, n. 6, p. 442-449, 1993.

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. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. Paraná. 2010

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

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

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

EFIRD, K. D., et al. Experimental Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder laboratory Tests, Corrosion, 89 – NACE, 81, 1993.

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

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

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

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

GOMES A.C.T. Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{CO}_2$ . Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GRAY, L. G. S., et al. Mechanism of Carbon Steel Corrosion in Brines Containing Dissolved Carbon Dioxide at pH 4, Corrosion, 89 – NACE, paper nº 464, 1989.

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

H. FANG, B. BROWN, S. NESIC, High Salt Concentration Effect on  $\text{CO}_2$  Corrosion and  $\text{H}_2\text{S}$  Corrosion. 2010, paper no. 10572 (Houston, TX: NACE, 2010).

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

HASSANI, SH., ROBERTS, K.P., SHIRAZI, S.A., SHADLEY, J.R., RYBICKI, E.F. and JOIA, C. Flow loop study of NaCl concentration effect on erosion, corrosion and erosion-corrosion of carbon steel in  $\text{CO}_2$ -saturated systems. Corrosion. V. 68, n.2. 2012.

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

JIANG, X., et al. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution, *Corrosion Science*, n. 41, p. 2636-2658, 2005.

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

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

LANGE, D.A.,et al. Analysis of surface roughness using confocal microscopy. *Journal of material science* n.28, p.3879-3884. 1993.

LOPEZ, D. FALLEIROS, N.A. TSCHIPTSCHIN,A.P. Efeito do fluxo de eletrólito sobre a resistência à corrosão de umaço inoxidável austenítico AISI 304 L. *Tecnol.Metal. Mater.*, São Paulo, v.5, n.4, p.198-203, abril-junho, 2009.

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

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

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.

MORAES, F. D., et al. Characterization of CO<sub>2</sub> Corrosion Products Scales Related to Environmental Conditions, *Corrosion*, 2000 - NACE, paper nº 30, 2000.

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.

MOREIRA, R. M. Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo. Tese de Doutorado – Departamento de Química / UFSC, 2003.

MOREIRA, R. M., et al. The Effect of Temperature and Hydrodynamic Conditions on the CO<sub>2</sub> Corrosion of 13Cr and 13Cr5Ni2Mo Stainless Steels in a Formation Water Simulating Solution, *Corrosion Science*, v. 46, p. 2987-3003, 2004.

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

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

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

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

SCHLICHTING, H. *Boundary Layer Theory*. New York, NY. McGraw-Hill Book Co.

SCHMITT, G, BOSCH, C., PLAGEMANN P., MOELLER, K. Local wall shear stress gradients in the slug flow regime – Effect of hydrocarbon and corrosion inhibitor. *CORROSION 2002*. paper 02244, Houston, TX: NACE, 2002.

SCHMITT, G. MUELLER, M. Critical wall shear stresses in CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel. 1999 by NACE International.

SCHMITT, G., MUELLER, M., PAPPENFUSS, M., EFFERTZ-STROBEL. Understanding localized CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel from physical properties of iron carbonate scales. *NACE. CORROSION 1999*. Houston, TX: NACE, 1999.

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

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

SILVERMAN, D.C., WINSTON, R. Practical corrosion prediction using electrochemical techniques, *Uhlig's Corrosion Handbook*, third edition (ed. R.W. Revie), John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ. USA. 2011.

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

THEODORSEN, T.; REGIER, A., Experiments on Drag of Revolving Disks, Cylinders, and Streamline Rods at High Speeds. *Nat. Advisory Comm. Aeronaut.*, p. 367, Report No. 793, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1945.

THOMAZ, A. A. Ferramenta biofotônica integrada para manipulações e microscopias confocais. Campinas, SP : [s.n.], 2007.

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

UCHOA LOPEZ, D.M. Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

VIDEM, K. The Anodic Behaviour of Iron and Steel in Aqueous Solutions with CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>. Corrosion, n.39, 2000.

VIDEM, K.; KOREN, A. M. Corrosion, Passivity and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, e Cl<sup>-</sup>, Corrosion, v. 49, n. 9, p. 746-754, 1993.

WAARD, C., LOTZ, U.; MILLIAMS, D. E. Predictive Model for CO<sub>2</sub> 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.

WELTY, J.R., WICKS, C.E., WILSON, R.E., RORRER, G., Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2001.

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

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

WHITE, F.M.F. Fluid Mechanics, McGraw-Hill, 1999.