****

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

**CENTRO TECNOLÓGICO**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**CHRISTIANO HONORATO PEREIRA E SILVA**

**LEANDRO PRATES FERREIRA DE ALMEIDA**

**MONITORAMENTO DE CINÉTICA DE CORROSÃO**

VITÓRIA

2010

**CHRISTIANO HONORATO PEREIRA E SILVA**

**LEANDRO PRATES FERREIRA DE ALMEIDA**

**MONITORAMENTO DE CINÉTICA DE CORROSÃO**

Projeto de graduação elaborado para a complementação do curso superior em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Mecânico.

Orientador: Prof. Marcelo Camargo Severo de Macêdo.

**VITÓRIA**

**2010**

**CHRISTIANO HONORATO PEREIRA E SILVA**

**LEANDRO PRATES FERREIRA DE ALMEIDA**

**MONITORAMENTO DE CINÉTICA DE CORROSÃO**

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Mecânico.

Aprovado em \_\_ de \_\_\_\_\_\_\_\_ de 2010.

COMISSÃO EXAMINADORA:

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Prof. Marcelo Camargo Severo de Macêdo, Dr.

Orientador

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Prof. Márcio Ferreira Martins, Dr.

Examinador

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Cecília Mageski, aluna de Mestrado

Examinadora

Dedicamos esse trabalho a Deus, nossos pais, familiares, amigos e namorada, por tudo que fizeram para que esse trabalho fosse realizado.

**AGRADECIMENTOS**

Ao professor Marcelo Camargo Severo de Macedo, pela orientação e apoio prestados neste Projeto de Graduação.

Aos nossos familiares, namorada e amigos pela contribuição durante todo o tempo de realização deste projeto.

**SUMÁRIO**

LISTA DE FIGURAS..................................................................................................viii

LISTA DE TABELAS.....................................................................................................x

LISTA DE SIGLAS.......................................................................................................xi

RESUMO...................................................................................................................xiv

ABSTRACT.................................................................................................................xv

1. Introdução.................................................................................................................1

2. Objetivo....................................................................................................................2

3. Fundamentação Teórica...........................................................................................3

3.1. Processos Corrosivos.........................................................................................3

*3.1.1.Velocidade de Corrosão...............................................................................3*

*3.1.2. Polarização...................................................................................................3*

*3.1.3.Erosão-Corrosão...........................................................................................9*

3.2. Técnicas Eletroquímicas para Estudo de Processos Corrosivos.....................10

*3.2.1. Potencial de Circuito Aberto.......................................................................10*

*3.2.2. Polarização.................................................................................................12*

*3.2.3. Curvas de Tafel..........................................................................................15*

*3.2.4. Resistência à Polarização Linear...............................................................18*

*3.2.5. Técnicas Utilizadas para Monitoramento da Corrosão Induzida por CO2...20*

3.3. Eletrodos Rotatórios.........................................................................................22

*3.3.1. Eletrodo Cilíndrico Rotatório.......................................................................23*

3.4. Efeitos de Fluxo................................................................................................28

*3.4.1. Transporte de Massa..................................................................................28*

3.5. Corrosão por CO2.............................................................................................30

*3.5.1. Fatores Ambientais que Afetam a Corrosão por CO2................................31*

*3.5.2. Mecanismos...............................................................................................38*

*3.5.3. Produtos de Corrosão por CO2..................................................................41*

4. Materiais e Métodos...............................................................................................48

4.1. Materiais...........................................................................................................48

4.2. Métodos............................................................................................................48

4.3. Modelo Físico...................................................................................................48

*4.3.1. Reações Catódicas....................................................................................48*

*4.3.2. Reações Anódicas......................................................................................49*

4.4. Modelo Matemático..........................................................................................50

*4.4.1. Redução do H+...........................................................................................50*

*4.4.2. Redução do H2CO3....................................................................................52*

*4.4.3. Redução da Água.......................................................................................54*

*4.4.4. Redução do Oxigênio.................................................................................55*

*4.4.5. Dissolução Anódica do Ferro.....................................................................55*

4.5. Implementação do Modelo...............................................................................57

5. Resultados e Discussão.........................................................................................58

5.1. Resultados........................................................................................................58

5.2. Discussão.........................................................................................................61

6. Conclusão...............................................................................................................64

7. Sugestão para Trabalhos Futuros..........................................................................65

8. Referências Bibliográficas......................................................................................66

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1: Representação das curvas de polarização anódica e catódica....................5

Figura 2: Perfil da variação da energia livre eletroquímica Gel de um metal polarizado anodicamente de ηa, sendo α o coeficiente de transferência ou de simetria...............8

Figura 3: Variação do potencial de corrosão, em função do tempo, do aço inoxidável AISI 304, em solução de 5% de HNO3.......................................................................11

Figura 4: Variação do potencial de corrosão do zinco, em função do tempo, em solução saturada de hidróxido de cálcio....................................................................12

Figura 5: Voltanograma cíclico, conforme previsto pela teoria de Nicholson e Shain. Parâmetros típicos: Epico, c = potencial de pico catódico; Epico, a = potencial de pico anódico; ipico, c = corrente de pico catódico; ipico, a = corrente de pico anódico. Conversão: catódico positivo......................................................................................13

Figura 6: Ilustração esquemática da corrosão de um metal (Me) cujas reações são controladas pela polarização de ativação na região de Tafel. Ecorr = potencial de corrosão; icorr = densidade de corrente de corrosão; EMe = potencial de equilíbrio do eletrodo do Me/Mez+; potencial de equilíbrio do eletrodo H+/H2............................15

Figura 7: Representação da equação de Wagner-Traud num gráfico E versus log |i|.................................................................................................................................17

Figura 8: Eletrodos rotatórios de laboratório mais comuns: (a) eletrodo de arame rotatório, (b) eletrodo de disco rotatório, (c) eletrodo de cilindro rotatório, (d) eletrodo cônico rotatório, (e) eletrodo hemisférico rotatório.....................................................22

Figura 9: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H2O-CO2 a 51oC, com valores diferentes de atividade iônica, mostrando a região do FeCO3..................................32

Figura 10: Camada pura de carbeto de ferro formado a 60ºC e supersaturação de 1 a 3 vezes....................................................................................................................43

Figura 11: Camada pura de cementita selada pela siderita, formando um filme protetor.......................................................................................................................45

Figura 12: Camada de carbeto de ferro formada sobre a superfície seguida de um selamento parcial pela siderita, levando a um filme não protetor..............................46

Figura 13: Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetoras e não protetoras.........................................................................................................46

Figura 14: Planilha em Microsoft Excel 2007, para in-put dos parâmetros de entrada desejados...................................................................................................................57

Figura 15: Efeito do CO2 para um pH = 4, PCO2 = 1 bar, t = 20ºC, 1000 rpm, Re=5235 para o aço St52..........................................................................................................58

Figura 16: Figura reproduzida a partir de dados do artigo – efeito do CO2 para um pH = 4, PCO2 =1 bar, t = 20ºC, 1000 rpm e Re = 5235, para o aço St52..........................59

Figura 17: Efeito do CO2 para um pH = 5, PCO2 =1 bar, t = 20ºC, 1000 rpm, Re = 5235 para o aço St52.................................................................................................59

Figura 18: Figura reproduzida a partir de dados do artigo – efeito do CO2 para um pH = 5, PCO2 =1 bar, t = 20ºC, 1000 rpm e Re = 5235, para o aço St52.........................60

Figura 19: Efeito da velocidade na solução de HCl com pH = 4, água + 3% NaCl, PN2 = 1 bar, t = 20ºC, e aço St52......................................................................................61

Figura 20: Efeito do pH na solução de HCl, água + 3% NaCl, 1000 rpm, PN2 = 1 bar, t = 20ºC, e aço St52.....................................................................................................62

Figura 21: Curvas de polarização catódica e anódica, para pH = 4, t = 20ºC, velocidade de 1000rpm e aço St52............................................................................63

Figura 22: Curvas de polarização catódica e anódica, para pH = 5, t = 20ºC, velocidade de 1000rpm e aço St52............................................................................63

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Taxas de corrosão típicas para aço carbono em função da velocidade de fluxo do fluido.............................................................................................................10

Tabela 2: Vantagens e desvantagens no uso de ECR como técnica de medição de taxas de corrosão sob condições de escoamento.....................................................27

Tabela 3: Mecanismos de dissolução anódica do ferro em meios com CO2, conforme mecanismo proposto por Crolet.................................................................................39

Tabela 4: Composição química dos aços utilizados como eletrodos de trabalho (% massa)........................................................................................................................48

Tabela 5: Valores de Ecorr e icorr para pH’s 4 e 5.........................................................63

**LISTA DE SIGLAS**

Alfabeto Latino

AH análise harmônica

B coeficiente de Stern-Geary

ba inclinação de Tafel anódica

bc inclinação de Tafel catódica

c∞ concentração no seio da solução (mol / comprimento3)

d diâmetro do cilindro rotatório (comprimento)

D difusividade (comprimento2 / tempo)

d\* comprimento característico

e carga de um elétron

E potencial

ECnR eletrodo cônico rotatório

Ecorr potencial de corrosão

ECR eletrodo cilíndrico rotatório

EDR eletrodo de disco rotatório

Eeq potencial de equilíbrio termodinâmico

EHR eletrodo hemisférico rotatório

EIS espectroscopia de impedância eletroquímica

Epico potencial de pico

Epit potencial de pitting

Epp potencial de passivação primário

Eprot potencial de proteção

Eq equivalente eletroquímico (massa)

Erev potencial reversível

E0 potencial de eletrodo padrão

E’ potencial qualquer fora do equilíbrio termodinâmico e/ou do potencial de corrosão

F número de Faraday = 96490 C

Gel energia livre eletroquímica

i densidade de corrente

I intensidade de corrente

ia densidade de corrente numa polarização anódica

ic densidade de corrente numa polarização catódica

icorr densidade de corrente de corrosão

icrit densidade de corrente crítica

ilim densidade de corrente limite

iox densidade de corrente de oxidação

ip densidade de corrente de proteção

ipico densidade de corrente de pico

ired densidade de corrente de redução

iα densidade de corrente de ativação

k coeficiente de transferência de massa (mol / comprimento2 x tempo)

K coeficiente de solubilidade

kfhyd taxa de reação avançada para a reação de hidratação do CO2

Khyd constante de equilíbrio para a reação de hidratação do CO2

l comprimento característico de um cilindro (comprimento)

n número de elétrons envolvidos em uma reação

Nu número de Nusselt

P pressão

R resistência

RE técnica de resistência eletroquímica

Re número de Reynolds

Rp resistência à polarização

RPL técnica de resistência à polarização linear

Sc número de Schmidt

t tempo

T temperatura

TC taxa de corrosão (comprimento / tempo)

U velocidade superficial do fluido (cilindro rotatório) (comprimento / tempo)

v velocidade de varredura

Alfabeto Grego

ᵝa inclinação de Tafel anódica (potencial/década)

ᵝc inclinação de Tafel catódica (potencial/década) η sobrepotencial (potencial)

ηa sobrepotencial ativacional (potencial)

ηm sobrepotencial por tranferência de massa (potencial)

μ viscosidade dinâmica (massa / comprimento x tempo)

α coeficiente de transferência ou de simetria

π constante aproximadamente igual a 3,14

ρ densidade (massa / comprimento3)

*ν* viscosidade cinemática (comprimento2 / tempo)

ω velocidade angular (radianos / tempo)

ΔE diferença de potencial/polarização

ΔGa energia de ativação anódica

ΔGc energia de ativação catódica

ΔGe energia de ativação de equilíbrio

ΔH entalpia de ativação

**RESUMO**

A corrosão influenciada pela presença de CO2 tem sido responsável por numerosas falhas na área de produção e transporte de petróleo. Em inúmeros casos, os materiais são especificados sem que sejam levadas em consideração as condições corrosivas a que estarão submetidos.

Em razão disto, um modelo preditivo foi desenvolvido, em Microsoft Excel 2007, para a corrosão uniforme em atmosfera contendo dióxido de carbono (CO2), com base na modelagem de reações eletroquímicas individuais em um sistema de água-CO2. O modelo leva em conta as reações eletroquímicas de redução de íons de hidrogênio (H+), redução do ácido carbônico (H2CO3), redução direta de água, redução de oxigênio e a dissolução anódica do ferro. O modelo foi calibrado para dois aços sobre uma série de parâmetros: temperatura (T) = 20 °C a 80 °C, pH = 3-6, pressão parcial de CO2 (PCO2) = 0 bar a 1 bar (0 kPa a 100 kPa), e v = 0 rpm a 5.000 rpm (vp = 0 m / s para 2,5 m / s). É aplicável para corrosão uniforme, sem formação de películas protetoras. Seu desempenho foi validado através da comparação de previsões de resultados com resultados experimentais obtidos por Nesic *et al* [1], autores do artigo utilizado como base para o trabalho (“An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions”). Resultados previstos também foram comparados aos de outros modelos de previsão de corrosão por CO2. Em comparação aos modelos anteriores, que são amplamente empíricos, o modelo deu uma visão mais clara dos mecanismos de corrosão, considerando os efeitos do pH, temperatura e escoamento da solução sobre as reações anódicas e catódicas participantes.

**Palavras-chave:** corrosão uniforme, corrosão por CO2, escoamento.

**ABSTRACT**

Corrosion influenced by the presence of CO2 has been responsible for numerous flaws in the production and transportation of oil. In many cases, the materials are specified without being taken into account the corrosive conditions that are submitted.

Because of this, a predictive model in Microsoft Excel 2007 was developed for uniform carbon dioxide (CO2) corrosion, based on modeling of individual electrochemical reactions in a water-CO2 system. The model takes into account the electrochemical reactions of hydrogen ion (H+) reduction, carbonic acid (H2CO3) reduction, direct water reduction, oxygen reduction, and anodic dissolution of iron. The model was calibrated for two mild steels over a range of parameters: temperature (T) = 20°C to 80°C, pH = 3 to 6, partial pressure of CO2 (PCO2) = 0 bar to 1 bar (0 kPa to 100 kPa), and v = 0 rpm to 5,000 rpm (vp = 0 m/s to 2.5 m/s). The model was applicable for uniform corrosion with no protective films present. Performance of the model was validated by comparing predictions to experimental results obtained by Nesic *et al* [1], who were the authors of the article used as a basis for the project (“An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions”). Predictions also were compared to those of other CO2 corrosion prediction models. Compared to the previous largely empirical models, the model gave a clearer picture of the corrosion mechanisms by considering the effects of pH, temperature, and solution flow rate on the participating anodic and cathodic reactions.

**Keywords:** uniform corrosion, carbon dioxide corrosion, flow.

**1. INTRODUÇÃO**

Atualmente, o maior gasto da indústria petrolífera, em se tratando de manutenção de equipamentos, é devido ao fenômeno da corrosão, que pode provocar falhas na área de produção e transporte de petróleo. Estas falhas, em geral relacionadas à presença de dióxido de carbono (CO2), são responsáveis por 25% do total de incidentes ligados à segurança, causam um aumento em torno de 11,5% nos gastos com extração de petróleo e 8,5% no capital total investido, além de uma perda aproximada de 5% na produção [2].

A indústria utiliza normalmente aços-carbono comuns ou de baixa liga, que satisfazem os requisitos mecânicos, porém têm baixa resistência à corrosão, principalmente em presença de CO2. Torna-se necessária então uma avaliação da corrosão neste meio corrosivo, em função do escoamento do fluido na superfície metálica [2].

A maioria dos modelos utilizados nas indústrias para prever o comportamento das taxas de corrosão de materiais expostos a CO2 (Dióxido de Carbono) são modelos que consideram sempre as situações mais extremas de corrosão. Estes modelos não são extrapolados facilmente. Além disso, a inclusão de novos parâmetros depende da aplicação de um ou mais fatores de correção, o que acaba gerando dúvidas quanto à validade dos resultados obtidos. Devido ao alto custo e a longa duração dos experimentos de corrosão, o desenvolvimento de modelos melhores se faz necessário [1].

**2. OBJETIVO**

O trabalho aqui apresentado tem por objetivo a familiarização com os modelos de corrosão, dando ênfase aos modelos influenciados por escoamento e pela presença de CO2 no meio (sem formação de filme protetor), já que este tipo de corrosão é característico da indústria do petróleo. Isso ocorre porque, caso haja contaminação do dióxido de carbono pela água, forma-se o ácido carbônico (H2CO3), e a partir daí uma série de reações acontecem, permitindo então a dissolução anódica dos íons de ferro presentes nos aços. Estas reações serão detalhadas posteriormente neste trabalho.

**3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

**3.1. Processos corrosivos**

*3.1.1. Velocidade de Corrosão*

Velocidade de corrosão é representada pela perda de massa do material em função do tempo por unidade de área [3]. Em termos eletroquímicos, ela é diretamente proporcional à intensidade da corrente de corrosão que, por sua vez, depende do potencial da célula de corrosão e da resistividade dos circuitos metálico e eletrolítico [4].

Em baixas concentrações do agente corrosivo, a velocidade de corrosão é controlada pelo transporte de reagentes aos centros de ataque do metal (pois a curva catódica atinge o limite difusional), sendo a corrente de corrosão tanto menor quanto menor for a concentração. Uma condutividade baixa do eletrólito provoca diminuição no valor da corrente de corrosão, devido à polarização por queda ôhmica. Portanto, quanto menor for a corrente de troca da reação catódica ou anódica, menor será a magnitude da corrosão [3].

*3.1.2. Polarização*

Todo metal imerso em uma solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações paralelas, possui um potencial Eeq dado pela equação de Nernst [3]:

Eeq = E0 + (RT/nF).ln([Ox]/[Rd]) (1)

Onde: “Eeq” é o potencial de equilíbrio termodinâmico, em volts (V), “E0” é o potencial de eletrodo padrão, também em volts, “R” é a constante dos gases perfeitos igual a 8,314 J/Kmol, “T” é a temperatura do meio, em Kelvin (K), “n” é o número de elétrons envolvidos na reação, “F” é a constante de Faraday (96490C), “[Ox]” é a concentração de íons oxidados, e “[Rd]” é a concentração de íons reduzidos [4].

Se uma corrente circular por este eletrodo, o potencial variará e o novo valor de potencial E’ dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobrepotencial [4]:

η = E’ - Eeq (2)

Onde: “η” é o sobrepotencial, em V, “E” é o potencial do eletrodo fora do equilíbrio termodinâmico, em V, e “Eeq” é o potencial de equilíbrio termodinâmico, também em V [4].

O potencial de corrosão (Ecorr) pode ser diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, devido reações e fenômenos que interferem no processo. O potencial de corrosão também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, sendo esta variação conhecida como polarização (ΔE) [4].

Quando dois metais diferentes são ligados e mergulhados em um eletrólito, estabelece-se uma diferença de potencial entre os eletrodos resultantes. Ao se fechar o circuito externo, a diferença de potencial diminui com o tempo. Os potenciais do ânodo e do cátodo se aproximam. Tem-se então a polarização dos eletrodos. Essa variação pode ocorrer devido a reações secundárias que formam camadas protetoras, reforçam ou destroem as já existentes, adsorvem gases contidos na solução ou estabelecem um estado estacionário, que pode ser provocado pela saturação da solução nas vizinhanças do eletrodo ou pela diminuição da concentração de uma espécie iônica que se deposita ou se desprende do cátodo [4].

A relação entre polarização de um material e a densidade de corrente elétrica correspondente foi estabelecida por Tafel (lei de Tafel) [4]. A expressão matemática desta lei é conhecida como equação de Tafel:

E’ – Ecorr = ΔE = a + b.log(i)(3)

Onde: “E’” é o potencial de metal no eletrólito em uma determinada condição, em V, “Ecorr” é o potencial de repouso do mesmo metal no mesmo eletrólito, em V, “ΔE” é a polarização que pode ser anódica ou catódica, também em V, “a” e “b” são constantes obtidas experimentalmente, e “i” é a densidade de corrente elétrica, em mA/cm2 [4].

Quando as reações anódicas e catódicas acontecem num metal, há polarização mútua. Usando a Figura 1, que relaciona o potencial (E) e a corrente (I), pode-se ter os resultados: quando I for zero, Ea e Ec representam os potenciais reversíveis de equilíbrio das meias pilhas correspondentes. Com a polarização mútua dos eletrodos, os ânodos se tornam mais nobres e os cátodos mais ativos, tendo os valores E’a e E’c. O potencial da pilha é igual ao da corrente i’ que flui no circuito, multiplicada pela resistência R, resistência total do circuito de corrosão (dos condutores metálico e eletrolítico e da película). Tem-se então [4]:

(E’c – E’a) = I’R (4)

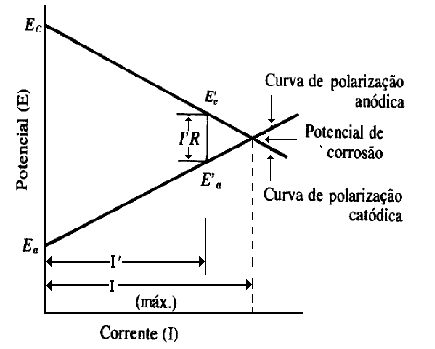


Figura 1: Representação das curvas de polarização anódica e catódica [4].

Se o ânodo e o cátodo estiverem em curto-circuito e o eletrólito for de alta condutividade, R é muito pequeno e então a corrente de corrosão será máxima. O potencial decresce para um mínimo e é chamado de potencial de corrosão, que é o potencial do ponto de intersecção das curvas de polarização [4].

Quanto mais polarizada for a reação do eletrodo, menor será a velocidade de corrosão. Os diferentes tipos de polarização [4]:

*Polarização por concentração:* É causada pela variação de concentração que ocorre sob condições de irreversibilidade, entre o volume do eletrólito que está em contato com o eletrodo e o resto do eletrólito. Quando se fornece corrente elétrica a uma pilha, há redução de íons positivos na superfície do cátodo, e a taxa de redução do cátion é diretamente proporcional ao valor da corrente. À medida que o cátion reduz, a concentração do eletrólito nas vizinhanças do cátodo decresce, a não ser que o número de íons reduzidos seja reposto por migração, difusão iônica, agitação mecânica ou convecção. Porém, nas pilhas eletroquímicas usuais, os efeitos da migração, difusão iônica e convecção são incapazes de repor todos os cátions que se reduzem ou se descarregam. Assim, enquanto há passagem de corrente elétrica, existe sempre um gradiente, no tempo, entre a concentração (atividade) inicial e a concentração existente [4].

Pode-se dizer então que a polarização por concentração no ânodo polariza em direção catódica e do cátodo em direção anódica. Assim, para um dado potencial de um metal, a velocidade do processo é determinada pela velocidade com que as substâncias envolvidas na reação se difundem, migram ou são transportadas por outros meios, como agitação e convecção, visando homogeneizar a solução [4].

*Polarização por ativação:* É causada por uma lenta reação do eletrodo. Requer uma energia de ativação para que uma reação homogênea se realize com velocidade razoável. Esse tipo de polarização ocorre frequentemente em eletrodos que envolvem a redução do H+ [4]:

2H+ + 2e- → H2

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

2OH- → H2O + 1/2O2 + 2e-

Na polarização por ativação, a sobretensão é a diferença entre o potencial observado para liberar uma substância e o potencial no qual esta é liberada num eletrodo de platina. Esta sobretensão depende de vários fatores, como a natureza do eletrodo e a densidade de corrente [4].

Quando o eletrodo é polarizado, as condições de equilíbrio não são mantidas. Se a polarização é anódica (ou seja, se o potencial do metal for tornado mais nobre), criam-se condições para que os elétrons produzidos na reação sejam removidos. Assim, a reação procederá no sentido de dissolução anódica, com a seguinte densidade de corrente [5]:

ia = iox - |ired| > 0 (5)

Já no caso da polarização ser catódica (potencial do metal tornado menos nobre), tem-se um suprimento de elétrons e a reação procederá no sentido de deposição catódica, com a seguinte densidade de corrente [5]:

ic = iox - |ired| < 0 (6)

Deve-se analisar então como essa densidade de corrente varia com a sobretensão η (ηa ou ηc). Quando ocorre uma polarização, a configuração da variação de energia livre eletroquímica na interface metal-solução sofre uma alteração, conduzindo a um desequilíbrio entre as barreiras energéticas dos processos anódico e catódico, assim como mostrado na Figura 2 [5]:

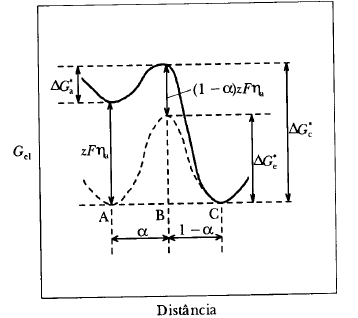


Figura 2: Perfil da variação da energia livre eletroquímica Gel de um metal polarizado anodicamente de ηa, sendo α o coeficiente de transferência ou de simetria [5].

Na figura, a linha tracejada ilustra a situação de equilíbrio. Observa-se que o pico da barreira energética ocorre dentro da dupla camada elétrica a uma fração de distância α (coeficiente de transferência ou de simetria) a partir da superfície metálica. Esta fração é igual à relação entre a distância AB do pico da barreira à superfície do metal e a distância AC dos íons mais próximos dentro da dupla camada à superfície do metal [5].

A nova configuração, resultante da aplicação de uma sobretensão ηa, é representada pela linha cheia. O acréscimo energético em relação à curva tracejada é uma fração de zFηa proporcional à distância da superfície do metal. No ponto B, o acréscimo será então de (1 – α)zFηa. Assim, a energia de ativação catódica ΔGc será [5]:

ΔGc = ΔGel + (1 – α)zFηa (7)

Já a energia de ativação anódica será:

ΔGa = ΔGc - αzFηa (8)

Ou seja:

ΔGa = ΔGe - zFηa (9)

Nota-se que a energia de ativação anódica diminui na ordem de αzFηa, em relação à energia de ativação de equilíbrio. Já a catódica aumenta na ordem de (1 – α)zFηa [5].

*Polarização ôhmica:* a sobretensão ôhmica resulta numa queda de iR na superfície do eletrodo, onde i é a densidade de corrente e R é a resistência. Esta queda pode ser causada pela formação e deposição de produtos sólidos ou películas na superfície metálica. O produto iR declina simultaneamente com a retirada da corrente [4].

A grandeza da corrente produzida por uma pilha galvânica é limitada pela resistência do eletrólito e a polarização dos eletrodos. Verifica-se que a ação da polarização influencia a velocidade de corrosão da seguinte forma [4]:

* A polarização ocorre predominantemente nas áreas anódicas – a reação de corrosão é controlada anodicamente;
* A polarização ocorre predominantemente nas áreas catódicas – a reação de corrosão é controlada catodicamente;
* Quando a resistência do eletrólito é tão elevada que a corrente resultante não é suficiente para polarizar, apreciavelmente, as áreas anódicas e catódicas – o controle se dá pela resistência;
* A polarização ocorre, em extensão apreciável, tanto no ânodo quanto no cátodo. Tem-se então controle misto.

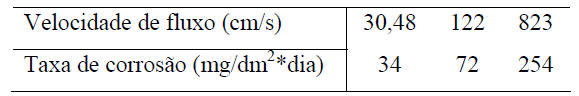
*3.1.3. Erosão-Corrosão*

Define-se erosão-corrosão como o aumento da corrosão devido ao choque de partículas em suspensão num fluido (partículas sólidas em um líquido ou num gás, gotas de um líquido num gás) com uma superfície sólida, resultado do fluxo do fluido sobre a superfície [4, 6]. É resultado, então, da ação erosiva combinada com a corrosão, podendo ser considerado como corrosão acelerada por erosão mecânica do filme de corrosão protetor, sendo mais severos em meios bi ou multi-fásicos [7].

A perda de massa que o material sofre, devido ao processo de erosão-corrosão, normalmente é bem superior à soma das perdas obtidas pela erosão e corrosão puras. Esta diferença é considerada como efeito de sinergia dos dois processos [8].

A velocidade tem uma influência muito grande nos processos de erosão-corrosão, uma vez que o aumento da velocidade geralmente resulta num ataque mais acentuado [4].

Tabela 1: Taxas de corrosão típicas para aço carbono em função da velocidade de fluxo do fluido [4]:



O processo de erosão-corrosão pode levar facilmente ao aparecimento de pequenas regiões anódicas em contato com grandes extensões catódicas, levando à rápida falha do material. Ele se manifesta na forma de sulcos, crateras, ondulações, furos arredondados e em um sentido direcional de ataque [4].

Esse tipo de corrosão acontece geralmente em estrangulamentos ou em desvios de fluxo, como cotovelos, curvas e ejetores de vapor [4].

**3.2. Técnicas Eletroquímicas para Estudo de Processos Corrosivos**

*3.2.1. Potencial de Circuito Aberto*

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica (Figura 1). O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial de circuito aberto [5].

Em muitas aplicações existe o interesse em se acompanhar o valor do potencial ao longo do tempo, sendo conveniente fazer um registro contínuo da variação do potencial. Este procedimento é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais do ensaio. A maioria dos metais, principalmente os que se passivam, apresenta uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Essa etapa, em geral, é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão, como pode ser observado na Figura 3. No início, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um tempo, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva [5].

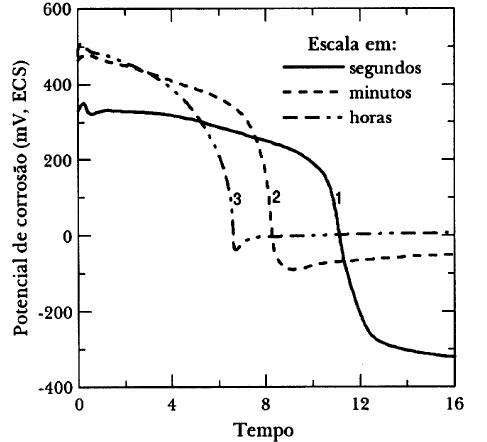


Figura 3: Variação do potencial de corrosão, em função do tempo, do aço inoxidável AISI 304, em solução de 5% de HNO3 [5].

Em alguns meios, pode-se formar na superfície do metal uma película passiva ou pseudo-passiva pelo mecanismo de precipitação. A formação dessa película, apesar de ocorrer quase instantaneamente, inicia-se somente após algum tempo de imersão, ou seja, após incubação. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente, como se pode constatar na Figura 4 [5].

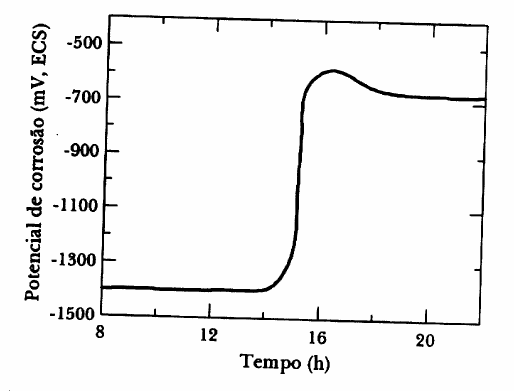


Figura 4: Variação do potencial de corrosão do zinco, em função do tempo, em solução saturada de hidróxido de cálcio [5].

Nos casos em que o metal não sofre corrosão, o potencial medido pela técnica é o próprio potencial de equilíbrio do metal [5].

*3.2.2. Polarização*

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal de um potencial diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta resultado prático e teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão é preciso utilizar fontes externas de potencial, como um potenciostato. Através deste é possível impor ao eletrodo o potencial desejado em relação ao eletrodo de referência, em meio com condutividade moderada a alta, e medir a corrente de polarização, além de registrá-la em função do potencial. Obtêm-se assim as curvas de polarização experimentais. A curva de polarização representa o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo [4, 5, 9].

No método de polarização, parte-se de um potencial inicial (Ei), varia-se o potencial com uma velocidade de varredura (v) constante até chegar a um potencial final (Ef), para depois retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial (voltametria cíclica). Na prática, utilizam-se velocidades de varredura que variam de 10mV/s até 1kV/s (em geral as velocidades utilizadas estão entre 20 e 200mV/s) [3, 5].

O formato típico do voltamograma cíclico teórico (i versus ΔE) está representado na Figura 5. O pico de corrente é associado à corrente resultante da redução da espécie O para a espécie R, e o pico da varredura reversa refere-se à oxidação do R. Segundo Nicholson e Shain [3], pode-se aplicar, para caracterizar um processo reversível, os seguintes critérios:

- Epico, a – Epico, c = 0,059V

- ipico, a/ipico, c = 1

- Epico, a, Epico, c independem da velocidade de varredura e da concentração inicial do agente redutor (O).

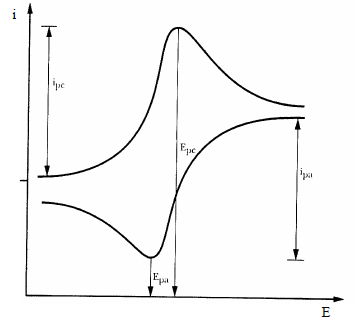


Figura 5: Voltanograma cíclico, conforme previsto pela teoria de Nicholson e Shain. Parâmetros típicos: Epico, c = potencial de pico catódico; Epico, a = potencial de pico anódico; ipico, c = corrente de pico catódico; ipico, a = corrente de pico anódico. Conversão: catódico positivo [3].

A polarização anódica, combinada com as 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 (Epp), densidade de corrente crítica (icrit) para passivação, potencial de pitting (Epit) e potencial de proteção (Eprot) [9]. A passivação leva à diminuição da corrente de corrosão para valores extremamente pequenos [4].

As curvas de polarização catódicas fornecem a inclinação de Tafel catódica (ᵝc), a densidade de corrente de corrosão (icorr) e a densidade de corrente de difusão limite (ilim) para o processo de redução catódica [9].

A redução catódica inicia-se por um processo ativacional, em que a velocidade ainda não atingiu as condições de corrente limite da redução de um determinado elemento e termina sob um controle por transporte de massa, quando a corrente necessária para o deslocamento de 100mV (Ip) apresenta valores próximos da corrente limite. Logo, o sobrepotencial envolvido na reação catódica pode ser representado pela soma do sobrepotencial ativacional (ηa) e do sobrepotencial da transferência de massa (ηm) [3].

A partir do momento que a velocidade de reação catódica atinge as condições de corrente limite da redução do oxigênio, a corrente de corrosão (Icorr) pode ser determinada. Neste caso é necessária a prévia determinação da corrente limite (Ilim).

Para determinar a corrente de proteção, Ip, é necessário fazer as seguintes considerações [3]:

* A Ip é dada pela diferença de reações anódicas e catódicas.
* Sendo a corrente limite praticamente constante e similar à corrente de corrosão, a relação entre Ip e o deslocamento de potenciais (ηa) é definida pela reação anódica. Para a determinação da Ilim, deve-se assumir um valor para a inclinação de Tafel para a reação anódica (ᵝc). No caso do ferro, seu valor é igual a 40mV/dec.
* A densidade de corrente de troca da reação anódica é muito menor que a densidade de corrente de corrosão (aproximadamente 5 mA/c2) e a contribuição da cinética sob controle, na reação anódica durante a polarização catódica, tem uma grande contribuição (o deslocamento de 100mV é facilmente obtido com pequena Ip).
* De posse de Ilim, determina-se o ηm e o sobrepotencial da reação catódica sobre controle ativacional ηa que é obtido pela diferença dos 100 mV de decaimento com o ηm.

Então, ao se utilizar como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais inicial e final, pode-se identificar processos de oxidação, redução e de adsorção, e ainda determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas e se correspondem a um processo reversível ou irreversível [3].

*3.2.3. Curvas de Tafel*

Num sistema genérico de corrosão, cuja curva de polarização experimental é semelhante à da Figura 5, pode-se representar por um gráfico de E versus log|I| das curvas de polarização das reações anódica e catódica, que leva a uma curva exemplificada na Figura 6.

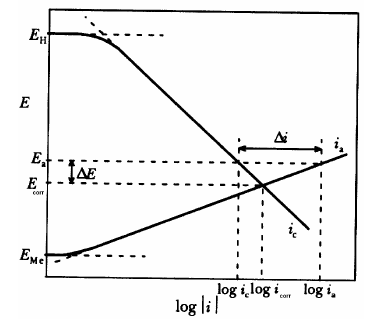


Figura 6: Ilustração esquemática da corrosão de um metal (Me) cujas reações são controladas pela polarização de ativação na região de Tafel. Ecorr = potencial de corrosão; icorr = densidade de corrente de corrosão; EMe = potencial de equilíbrio do eletrodo do Me/Mez+; potencial de equilíbrio do eletrodo H+/H2 [5].

Assim, pode-se medir experimentalmente o valor do potencial de corrosão (Ecorr), e para um dado valor E diferente do medido, o valor da corrente (Δi), que é a diferença entre a densidade de corrente anódica (ia) e a densidade de corrente catódica (ic), conforme equação 10 [5]:

Δi = ia – i|c| (10)

Sendo “ia” a densidade de corrente anódica, em mA/cm2, e “ic” a densidade de corrente catódica, também em mA/cm2 [5].

Sendo ᵝa e ᵝc as inclinações de Tafel das retas de polarização das reações anódica e catódica, respectivamente, e sendo ΔE = E’ – Ecorr, tem-se [5]:

(a) ΔE = ᵝa log (ia/icorr)

(11)

(b) ΔE = - ᵝc log (icorr/|ic|) = ᵝc log (|ic|/icorr)

Isolando ia e |ic|, e substituindo na equação 10, tem-se a equação de Wagner-Traud [5]:

Δi = icorr [exp (2,303ΔE/ᵝa) – exp (2,303ΔE/ᵝc)] (12)

Porém, a equação supracitada é válida somente quando as porções que definem Ecorr e icorr no diagrama ΔE versus log|i| são retas. Portanto, não se aplica quando Ecorr fica muito próximo de um dos potenciais de equilíbrio EMe ou EH. O conhecimento de ᵝa e ᵝc permite que a equação de Wagner-Traud seja utilizada para determinar a taxa de corrosão icorr a partir de um par de valores ΔE e Δi, ou em caso de maior precisão, usa-se regressão linear entre Δi e [exp (2,303ΔE/ᵝa) – exp (2,303ΔE/ᵝc)], a partir de um conjunto de valores ΔE e Δi [5].

A equação de Wagner-Traud tem duas exponenciais variando ΔE em sentidos opostos. Então para valores |ΔE| > 30mV, uma das exponenciais se torna desprezível em relação à outra, resultando em [5]:

(a) ΔEa = ᵝa log (ia/icorr)

(13)

(b) ΔEc = ᵝc log (|ic|/icorr)

A forma de Tafel pode ser satisfatória sempre que a reação oposta contribui com menos de 1% da corrente em estudo, e consequentemente o sobrepotencial deve ser maior que 118mV. Nestas condições, torna-se possível obter as constantes de Tafel e deve-se garantir pelo menos uma década de linearidade para o trecho eleito na obtenção da reta [5].

A representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de E versus log|i| conduz ao gráfico da Figura 7. Neste gráfico, a extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão Ecorr determina o valor da taxa de corrosão icorr. Uma das vantagens é que, além da taxa de corrosão, este método permite determinar os parâmetros ᵝa e ᵝc. Assim, se a inclinação da reta anódica for θ e da catódica γ, então ᵝa = tg θ e ᵝc = tg γ [5, 9].

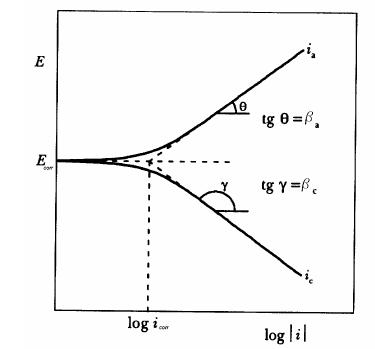


Figura 7: Representação da equação de Wagner-Traud num gráfico E versus log |i| [5].

Para que esse método possa ser utilizado, é fundamental que o conjunto de valores experimentais de ΔE e Δi, quando plotado no Gráfico E versus log|i|, determine ao menos uma reta bem definida, o que não ocorre sempre. Ele tem sido utilizado com sucesso na determinação da taxa de corrosão de ferro comercialmente puro em meios ácidos. Mas os aços-carbono apresentam nestes meios uma corrosão maior, limitando o emprego do método para medir a taxa de corrosão, já que não se consegue obter trechos lineares bem definidos nas curvas de polarização, segundo Wolynec [5].

A ausência deste trecho linear bem definido pode ser atribuída a: adsorção específica, polarização por concentração e queda ôhmica. Nos dois primeiros casos, pouco pode ser feito para viabilizar o emprego do método. Se a causa for a queda ôhmica, o problema pode ser contornado através de técnicas experimentais existentes para a compensação dessa queda, ou ainda através de procedimento de cálculo utilizando as técnicas de regressão linear [5].

Importante ressaltar que os valores de |ΔE|, no método de extrapolação da reta de Tafel, chegam a ultrapassar 200mV [5].

*3.2.4. Resistência à Polarização Linear*

Stern e Geary [5] determinaram uma equação mais simples para a taxa de corrosão, derivando a Equação 12 em relação a ΔE, no potencial de corrosão:

(a) icorr = {ᵝa|ᵝc|/[2,303 (ᵝa + |ᵝc|)]} x 1/Rp

(14)

(b) Rp = (dΔE/dΔi) Δi=0

Esta equação é conhecida como equação de Stern-Geary e Rp é designado como resistência de polarização. Rp é o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental traçada no gráfico E versus i [5].

Podemos simplificar a Equação 14 [5, 10]:

(a) icorr = B/Rp

(15)

(b) B = ᵝa|ᵝc|/[2,303 (ᵝa + |ᵝc|)]

Onde “icorr” é a densidade de corrente de corrosão, em A/cm2, “ᵝa” é a inclinação anódica de Tafel e “ᵝc” é a inclinação catódica de Tafel, ambas em V/década, e “Rp” é a resistência à polarização, em ohm/cm2 [5].

Esta equação é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão. No método, requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel (ᵝa e ᵝc) e, para o cálculo da taxa de corrosão, icorr, é necessário o valor de Rp [5].

A taxa de corrosão (TC) em mm/ano pode ser determinada a partir da Equação 16, onde Eq é o equivalente eletroquímico da espécie corroída, em gramas, e ρ é a densidade do material corroído, em g/cm3 [10].

TC = 3,27 x 10-3 (icorr x Eq / ρ) (16)

Onde “TC” é a taxa de corrosão em mm/ano, “icorr” é a densidade de corrente de corrosão, em μA/cm2, “Eq” é o equivalente eletroquímico, em gramas, e “ρ” é a densidade do metal, em g/cm3 [10].

A grande vantagem deste método em relação a extrapolação da reta de Tafel é a de que não é necessário aplicar potenciais muito afastados dos potenciais de corrosão. São suficientes valores de |ΔE| de até 50mV, ou até mesmo menores. Assim, o sistema ensaiado sofre menos perturbações, pois as correntes envolvidas são bem menores e os problemas de queda ôhmica são menos acentuados [5].

É essencial conhecer, neste método, as constantes ᵝa e ᵝc, para determinação exata das taxas de corrosão. Mas, na maioria dos casos, estas constantes não são conhecidas, sendo isto uma limitação do método. Tem sido sugerido que, mesmo sem conhecer as constantes de Tafel, o método pode ser utilizado para estimar a taxa de corrosão dentro de uma faixa de precisão. A faixa de valores de ᵝ é limitada, geralmente entre 0,03 e 0,18 V. Porém, estes dois valores extremos são muito raros. Portanto, pode-se afirmar que, na maioria dos casos, os valores de ᵝ ficam entre 0,06 e 0,12 V. Assim, para 0,06 < ᵝa = |ᵝc| < 0,12, os valores mínimo e máximo de B passam a ser respectivamente 0,013 e 0,026. Se for assumido para B o valor médio (0,0195), então o erro cometido no cálculo da taxa de corrosão seria de no máximo 35% [5].

Estas considerações foram feitas para sistemas controlados por polarização por ativação. Porém, muitos sistemas são controlados por corrente de difusão catódica limite, e neste caso, |ᵝc| tende para infinito. Num sistema que |ᵝc| é infinito e ᵝa varia entre 0,06 e 0,12 V, os valores extremos de B passam a ser 0,026 e 0,052. Se novamente o valor médio for tomado (0,039), o erro máximo continua sendo de 35% [5].

*3.2.5. Técnicas Utilizadas para Monitoramento da Corrosão Induzida por CO2*

Das técnicas existentes, as mais utilizadas são: cupons de perda de massa, análise de ferro nas correntes de fluido, polarização linear (RPL), sondas de resistência eletroquímica (RE) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Delas, a mais tradicional é a perda de massa pela exposição de cupons no mesmo material da instalação que se deseja avaliar e nas mesmas condições de trabalho. Porém esta técnica não é viável para monitoramento instantâneo da corrosão, visto que o tempo de exposição dos cupons pode variar de dias a meses, ou até mesmo anos [11].

Outro método, relativamente simples e rápido, é a análise de ferro nas correntes de fluido. Entretanto, esta técnica é insensível à localização dos problemas de corrosão, fornecendo a taxa de corrosão global do sistema. Para que a taxa de corrosão não seja superestimada, deve-se considerar a concentração inicial de ferro do sistema em estudo. Os produtos de corrosão por CO2 podem ficar aderidos à superfície metálica e a contagem de ferro dissolvido pode não refletir a extensão real dos problemas de corrosão. Ainda assim, este método vem sendo amplamente utilizado para monitoramento de corrosão, com medição da concentração de ferro realizada no mínimo diariamente [11].

Para medir taxas instantâneas de corrosão, normalmente se faz uso de técnicas eletroquímicas como RPL, RE e EIS. As sondas são inseridas nas regiões de fluxo e os equipamentos podem ser acoplados a sistemas automáticos, o que permite monitoramento contínuo da corrosão. No caso do RPL e do RE, podem surgir alguns problemas caso a solução tenha baixa condutividade e/ou a sonda fique recoberta por óleo. Para garantir que as sondas fiquem imersas em água e forneça leituras confiáveis, a instalação das mesmas na linha deve ser realizada com muito cuidado. Por esta razão, estão normalmente localizadas em linhas de *bypass*, fora do fluxo principal, onde é mais fácil deixá-las nesta posição [11].

As desvantagens das técnicas eletroquímicas citadas podem ser superadas com o uso da uma técnica de análise harmônica (AH). Esta técnica é baseada no uso de correntes harmônicas, e sua principal vantagem é que a medida da taxa de corrosão não emprega os valores da inclinação de Tafel, e as medidas podem ser obtidas em tempos menores aos dos métodos convencionais (RPL, RE e EIS) [11].

O estudo de corrosão por CO2 pode ser realizado também por voltametria para avaliação da região anódica. Em alguns casos, 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 0,03V/década, e a segunda em potenciais mais elevados, com inclinação de Tafel de 0,12 V/década. O primeiro pico diminui com o aumento do pH (dificilmente observado para pH > 6,5). Pode-se concluir então que eletrodos praticamente nunca estão em seu estado totalmente ativo, e sim num pré-passivo, com espécies absorvidas na sua superfície. Ainda para análises de voltametria, a concentração de NaHCO3, a rugosidade da superfície e a agitação aumentam a densidade de corrente anódica [12].

Videm [13] relatou que através de voltametria cíclica, é possível identificar o mecanismo de dissolução anódica do ferro, sendo ativo para valores de pH baixos e pré-passivo para pH neutro e básico.

**3.3. Eletrodos Rotatórios**

São úteis na simulação de condições de fluxo para medidas eletroquímicas em ambientes controlados. Distribuições de corrente e potencial, assim como as condições para transporte de massa, em distintas situações, têm sido tema de diversos trabalhos atualmente [14].

Desde 1905 os eletrodos rotatórios têm sido utilizados para o controle quantitativo da convecção em soluções. O responsável pelo desenvolvimento da teoria hidrodinâmica para este controle foi Levich [15]. Esta teoria é limitada para o eletrodo de disco rotatório (EDR), que atualmente tem a melhor geometria aplicada. Outras geometrias têm sido estudadas (Figura 8), como eletrodo cilíndrico rotatório (ECR), eletrodo cônico rotatório (ECnR) e eletrodo hemisférico rotatório (EHR), porém destes, apenas o ECR têm sido amplamente utilizado. Os EDR, ECnR e EHR são caracterizados por produzirem fluxo predominantemente linear, enquanto o ECR produz fluxo turbulento [15].

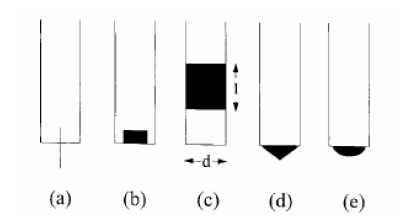


Figura 8: Eletrodos rotatórios de laboratório mais comuns: (a) eletrodo de arame rotatório, (b) eletrodo de disco rotatório, (c) eletrodo de cilindro rotatório, (d) eletrodo cônico rotatório, (e) eletrodo hemisférico rotatório [15].

O EDR tem sido bastante utilizado para estudos de reações moderadamente rápidas, já que seu fluxo hidrodinâmico é bem definido, e assim as variações de concentrações podem ser calculadas e a superfície está uniformemente acessível no ponto de vista da difusão e convecção. Porém, a distribuição da corrente primária não é uniforme, e isto se torna um problema mais sério para reações mais rápidas, densidades de correntes e discos maiores [16].

Outros tipos têm sido estudados, como o eletrodo de disco anelar rotatório e as superposições de fluxos externos, como o impingimento, uma vez que as correlações de transferência de massa estejam estabelecidas [15].

*3.3.1. Eletrodo Cilíndrico Rotatório*

Ferramenta aplicada com sucesso para o estudo das cinéticas do eletrodo, da transferência de massa iônica e de taxas de corrosão. Os aparatos usados para o EDR são adaptáveis ao ECR. Usualmente, são utilizadas para cilindros medidas internas de 1 a 3 cm de diâmetro. Deve-se utilizar o ECR em detrimento do EDR quando se deseja estudar fluxo turbulento. Com uma configuração adequada, pode-se obter uma distribuição de corrente uniforme [14].

Quando o eletrodo é rotacionado vagarosamente, mantém-se um fluxo laminar, onde o fluido se move em círculos ao redor do eixo do eletrodo. Desta maneira, não há convecção na direção radial, nem aumento do transporte de massa devido ao fluxo. Consequentemente, são raras as vezes em que o ECR é utilizado para o estudo eletroquímico em regime de fluxo laminar. Para maiores valores de rpm, tem-se um regime turbulento [14].

Critérios diferentes têm sido propostos para caracterização do regime de fluxo. Entre eles estão incluídos os números de Reynolds com dimensões diferentes de comprimentos (diâmetro do eletrodo interno e espaço inter-eletrodos) e de Taylor. Ao se usar o diâmetro do eletrodo como parâmetro de comprimento, o número de Reynolds fornece uma medida efetiva das características do fluido em muitos sistemas [14].

Re = dU*/ν* (17)

Onde “d” é o diâmetro do cilindro, em m, “U” é a velocidade superficial, em m/s, e “*ν*”é a viscosidade cinemática, em m2/s. Se a taxa de rotação é expressa em rpm, então a velocidade superficial é [14, 15]:

U = [(πd)/60] rpm = ωπd (18)

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

Considerando o número de Reynolds obtido pela Equação 17, o fluxo laminar permanece para cilindros lisos para Re<200 [14]. Se o fluxo ao redor do eletrodo é tangencial e laminar, ocorrendo em círculos concêntricos ao redor do cilindro, ele não contribui para a taxa de transferência de massa desde que sua velocidade seja perpendicular ao fluxo de massa [16].

A região de transição ocorre para números de Reynolds entre 200 e 2000 [14]. Neste regime ocorre a formação do vórtice de Taylor no espaço entre os eletrodos [6, 14, 15], uma vez que o fluxo não permanece tangencial [16]. Os movimentos radial e axial se superpõem ao movimento tangencial. Para estudos eletroquímicos, não é recomendada a operação em regime de transição [14].

Para Reynolds > 2000, tem-se um regime totalmente turbulento e um aumento substancial no transporte de massa com o aumento da taxa de rotação [14, 15, 16]. Este critério é aplicado para cilindros lisos. No caso de cilindros rugosos, obtidos geralmente por deposição ou dissolução, podem-se usar as correlações dos fatores de fricção para determinar o regime do fluxo [14].

Mesmo que existam diversos tipos de eletrodos rotatórios, o ECR fornece características experimentais únicas que não podem ser encontradas em outros sistemas, como [6, 15]:

* Geração de convecção turbulenta para Re > 100 (considerando cilindros rugosos), simulando as condições deste tipo de convecção em taxas de rotação relativamente baixas;
* O potencial e a densidade de corrente são uniformes, o que leva a taxas de reação uniformes sobre a superfície do eletrodo;
* O transporte de massa é elevado e pode ser realçado com o uso de superfícies rugosas;
* As equações de transporte de massa estão bem estabelecidas;
* O fluxo axial superposto geralmente não afeta o controle de transferência de massa.

No ECR, têm-se distribuições uniformes pelo eletrodo de correntes primária e limitada pela transferência de massa, e tanto a queda de potencial ôhmico quanto a mudança de concentração podem ser calculadas, mesmo que o fluxo seja turbulento [16].

A operação de ECR para estudos de corrosão vem sendo cada vez mais utilizada, e estes estudos podem ser classificados em três categorias [15]:

* Uso do ECR para simulação do fluxo e agitação, incluindo superposição de uma segunda agitação (impingimento, por exemplo);
* Modelagem matemática e simulação/correlação quantitativa;
* Exploração da turbulência do ECR na erosão-corrosão.

A distribuição de corrente no ECR é uniforme, devido a sua geometria. Os resultados têm sidos correlacionados com a seguinte equação [16]:

Nu = 0,0791 (Re.d)0,70 (Sc)0,356 (19)

Onde “d” é o diâmetro do cilindro, em metros, “Nu” é o número de Nusselt, “Re” é o número de Reynolds e “Sc” é o número de Schmidt [16].

A densidade limite pode ser escrita como:

ilim = 0,0791.*ln*Fc∞.U0,7.d-0,3.*ν*-0,344.D0,644 (20)

Onde “ilim” é a densidade de corrente limite; “F” é o número de Faraday (96490 C); “c∞” é a concentração no seio da solução, em mol/m3; “U” é a velocidade superficial do fluido, em m/s; “d” é o diâmetro do cilindro rotatório, em metros; “*ν*” é a viscosidade cinemática, em m2/s e “D” é a difusividade, em m2/s [16].

Verifica-se que para o ECR, ilim aumenta com a potência de 0,7 da velocidade superficial [14]. Este fator também é observado na dependência do potencial de corrosão (Ecorr) e da resistência à polarização (Rp) em relação às taxas de rotação (rpm), conformes equações abaixo [9]:

Ecorr = a1 + a2rpm0,7 (21)

1/Rp = b1 + b2rpm0,7 (22)

Onde “a1” (mV) é o valor do Ecorr para condição de estagnação (rotação = 0rpm); “b1” é o valor correspondente para 1/Rp (em Ω -1/cm-2); e “a2” e “b2” são as inclinações que determinam a dependência de Ecorr e 1/Rp à taxa de corrosão [9].

O sistema para teste com ECR é compacto, relativamente barato e de fácil controle. Fornece fluxo turbulento estável, mesmo com pequenos volumes de fluido. Não pode ser usado para aplicações a altas temperaturas e pressões e nem para sistemas gasosos ou com interface líquido/gás [6]. A seguir, tem-se a tabela com vantagens e desvantagens desse tipo de eletrodo [17]:

Tabela 2: Vantagens e desvantagens no uso de ECR como técnica de medição de taxas de corrosão sob condições de escoamento [17].

|  |  |
| --- | --- |
| Ferramenta | Cilindro Rotatório |
| Vantagens | Informações mecanicistas   * Características especiais das curvas de potencial vs. densidade de corrente; * Controle do transporte de massa na corrosão; * Mudanças quando se passa de regime laminar para turbulento.   Estas informações são obtidas por experimentos eletroquímicos.  Informações sobre corrosão   * Avaliação das taxas máximas de corrosão sob condições de escoamento laminar e turbulento; * É fornecida uma área de superfície suficiente grande dos cupons do cilindro, o que permite analisar se há uma susceptibilidade à corrosão localizada, e se a corrosão localizada é influenciada pelo escoamento.   Estas informações podem ser obtidas com maior confiabilidade a partir de experimentos de corrosão.  Informações do desempenho do material em outros sistemas de escoamento   * São possíveis considerações similares para efeitos do fluxo nas taxas de corrosão em outros sistemas de escoamento, por exemplo tubos, já que existem equações empíricas que descrevem como o escoamento é influenciado pelo transporte de massa no cilindro rotatório.   Isto justifica a aplicação da lei de similaridade. |
| Desvantagens | * Não aplicável para obtenção de informações mecanicistas e de corrosão para sistemas de duas ou múltiplas fases. O uso do cilindro rotatório não é confiável nestas condições por causa da homogeneidade do sistema. Aumentar a homogeneidade precisaria de um sistema de mistura adequado que pudesse influenciar o padrão de escoamento na superfície do cilindro. Todas as equações de transporte de massa são válidas apenas para escoamento em uma fase. * Informação quanto ao ataque localizado quando se usam pequenos eletrodos e medidas de resistência de polarização linear (RPL). Medições das taxas de corrosão do tipo RPL não são adequadas para indicar a corrosão localizada. Portanto, a ferramenta “controle eletroquímico do cilindro rotatório” não é apropriada, por exemplo, para testar a eficiência de inibidores de corrosão. Inibidores do tipo anódico não podem ser avaliados sob tais condições para a concentração crítica abaixo da qual ataques por pites são encontrados. Entretanto, isto é possível com experimentos de corrosão abastecidos por cilindros com área de superfície suficientemente grande. |

**3.4. Efeitos de Fluxo**

Quando um fluido se move sobre uma superfície sólida, o fluxo é caracterizado como laminar ou turbulento. Geralmente, quando ocorre corrosão, temos um escoamento turbulento. Por definição, o fluxo turbulento consiste de um núcleo turbulento e de uma camada limite laminar na interface sólido-fluido. A maioria das mudanças nas características de turbulência, transferência de massa e interação do fluido com a parede ocorre na camada limite. Pode-se dizer então que a corrosão é um fenômeno de superfície que ocorre na interface do fluido corrosivo e da superfície do metal. Consequentemente, a influência do fluxo no processo corrosivo é resultado de todas estas mudanças que ocorrem perto da parede e da transferência de massa, não necessariamente relacionados com o fluxo no seio do fluido [6].

A transferência de massa é a taxa na qual os produtos de corrosão são transportados para e da superfície metálica [6].

*3.4.1. Transporte de Massa*

* Transporte de massa para cilindro rotatório

Num ECR sob fluxo turbulento, o transporte de massa pode ser descrito empiricamente pela seguinte equação [15]:

Sh = K Rea Scb (23)

Onde, os números de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) descrevem o transporte de massa, fluxo do fluido e a propriedades de transporte do eletrólito. O valor mais aceito de “b” é 0,356. As constantes K e “a”dependem do tipo e do grau de rugosidade, da composição do eletrólito, sua temperatura e da morfologia do deposito metálico [15]. Segundo Eisenberg *et al*. [14, 18, 19], a correlação adimensional que pode ser utilizada para um ECR para o cálculo da densidade de corrente limite, em regime turbulento, é:

Sh = 0,0791Re0,7 Sc0,356 (24)

A expansão dos números adimensionais da Equação 23 leva a:

Kd\*/c∞D = K(Uda/ν)(νb/D) (25)

Onde o comprimento característico (d\*) especificado em Sh e Re é o diâmetro do ECR e a velocidade superficial é usada como velocidade característica em Re. Segundo Hara *et al*. [19], o efeito da temperatura no coeficiente de difusão (D) pode ser determinado pela equação de Stokes-Einstein, onde é utilizada como referência a difusão do íon H+:

D = DH+ (T/Tref)(νref/ ν)

(26)

DH+ = D x 9,31x10-9 (m2/s)

A viscosidade cinética (ν = μ/ρ) do fluido pode ser calculada para a água. A viscosidade da água, como função da temperatura, segue a equação [19]:

ν = νref x 10[1,3272 (20-T) – 0,001053 (T-20)^2/(T+105)]

(27)

νref = 1 x 10-3 (m2/s)

Uma vez que a área ativa do ECR é:

A = πdl (28)

A Equação 25 pode ser descrita como [15]:

kA = KlUada(0,356-a)D0,644 (29)

Assim, o desempenho do ECR dependerá do tamanho do eletrodo (comprimento e diâmetro), de sua velocidade periférica (que por sua vez está relacionada com a velocidade de rotação e o diâmetro, como mostrado na Equação 18), da viscosidade cinemática e do coeficiente de difusão (que dependem da composição e da temperatura da solução), e das constantes K e *a*, além da natureza e extensão da rugosidade da superfície do ECR [15].

**3.5. Corrosão por CO2**

Este tipo de corrosão é muito comum na indústria de petróleo e gás [20], ocorrendo em todos os estágios de produção, desde a prospecção até as instalações de processamento [11, 21]. A perda de produção e os custos com manutenção devido corrosão do aço carbono em contato com gases úmidos e linhas com múltiplas fases, fazem com que seja necessária a adoção de técnicas adequadas para monitoramento do processo corrosivo por CO2 (por técnicas eletroquímicas adequadas) [11, 22].

Alguns métodos de prevenção devem ser utilizados, entre eles a reposição das tubulações de aço carbono por ligas resistentes à corrosão, além do uso de inibidores e revestimentos não metálicos [23].

O CO2 se dissolve na água e forma o ácido carbônico (H2CO3), o qual é agressivo ao aço [20]. A corrosividade do ácido carbônico é altíssima, e pode ser superior a qualquer outro ácido completamente dissociado em um mesmo pH [22]. A formação do produto de corrosão sobre a superfície sofre influência da composição do aço, do fluxo e das condições ambientais, como pH, temperatura, pressão, composição do eletrólito, existência de inibidores, dentre outros [20, 21].

É sabido que a camada de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética e no tipo de corrosão por CO2. Se existe a camada protetora, a transferência de massa entre a solução e a superfície metálica se torna o fator de controle da taxa de corrosão, antes mesmo da evolução catódica do hidrogênio [20].

Quando se tem uma camada irregular de corrosão, e com destruição localizada, há uma forte tendência para que ocorra corrosão localizada por CO2. Camadas de corrosão protetoras são capazes de diminuir a taxa de corrosão inicial em até três vezes, levando a taxa nula de corrosão com o passar do tempo [20].

A corrosão por CO2 pode ser ocasionada tanto pelas condições do meio, quanto por aspectos metalúrgicos ou materiais [23].

*3.5.1. Fatores Ambientais que Afetam a Corrosão por CO2*

a) pH da solução - influencia nas reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro, além da precipitação das camadas protetoras, que governam os fenômenos de transporte associados com estas reações. Sob certas condições, os constituintes da solução na fase aquosa tamponam o pH, o que pode levar à precipitação da camada de corrosão e a uma possível diminuição nas taxas de corrosão [2].

Por exemplo, quando se reduz a acidez da solução, passando o pH de 4 para 5, a solubilidade do Fe2+ é reduzida 5 vezes. Ao continuar-se com a redução da acidez, com o pH sendo incrementado de 5 para 6, a redução da solubilidade do Fe2+ é de cerca de 100 vezes. Uma baixa solubilidade pode corresponder a uma maior supersaturação, que acelera o processo de precipitação do filme de FeCO3 [2]. Além disso, valores elevados de pH resultam na diminuição da quantidade de íons H+ disponíveis e na diminuição da taxa de reação de redução de H [24].

Com adição de CO2, e para corrosão uniforme, a taxa de corrosão aumenta, visto que a solução tem seu pH reduzido. Este efeito é mais acentuado para valores menores que 3,8 [23]. Ogundele e White [21] determinaram que, para o aço carbono imerso em soluções aquosas com CO2 na temperatura ambiente, as camadas de FeCO3 se formam para pH > 4,95. De Moraes [25] confirmou, ao relatar que filmes protetores só são observados para um pH > 5. Al-Sayed [21] mostrou que o FeCO3 é o principal produto formado na superfície metálica para soluções saturadas com CO2, com pH = 6,5, também em temperatura ambiente. Para pequenos períodos de imersão, o filme na superfície apresenta falhas na compactação. Porém, com o tempo, a compactação é melhorada e após 8 dias são formados cubos cristalinos de FeCO3.

Videm e Dugstad [2] reportaram que se obtém uma boa proteção em pH = 6,0 pelos filmes de FeCO3, mesmo em temperatura ambiente. Eles demonstraram que um aumento no pH também resulta na formação de um filme como conseqüência da redução da solubilidade do Fe2+. Da mesma forma, de Moraes [2] afirmou que as camadas protetoras podem ser observadas somente em pH > 5,0, e que camadas muito protetoras dependerão de altas temperaturas (acima de 93 ºC) e altos valores de pH (> 5,5). Na ausência de agentes complexantes (como o HCO3-), a solubilidade do FeCO3 é pequena para pH ≥ 8 [12].

Mishra *et al*. [23] construíram um Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H2O-CO2 a 51 ºC, onde se verifica que a formação do carbonato de ferro é possível para pH > 6.



Figura 9: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H2O-CO2 a 51oC, com valores diferentes de atividade iônica, mostrando a região do FeCO3 [23].

Além de afetar a solubilidade do produto de corrosão, o pH também induz a mudança do componente despolarizante predominante na reação catódica de corrosão, da seguinte maneira [26]:

* pH < 5 – agentes despolarizantes predominantes: H2CO3 e H3O+;
* 5 < pH < 6,8 – agentes despolarizantes predominantes: HCO3- e H2CO3;
* pH > 6,8 – agente despolarizante predominante: HCO3-;
* pH > 7 – agentes despolarizantes predominantes: H2O e HCO3-.

b) Pressão parcial do CO2 – influencia diretamente na quantidade de CO2 dissolvido [23], por isso tem sido usada nos cálculos de pH e nas medidas das taxas de corrosão [2].

Quanto maior a pressão parcial do CO2, maior a redução do pH e a taxa de reação de redução do ácido carbônico, logo haverá aumento na taxa de corrosão [24].

A inserção de CO2 no sistema acelera a reação catódica, pela ação do H2CO3 não dissociado. Em uma dada pressão parcial de CO2, a concentração de H2CO3 não é afetada pela variação da concentração do íon HCO3- [12].

c) Contaminação com O2 – uma das maiores dificuldades no estudo da corrosão por CO2 em laboratório. Na prática, o oxigênio pode entrar no sistema durante injeção de inibidores ou em outras operações. Adição súbita de O2 (10 ppb a 1500 ppb) resultam em um acréscimo moderado da taxa de corrosão devido a uma reação catódica alternativa. A presença de O2 pode promover também a formação de filmes protetores que retardam o ataque corrosivo [23].

d) Temperatura de operação – tem influência nas características do filme, que por sua vez afeta o processo de corrosão por CO2. Para temperaturas acima de 80 ºC, a solubilidade do FeCO3 na solução diminui e a alta supersaturação leva à precipitação deste composto, formando um filme aderente e compacto [23]. Em temperaturas abaixo de 70 ºC, a taxa de corrosão aumenta progressivamente até temperaturas intermediárias, entre 70 e 90 ºC. Entretanto, nos lugares onde ocorre a quebra na formação de FeCO3, o processo corrosivo acontece de forma incontrolável, o que pode acarretar severo ataque localizado. O aumento na taxa de corrosão em baixas temperaturas é devido a um aumento na taxa de transferência de massa como um resultado do efeito de fluxo e da baixa taxa de formação de FeCO3. Consequentemente, depois da formação de uma camada protetora, o processo de difusão se torna o processo limitante na corrosão [2].

Em temperaturas acima de 100 ºC, a quantidade de carbonato de ferro na película de corrosão é reduzida, ao passo que há crescimento da fração de magnetita (Fe3O4). Acima de 150 ºC, a siderita se decompõe, e com a hidrólise na superfície forma Fe3O4 e Fe2O3, diminuindo a taxa de corrosão em valores próximos de 1 mm/ano [26]. Em altíssimas temperaturas (> 250 ºC), a magnetita (Fe3O4) é o filme mais estável [23].

A temperatura também influi nos produtos de corrosão [23]. Dugstad [21] demonstrou que a morfologia dos filmes é função da temperatura. Abaixo de 40 ºC, os filmes são porosos e formados basicamente de carbeto de ferro, Fe3C, com pouco FeCO3 e elementos de liga contidos no aço. O carbeto de ferro se acumula na superfície como produto de corrosão do ferro. A taxa de corrosão decresce nos primeiros dias de exposição, porém aumenta novamente para tempos mais prolongados, por causa do aumento da reação catódica induzido pela presença de carbeto de ferro.

A 49ºC, os filmes de corrosão formados não são efetivos na redução da taxa de corrosão, mesmo em valores de pH acima de 6,0 [25]. Em 60 ºC, o filme apresenta poros contendo principalmente Fe3C na parte interna e mais FeCO3 acumulado na parte externa. Todavia, a formação de FeCO3 não reduz a taxa de corrosão significativamente. Já a 80 ºC, um filme de FeCO3 denso e protetor é formado próximo à superfície metálica, diminuindo a taxa de corrosão rapidamente [21].

e) Composição química da solução e supersaturação - em solução de H2CO3 livre de O2, o cloreto pode levar à redução da corrosão uniforme pela reação com o CO2 ou pela inibição na superfície. Um aumento da concentração de cloretos ou outros sais está ligado à diminuição da solubilidade do CO2 (se a pressão parcial deste gás for constante), o que diminui a taxa de corrosão. Para baixas concentrações de cloretos (< 1000 ppm) este efeito não é observado. Testes de laboratório utilizam soluções de sais puros, como o NaCl, sem componentes encontrados em campo, como Ca2+, HCO3- e Mg2+, e com isso encontram resultados em taxas maiores do que as reais. A taxa de corrosão diminui quando os íons Ca2+ e HCO3- são adicionados nas mesmas concentrações encontradas nas situações reais. Isto se deve à construção de filmes protetores, principalmente de FeCO3 enriquecidos com cálcio [23].

A adição de petróleo e derivados também tem influência na corrosão do aço. O petróleo não é corrosivo, e promove uma barreira entre a superfície metálica e a água, protegendo o metal enquanto estiver na sua superfície, ou seja, aparentemente o efeito é de proteção [23].

Porém, tem sido comprovado que os óleos crus modificam a morfologia, a composição e a compactação dos produtos de corrosão, para diferentes razões óleo/água. O hidrocarboneto desestabiliza a formação do filme de FeCO3 passivo, acelerando a corrosão localizada [2].

Partículas sólidas, como areia, levam à corrosão do aço por dois mecanismos: erosão da película protetora, e despolarização do processo de corrosão controlado anodicamente e/ou catodicamente, através de danos causados à superfície metálica [23].

A supersaturação é essencial na formação e na estabilidade do filme protetor. Em meio sem enxofre, um sal insolúvel pode atuar na redução da taxa de corrosão. A alta supersaturação dos íons leva à precipitação de uma camada de corrosão, que reduz a taxa de corrosão devido aos seguintes efeitos [2]:

* Provisão de uma barreira de difusão (comprimento de difusão estendido entre o substrato metálico e o meio corrosivo).
* Formação de uma película protetora de baixa porosidade (diminuindo as superfícies expostas).
* Criação de gradientes de concentração das principais espécies químicas (Fe2+; HCO3-).

Variações no nível de supersaturação podem afetar a severidade da corrosão. 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 Fe2+, facilitando a formação de FeCO3 [2].

Quando se ultrapassa o limite de solubilidade do FeCO3, ele se precipita na superfície do metal, formando um filme protetor. A precipitação não ocorre de forma instantânea quando a saturação é alcançada, então é possível se trabalhar com sistemas supersaturados. O grau de supersaturação é função da razão metal/água, da temperatura e do pH [24].

Crolet *et al*. [27] verificaram que o FeCO3 pode se precipitar diretamente no Fe3C, e não apenas no aço, como resultado da concentração de Fe2+ e dos ânions HCO3- produzidos pela redução catódica do CO2.

A conservação da camada de carbeto na superfície aumenta a taxa de corrosão do metal, devido à acidificação da solução aprisionada dentro da camada, pela exaustão localizada de HCO3-. Se a concentração de ferro na solução testada for alta no momento da imersão do corpo de prova, o carbonato de ferro irá se precipitar sobre o metal, formando uma camada protetora. Na queda de concentração de ferro e com a redissolução de uma quantidade de FeCO3, somente a camada superficial do carbeto é exposta, não comprometendo a proteção da camada de corrosão. Já no caso da concentração de ferro ser baixa no momento da imersão do corpo de prova, e só aumentar ao se iniciar a corrosão, haverá formação de Fe3C, e a acidificação interna impedirá a precipitação de FeCO3 em contato com o metal, causando obstrução da parte externa da película protetora, que será pouco resistente, e nem uma supersaturação de ferro a tornará protetora [21].

Videm e Dugstad [2] concluíram que uma mudança de 30 ppm de Fe2+ pode afetar a taxa de corrosão da mesma forma que uma mudança na concentração de CO2 em 100 ppm (2 bar) a 90 ºC.

f) Fluxo – o processo difusivo é a etapa determinante no controle da taxa de corrosão em velocidades abaixo de 0,32 m/s [23]. Denpo e Ogawa [23] verificaram que, para EDR, a taxa de corrosão, em meio com CO2, é controlada parcialmente pela difusão para velocidades de até 1,0 m/s.

Palácios e Shandley [7] deduziram que as condições de fluxo podem controlar o grau de proteção fornecido pela camada de corrosão através do impedimento da formação do filme, da aceleração da dissolução deste ou ainda por sua erosão devido a forças mecânicas geradas pelo movimento do fluido.

O normal é que altas taxas de fluxo aumentem as taxas de corrosão, já que aumentam as taxas de transporte dos reagentes da superfície metálica, e ainda atuam na prevenção ou destruição do filme protetor. Mas em algumas condições altas taxas de fluxo diminuem as taxas de corrosão, através da remoção dos filmes de carbeto de ferro (Fe3C). O carbeto de ferro não é um produto de corrosão propriamente dito, já que é proveniente do próprio metal. Ele geralmente está presente na camada formada durante corrosão do aço, o que torna a película bastante porosa, sem fornecer proteção ao metal. Em experimentos realizados a 20 ºC, filmes com estas características são constituídos predominantemente por Fe3C [24].

A baixas temperaturas (em torno de 20 ºC) o efeito do fluxo se torna mais relevante, devido à dificuldade de se formar FeCO3 e à possibilidade de se obter uma alta supersaturação de Fe2+. Após as exposições, a superfície metálica fica coberta de carbeto de ferro, que é muito susceptível à erosão pelo fluxo [24].

g) Efeito do H2S – Além dos problemas de corrosão associados à presença de enxofre, baixos níveis de H2S podem afetar também a corrosão por CO2, adsorvendo o sulfeto e afetando o pH, agindo assim como promotores da dissolução anódica. Porém, o H2S pode também diminuir a corrosão, através da formação de um filme protetor, desde que em razões de H2S/CO2 superiores a 1/5000 [2].

Em condições similares, as instalações de petróleo e gás podem sofrer menores taxas de corrosão na presença de enxofre se comparadas com sistemas completamente isentos deste composto. O que explica isso é que o ácido criado pela dissolução do H2S é cerca de três vezes mais fraco do que o ácido carbônico, porém três vezes mais solúvel. Como resultado, o efeito destes dois gases em baixos valores de pH, e nas taxas de corrosão crescentes, são fundamentalmente os mesmos [2].

Videm [2] e Mishra [23] apresentaram dois resultados opostos em relação ao H2S. Enquanto o primeiro diz que quantidades muito pequenas de H2S em águas contendo CO2 aumentam a taxa de corrosão, o outro argumenta que pequenas quantidades de H2S inibem o efeito da corrosão de CO2 em aços, pois levam à formação de uma camada de sulfeto de ferro que seria mais protetora que o FeCO3.

A maioria das literaturas indica que a taxa de corrosão por CO2 é reduzida na presença de H2S em temperatura ambiente. Porém, o H2S pode formar uma camada não protetora e catalisar a dissolução anódica do aço sem proteção. Os aços podem sofrer algum tipo de corrosão localizada na presença de H2S [2].

*3.5.2. Mecanismos*

De uma maneira geral, o CO2 se dissolve em água, dando origem ao ácido carbônico (H2CO3), que é fraco se comparado com ácidos minerais, uma vez que não está totalmente dissociado [2]:

CO2 + H2O ⇔ CO2 – H2O ≅ H2CO3 ⇔ H+ + HCO3-

Há muitas divergências na literatura em relação à equação acima, no que diz respeito à etapa determinante da taxa na reação de CO2 dissolvido com a superfície do aço. Schwenk [2] propôs que o H2CO3 é simplesmente uma fonte de íons H+ levando à reação catódica normal de evolução de hidrogênio. De Waard e Milliams [22] propuseram que o H2CO3 é diretamente reduzido na superfície do aço. Já Ogundele e White [6] indicaram que o íon HCO3- é reduzido diretamente. As possíveis etapas limitantes (\*) nas reações catódicas podem ser resumidas em [2]:

a) Schwenck HCO3-: H+ + e- → Had

2Had → H2

H2CO3 + e- → H + HCO3- (\*)

b) de Waard e Millians HCO3- + H+ ↔ H2CO3

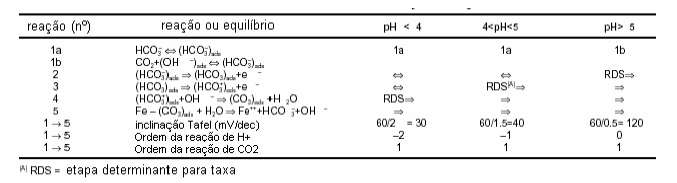
2H → H2

c) Ogundele e White HCO3- + e- → H + CO32- (\*)

HCO3- + H + e- → H2 + CO32-

O mecanismo de Ogundele só é válido para condições de pH alcalino, enquanto que os mecanismos de Schwenk e de De Waard são hipóteses possíveis [2]. Mas o mecanismo mais aceito é o que foi proposto por Crolet *et al*, [2]. A Tabela 2 descreve a dissolução anódica do ferro em meios com CO2 com as respectivas etapas limitantes em diferentes condições de pH, de acordo com este mecanismo:

Tabela 3: Mecanismos de dissolução anódica do ferro em meios com CO2, conforme mecanismo proposto por Crolet [22].



Obviamente as concentrações de CO2 dissolvido na solução e o seu transporte de massa na superfície do aço têm uma influência direta na reação, e consequentemente na taxa de corrosão. Além disso, toda espécie dissolvida presente no meio pode contribuir para a reação catódica. Portanto é necessário caracterizar a química da solução com a respectiva dissolução do CO2, onde a acidificação resultante depende também da composição da água e de sua capacidade de tamponagem [2].

Como já dito anteriormente, existem evidências de que o carbonato de ferro, FeCO3, é importante para a formação da película protetora [21].

O equilíbrio que descreve a formação do carbonato de ferro é [21]:

FeCO3 ↔ Fe2+ + CO32-

Onde a solubilidade do carbonato de ferro, K(FeCO3), é definida como:

K(FeCO3) = [Fe2+] + [CO32-] (30)

Com pK(FeCO3) = 10,54 a 25 oC [19]. Em pH < 7, o CO32- está em minoria, devendo-se considerar que o HCO3- deve ser incluído como um íon precipitável, como [21]:

HCO3- ↔ H+ + CO32-

Onde pKa2 = 10,3 [21]. Assim, a formação do carbonato de ferro ocorre de acordo

com [21]:

FeCO3 + H+ ↔ Fe2+ + HCO3-

A constante de equilíbrio, K, pode então ser definida como [21]:

K = K(FeCO3) / Ka2 = [Fe2+][HCO3-] / [H+] (31)

Pela Equação 31, a precipitação do FeCO3 é função da concentração de Fe2+, da concentração do íon bicarbonato e do pH. Em temperatura ambiente, sua precipitação só é possível quando [21]:

K < [Fe2+][HCO3-] / [H+] (32)

Em resumo, as principais reações propostas envolvidas na corrosão do aço por CO2, na ausência de oxigênio, são [2, 22, 26, 28, 29]:

Formação de ácido carbônico CO2 + H2O = H2CO3

Reação anódica Fe → Fe2+ + 2e-

2H2CO3 + 2e- ↔ 2HCO3- + H2

Reações catódicas 2HCO3- + 2e- ↔ 2CO32- + H2

2H+ + 2e- → H2

Reações globais Fe + 2H2CO3 → Fe(HCO3)2 + H2

Fe + H2CO3 → FeCO3 + H2

Decomposição do Fe(HCO3)2  Fe(HCO3)2 → FeCO3 + CO2 + H2O

Os produtos de corrosão Fe(HCO3)2 e FeCO3 aumentam com o tempo, atuando na passivação parcial da superfície do aço [22].

Os íons HCO3- aumentam a cinética da reação anódica em soluções saturadas com CO2, tanto pela simples presença dos mesmos, quanto pelo aumento da concentração de OH-. Dependendo de sua concentração, podem ser responsáveis pela complexação do produto da reação anódica a Fe(CO3)22-. Dois mecanismos de dissolução (ativo para concentrações muito baixas de HCO3- e pré-passivo em altas concentrações de HCO3-) possuem respostas diferentes em relação a taxas diferentes de fluxo [12].

*3.5.3. Produtos de Corrosão por CO2*

A corrosão por CO2 em aços carbono depende diretamente da formação das películas superficiais durante o processo. Estas películas são produto da corrosão por CO2. A proteção, a taxa de precipitação/formação e a estabilidade do filme controlam a taxa de corrosão e a sua natureza (corrosão uniforme ou localizada). A cinética de precipitação da camada de FeCO3 é afetada pelas concentrações do ferro e de carbonato. A temperatura também tem grande influência na sua formação e crescimento. O que confere uma boa proteção à corrosão para o material não é a espessura da película e sim sua estrutura e morfologia. Um filme contendo os mesmos componentes sólidos pode ser muito ou pouco protetor, ou até mesmo corrosivo [2, 25].

Em geral, as características de proteção da camada de corrosão dependem tanto das características do aço carbono (microestrutura, tratamento térmico, elementos de liga) quanto das variáveis ambientais (pH da solução, temperatura, composição da solução, fluxo, etc.) [2].

Os filmes de corrosão formados entre 5 e 150 ºC em solução aquosa contendo CO2 podem ser divididos genericamente em quatro classes principais [2]:

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

a) Filmes transparentes – possuem menos que 1 μm de espessura e são observados apenas em temperatura ambiente, mesmo que sua formação seja mais rápida em temperaturas inferiores. Não são os produtos sólidos mais estáveis e podem ser formados em águas contendo CO2 com pequena concentração de ferro. Se esta concentração for aumentada, a camada passa a ser mais protetora, fornecendo uma taxa de corrosão mais lenta em cerca de 1 ordem de magnitude (essa ordem tende a crescer após longo tempo de exposição). Os aços protegidos por este filme transparente podem estar susceptíveis a trincas e pites por cloreto de forma similar aos aços inoxidáveis passivados. Este filme não contém carbonato, mas possui uma razão de íons de ferro e oxigênio de 1:2 [2]. Etching [2] verificou que existe uma razão constante entre ferro e oxigênio em toda a espessura da película. A dúvida é se esta razão corresponde ao FeII ou FeIII.

Os filmes transparentes têm sido ignorados por muitos pesquisadores e um estudo sistemático é necessário para confirmar ou invalidar sua formação e seu efeito na formação de FeCO3 [2].

b) Carbeto de ferro/Cementita (Fe3C) – Com a dissolução anódica do aço carbono, são formados íons de ferro dissolvidos. Este processo gera uma película de Fe3C não corroído (cementita), que se acumula na superfície (Figura 10). O filme pode tanto ser frágil e poroso quanto resistente. Altas taxas de fluxos em solução aquosa contendo CO2 não tamponados levam à formação de um filme de corrosão constituído principalmente por Fe3C, além de alguns constituintes de elementos de liga provenientes do substrato. A redução do fluxo tende a aumentar a quantidade de Fe3C, mas isto também leva à presença de FeCO3 no filme [2].



Figura 10: Camada pura de carbeto de ferro formado a 60ºC e supersaturação de 1 a 3 vezes [2].

O filme de Fe3C afeta o processo de corrosão, aumentando a taxa de corrosão em 3 a 10 vezes, dependendo da quantidade de vazios existentes na camada. Sua atuação ocorre da seguinte forma [2]:

- par galvânico: o Fe3C tem um sobrepotencial menor para as reações catódicas do que o ferro, assim o contato galvânico entre os dois pode acelerar a dissolução do ferro pela aceleração da reação catódica na presença de << 1 ppm de Fe2+ na água;

- acidificação local: as reações catódicas acontecem principalmente nos pontos de Fe3C, separando fisicamente as reações de corrosão anódica e catódica. Isto faz com que as regiões catódicas se tornem mais alcalinas e as regiões anódicas mais ácidas, podendo causar acidificação interna localizada e promover corrosão na superfície do metal;

- enriquecimento de Fe2+: um grande enriquecimento de Fe2+ na superfície do metal acarretará numa supersaturação local dos íons de ferro, facilitando a formação de FeCO3;

- ancoramento do filme: em certas condições, o filme de corrosão consiste na combinação de Fe3C e FeCO3. Nestes filmes, o Fe3C age como uma estrutura, ancorando o FeCO3 precipitado na superfície do filme. Isto acaba melhorando a resistência mecânica em altas taxas de fluxo. Nestas situações, a corrosão localizada é diminuída.

Mesmo com a alta concentração de íons de ferro, a acidificação local na superfície leva a condições não favoráveis para a precipitação de FeCO3 [2]. Forma-se então uma película de corrosão com ligações fracas na superfície metálica ou com regiões que não estejam bem aderidas à superfície metálica. Fornece pequena proteção, logo as taxas de corrosão devem ser altas. Uma taxa de corrosão local tende a aumentar a diferença de pH entre as regiões anódicas e catódicas adjacentes, o que favorece o desenvolvimento de filmes não protetores. Em geral, um acúmulo de Fe3C previne a difusão dos íons de ferro da superfície, promovendo a formação do filme de FeCO3, que oferece maior grau de proteção [2].

c) Carbonato de Ferro/Siderita (FeCO3) – mais importante filme que pode crescer no aço carbono em meios sem H2S. Sua formação depende da termodinâmica e da cinética de precipitação do FeCO3. O principal fator para o crescimento da película é a supersaturação, que também influi diretamente em sua morfologia. Uma alta supersaturação de FeCO3 é essencial para formar um filme protetor, particularmente em baixas temperaturas. Em princípio, o processo de precipitação é dividido em duas etapas: nucleação e crescimento. A morfologia do filme dependerá da etapa que for determinante. A partir do momento em que a camada é formada, ela permanecerá protetora mesmo em supersaturações menores. Algumas medidas restringem o transporte de produtos de reação da superfície, acelerando a formação do filme protetor. A aderência e a espessura da camada de FeCO3 dependem da microestrutura do metal. Seu crescimento em aços normalizados, com estrutura perlítica/ferrítica, é mais aderente, tendo cristais maiores, empacotados mais densamente e mais espessos do que os filmes formados em aços temperados [2].

O FeCO3 reduz a taxa de corrosão porque de certa forma preenche os poros existentes na camada. Isto restringe os fluxos de difusão das espécies envolvidas nas reações eletroquímicas. Quanto maior a temperatura, maior é a proteção. A máxima taxa de corrosão observada para o aço carbono em ambientes sem enxofre foi entre 60 e 70 ºC e a partir daí ela começa a diminuir devido ao crescimento de filmes de FeCO3 protetores. As películas de FeCO3, para serem eficientes, devem ser obtidas no mínimo a uma temperatura de 50 ºC. Diminui-se a taxa de corrosão também com o aumento do pH [2].

Tem sido argumentado que os filmes protetores formados em altas temperaturas e pressões fornecem melhor proteção do que os formados em condições contrárias. O nível de proteção aumenta com o tempo de exposição, o qual depende do processo [2].

d) Carbonato de Ferro (FeCO3) + Carbeto de Ferro (Fe3C) – tipo de filme mais comum em meios com CO2. Durante a corrosão por CO2 de aço carbono, a fase Fe3C é catódica, podendo ser entrelaçada com o filme de FeCO3. Portanto, o momento e o local em que a precipitação do FeCO3 ocorre, influenciam na estrutura do filme. Se isto ocorre diretamente e o carbonato integra-se com a fase carbeto, tem-se um filme estável e protetor, que suporta altos fluxos (Figura 11). No caso de ocorrer uma formação inicial de uma camada de cementita na superfície seguida de um selamento parcial do FeCO3, perto do limite externo da cementita, tem-se um filme não protetor (Figura 12). Em contrapartida, caso a fase cementita efetivamente sele a camada de siderita formada em contato com a superfície metálica, um selamento incompleto ou uma redissolução parcial de FeCO3 não é prejudicial e o filme de corrosão permanece protetor [2].



Figura 11: Camada pura de cementita selada pela siderita, formando um filme protetor [2].



Figura 12: Camada de carbeto de ferro formada sobre a superfície seguida de um selamento parcial pela siderita, levando a um filme não protetor [2].

Crolet *et al.*[2] dividiu em categorias as morfologias de formação de uma camada de corrosão (protetoras ou não-protetoras), como demonstrado na Figura 13. Este diagrama é baseado na análise da dissolução/precipitação e do deslocamento do pH.



Figura 13: Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetoras e não protetoras [2].

A estrutura do filme misto é um importante fator para a formação e quebra dos filmes protetores de carbonato. Quantidade de carbono e tamanho e distribuição dos carbetos (que depende da microestrutura do aço) influenciam na estrutura da camada. Os aços ferríticos/perlíticos têm uma estrutura de carbetos que fornece um bom suporte para a construção de filmes protetores de carbonatos [2].

Experimentos com aço carbono padrão, após diferentes tratamentos térmicos, mostraram que o aumento de temperatura causa um decréscimo nas taxas de corrosão e na capacidade de formação de filmes protetores, o que mostra que a estrutura do carbeto do aço é importante na formação dessas películas [2].

**4. MATERIAIS E MÉTODOS**

**4.1. Materiais**

Objetivando a comparação das curvas obtidas pelo nosso programa com dados experimentais, foram utilizadas as curvas adaptadas a partir de dados do artigo “An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions” [1]. Segue abaixo a tabela com a composição química dos aços utilizados como eletrodos de trabalho, nos experimentos realizados pelos autores do artigo supracitado:

Tabela 4: Composição química dos aços utilizados como eletrodos de trabalho (% massa) [1].

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Aço | C | Mn | Si | P | S | Cr | Cu | Ni | Mo | Al |
| X-65 | 0,065 | 1,54 | 0,25 | 0,013 | 0,001 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,007 | 0,041 |
| St-52 | 0,13 | 1,25 | 0,35 | 0,022 | 0,004 | 0,12 | 0,31 | 0,08 | 0,02 | 0,035 |

**4.2. Métodos**

Foi feito um programa utilizando o Microsoft Excel 2007 para Windows a fim de construir modelos de curvas de polarização dos aços St 52 e X-65 numa solução aquosa de dióxido de carbono (CO2).

**4.3. Modelo Físico**

*4.3.1. Reações Catódicas*

Quando se adiciona CO2 a uma solução aquosa, ele se hidrata formando H2CO3 que é um ácido fraco [1]:

Em seguida o H2CO3 é dissociado em duas etapas [1]:

Tem-se também a redução do H+:

Esta é a reação catódica mais importante na solução ácida. Como a densidade de corrente aumenta, a resistência para a transferência de massa do H+ (que provoca uma queda da concentração na superfície do metal) resulta num desvio no comportamento de Tafel. Eventualmente, ilim é atingido. Em valores de pH mais elevados, a disponibilidade de H+ diminui, e outras reações catódicas concorrentes tornam-se mais importantes [1].

Em sistemas de CO2 com baixo pH (<4), a redução do H+ é dominante, devido à alta concentração deste íon. Em um pH intermediário (4 < pH < 6), que é o intervalo de interesse do presente trabalho, novas reações se tornam importantes, como a redução direta do H2CO3 [1]:

A reação tem um limitador de corrente que é controlado por um passo químico lento, a hidratação do CO2. Em correntes acima de ilim para a redução do H+ ou do H2CO3, a reação catódica dominante passa a ser a redução direta da água [1]:

*4.3.2. Reações Anódicas*

Num sistema de corrosão água-CO2, na maioria das vezes, assume-se que a sequência de dissolução anódica do ferro é a mesma que a de outros ácidos, como nos mecanismos dependentes do pH propostos por Brockris, *et al*, [30]:

**4.4. Modelo Matemático**

Para construir um modelo preditivo de corrosão em CO2, todas as reações devem ser quantificadas [1].

*4.4.1. Redução do H+*

Para a redução do H+, a equação que relaciona a densidade de corrente-vs-voltagem é:

(33)

Onde é a densidade de corrente limite, em A/m2, definida mais adiante (equação 38), e é a densidade de corrente de ativação, também em A/m2 [1]:

(34)

*Inclinação de Tafel:* A inclinação de Tafel catódica (bc) que aparece na Equação 34 para a redução do H+ é [1]:

(35)

De acordo com Bockris, et al., [30] para a redução do H+, temos para 25ºC [1].

*Densidade de Corrente de Troca:* A dependência da temperatura na densidade de corrente de troca foi modelada com uma relação tipo Arrhenius [1]:

(36)

Onde a entalpia de ativação para a reação de redução do H+ foi achada e [1].

*Potencial Reversível:* O potencial reversível para a redução do H+ , pode ser calculado como:

(37)

Onde é a pressão parcial do hidrogênio.

*Densidade de Corrente Limite:* A densidade de corrente limite pode ser dada pela seguinte equação [1]:

(38)

Onde pode ser calculado através da correlação para um cilindro rotatório de Eisenberg, et al. [31]:

(39)

Outras relações para o número de Sherwood (Sh) podem ser encontradas dependendo do tipo de escoamento que se tem. A equação 39 tem validade para números de Reynolds correspondentes a escoamentos em regimes turbulentos (Re ≥ 200). Para escoamentos laminares, temos que o Sh assume um valor constante correspondente a 37, independente de Re [17].

O efeito da temperatura sobre D pode ser encontrado através da equação de Stokes-Einstein [1]:

(40)

Para a temperatura de referência Tref = 20 oC, viscosidade dinâmica , e o coeficiente de difusão para os íons H+ é m²/s [1].

A densidade da água como uma função da temperatura pode ser calculada como [1]:

(41)

E a viscosidade da água [1]:

(42)

*4.4.2. Redução do H2CO3*

De maneira similar a apresentada para o H+, a equação que relaciona a densidade de corrente-vs-voltagem para a redução do H2CO3 é:

(43)

Onde é a densidade de corrente limite, em A/m2, definida mais adiante (equação 47), e é a densidade de corrente de ativação, também em A/m2 [1]:

(44)

*Inclinação de Tafel:* Através de experimentos, bc para a redução do H2CO3 pode ser encontrado de maneira similar à da redução do H+ [1].

*Densidade de Corrente de Troca:* Para uma tref = 20ºC, a densidade de corrente de troca para o H2CO3 na equação 44 tem um valor similar ao da redução do H+ ( A/m²). Além disso, pode ser demonstrado que este é proporcional as concentrações do H2CO3 e do H+ [1]:

(45)

Assim, se quisermos estudar a variação da densidade de corrente de troca com o pH, teremos:

(46)

A dependência da temperatura para a densidade de corrente de troca pode ser modelada da mesma maneira que a da redução do H+ de acordo com a equação 36. A entalpia de ativação para esta reação mostrou-se semelhante a da redução do H+ ( kJ/mol) [1].

*Potencial reversível:* As duas reações, redução do H2CO3 edo H+, possuem o mesmo potencial reversível obtido através da equação 37 [1].

*Densidade de corrente limite:* A densidade de corrente limite para a reação de hidratação do CO2 () pode ser obtida como [1]:

(47)

Esta equação foi derivada por Vetter [32] e só é válida quando temos soluções estagnadas. Entretanto, tal equação pode ser usada para uma primeira aproximação quando se tem altas temperaturas (t > 20ºC) e baixas velocidades (v ≤ 1m/s [3,2 ft/s]) [1].

A concentração de dióxido de carbono dissolvido na solução ( pode ser obtida a partir da pressão parcial do CO2 () [1]:

(48)

A seguinte equação foi usada para modelar a constante de Henry [33] em função da temperatura:

(49)

O coeficiente de difusão para o H2CO3 na água () é calculado através de um valor de referência (1,3 x 10-9 m²/s a 25ºC) junto à equação de Stokes-Einstein (equação 40). A constante de equilíbrio para a reação de hidratação do CO2 é Khyd = 2,58 x 10-3 e não muda com a temperatura no domínio de interesse [1].

A taxa de reação avançada para a reação de hidratação do CO2 () é função da temperatura. Após algumas manipulações a fim de encontrar coeficientes que fornecessem melhores resultados para altas temperaturas (50ºC e 80ºC), chegou-se a seguinte equação [1].

(50)

*4.4.3. Redução da Água*

Uma vez que as moléculas da água estão presentes na superfície do metal em quantidades ilimitadas, podemos assumir que a taxa de redução do H2O é controlada pelo processo de transferência de carga e, portanto, tem um comportamento de Tafel [1]:

(51)

Como as reduções do H2O e do H+ são equivalentes termodinamicamente, no sentido de que eles têm o mesmo Erev em um dado pH, o Erev para o H2O é dado pela mesma equação 37 utilizada para a redução do H+. A partir de experimentos a uma tref = 20ºC, foi determinado que a densidade de corrente de troca para a redução do H2O é A/m². A sensibilidade com relação à temperatura foi modelada de acordo com a equação 36, e a entalpia de ativação encontrada foi similar às duas reações anterioressensitivity was modeled according to Equation (17), kJ/mol. A inclinação de Tafel para a redução do H2O foi encontrada do mesmo jeito que para a redução do H+ [1].

*4.4.4. Redução do Oxigênio*

A redução do oxigênio foi incluída no estudo para o caso de se querer estimar o efeito de qualquer presença do oxigênio, no sistema de CO2 (em laboratório ou campo), sobre a taxa de corrosão [1].enable estimation of the effect of any oxygen pres-

Uma vez que Erev para a redução do oxigênio é muito maior que o das outras reações mencionadas, um controle puramente através da transferência de massa pode ser assumido para esta reação no eletrodo na região de interesse [1]. A difusão da densidade de corrente limite para a redução do oxigênio, O2 + 4H+ + 4e = 2H2O, é [1]:

(52)

km pode ser determinado através da correlação relativa aos números de Sherwood, Reynolds e Schmidt, como foi visto anteriormente para a redução do H+. Para uma tref = 20ºC, o coeficiente de difusão para o O2 é m2/s [1].

*4.4.5. Dissolução Anódica do Ferro*

Nos experimentos apresentados por Nesic, *et al* [1], a corrosão em dois aços de baixo carbono foi estudada. Para os dois aços, a dissolução anódica do ferro no potencial de corrosão (e até 200 mV acima) estava sob controle por ativação. Assim, um comportamento puramente de Tafel pode ser assumido para o potencial de corrosão [1]:

(53)

*Inclinação de Tafel:* A inclinação anódica de Tafel (ba) para a dissolução anódica do ferro é [1]:

(54)

De acordo com Bockris, *et al.,* [30], para αa = 1,5, ba = 40 mV a 25ºC, o que acordou muito bem com os achados experimentais.

*Densidade de corrente de troca:* A concentração do íon ferro na solução não afeta a cinética de dissolução do ferro na ausência de formação de filme [1]. Para se construir a curva de polarização de dissolução anódica do ferro, a densidade de corrente de troca é necessária juntamente com ba [1].

Como mostrado por West, a relação entre Erev e i0 para a dissolução anódica de um metal é [34]:

(55)

Assim, se o valor de i0 for conhecido em qualquer concentração de íons ferrosos, a partir dos dados experimentais para um dado eletrólito, a linha de Tafel poderá ser plotada e aplicada independentemente da concentração de íons da solução [1].

A entalpia de ativação para esta reação foi encontrada por kJ/mol para baixas temperaturas (20ºC a 50ºC) [1].

O tipo de aço teve o maior efeito sobre a dissolução anódica. Vários valores de i0(Fe) foram encontrados para os dois aços testados [1]. Em um potencial de referência igual a Erev = - 0,488V no caso do aço St52, a densidade de corrente de troca foi encontrada para ser i0(Fe) ≈ 0,1 A/m², enquanto para o aço X-65, foi uma ordem de grandeza superior a i0(Fe) ≈ 1 A/m² [1].

**4.5. Implementação do Modelo**

O usuário do programa insere os parâmetros de entrada de acordo com o layout da Figura 14.

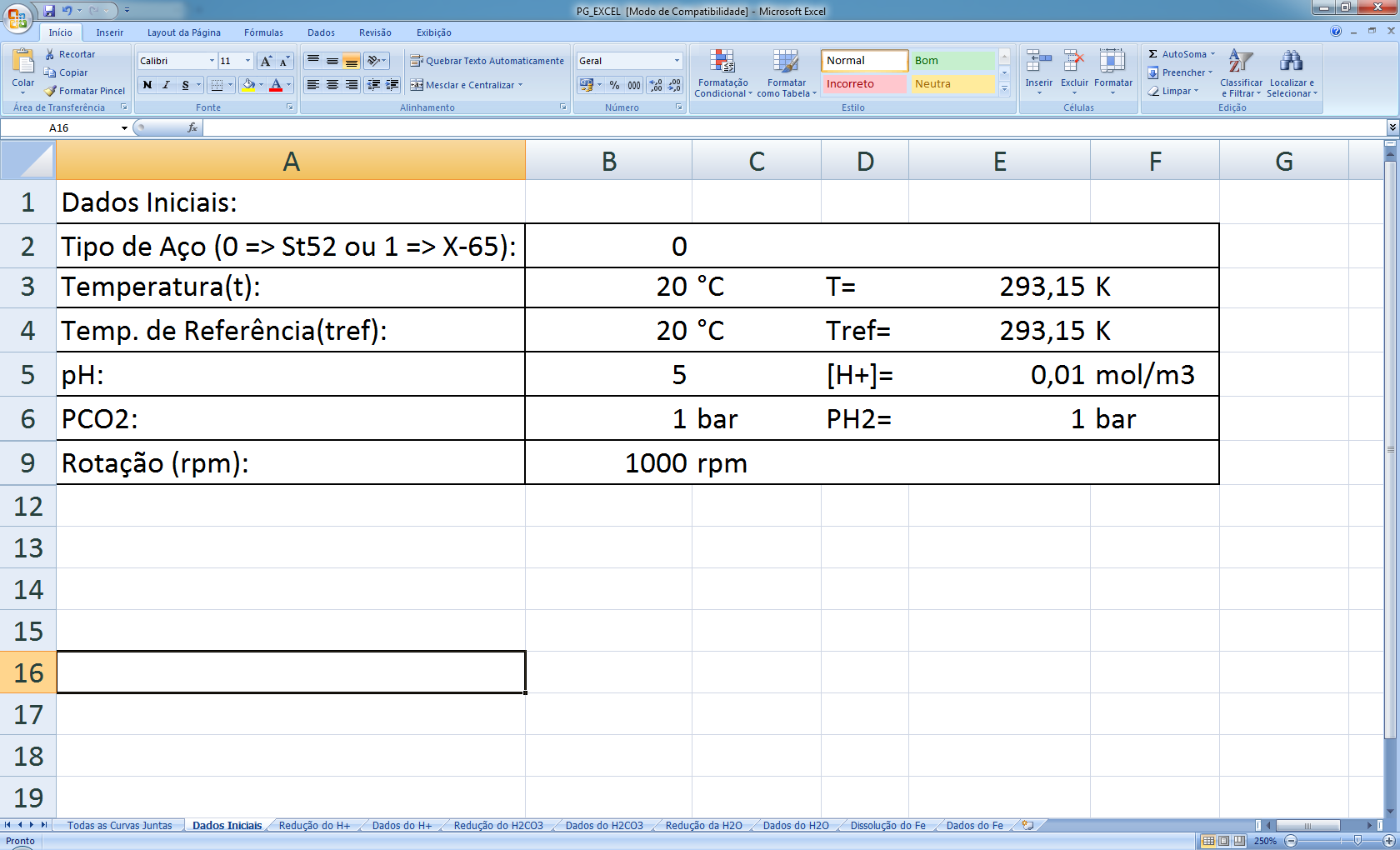


Figura 14: Planilha em Microsoft Excel 2007, para in-put dos parâmetros de entrada desejados.

Uma vez inseridos os parâmetros como: tipo do aço, temperatura, pH, pressão parcial de CO2 e velocidade do cilindro, o programa gera os gráficos a partir das equações apresentadas, criando as curvas de polarização anódica e catódica (individual e total). A interseção entre estas curvas fornece os valores de Ecorr e Icorr [1].

**5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Após construir o modelo inserindo as equações apresentadas no artigo “An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions” [1], no Microsoft Excel 2007, obteve-se um programa no qual é preciso que o usuário insira os seguintes parâmetros: velocidade do fluido, temperatura, pH da solução, tipo do aço, pressão do CO2, e diâmetro do cilindro. Após inserir os dados acima o programa gera curvas de polarização de redução (H+, H2CO3 e H2O) e dissolução (Fe).

Durante o processo de confecção do modelo, foram inseridos parâmetros adicionais, como valores de referência que foram obtidos em referências bibliográficas adicionais ou valores experimentais do próprio artigo objeto desta revisão bibliográfica.

Dados experimentais deste artigo também foram coletados para futuras comparações com o modelo criado.

**5.1. Resultados**

Conseguiu-se gerar gráficos bem próximos aos apresentados no artigo “An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions” [1].

Figura 15: Efeito do CO2 para um pH = 4, =1 bar, t = 20ºC, 1000 rpm, Re = 5235 para o aço St52.

Na Figura 15, embora se tenha conseguido valores de ilim bem próximos do desejado para a redução do H+ e do H2CO3, as curvas destas reações não assumiram completamente o formato desejado. A curva de redução da água apresentou resultado bastante satisfatório quando comparada à curva do artigo estudado.

Já com a curva de dissolução do ferro os resultados alcançados não foram exatamente os esperados.

Figura 16: Figura reproduzida a partir dos dados do artigo – efeito do CO2 para um pH = 4, =1 bar, t = 20ºC, 1000 rpm e Re = 5235, para o aço St52.

Ao escolher um pH = 5 e manter os outros parâmetros da figura anterior, obtêm-se resultados mais satisfatórios.

Figura 17: Efeito do CO2 para um pH = 5, =1 bar, t = 20ºC, 1000 rpm, Re = 5235 para o aço St52.

Os resultados da Figura 17 foram mais satisfatórios, pois as curvas da redução do H+ e do H2CO3 e da dissolução do ferro foram praticamente iguais às que se desejava alcançar.

Já a curva da água está ligeiramente transladada para baixo quando comparada à do artigo estudado, provavelmente devido a algum equívoco no cálculo do Erev.

Figura 18: Figura reproduzida a partir dos dados do artigo – efeito do CO2 para um pH = 5, =1 bar, t = 20ºC, 1000 rpm e Re = 5235, para o aço St52.

Para efeito de estudo do comportamento das curvas de polarização com a variação da velocidade e do pH, foram gerados os gráficos das figuras 19 e 20, sobrepostos com valores experimentais obtidos do artigo “An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions” [1].

Foram geradas curvas de polarização catódica total e anódica para pH’s iguais a 4 e 5 (figuras 21 e 22 respectivamente) e encontrados graficamente os valores de Ecorr e icorr.

**5.2. Discussão**

Apesar dos valores de Erev terem sido calculados corretamente, quando se observa as figuras 15 e 17 para a redução do H+ e do H2CO3, nota-se que os valores de Erev são diferentes. Isto ocorreu porque a curva que estivesse mais à direita, ou seja, que tivesse um ilim maior, deveria ter seus valores do potencial (E) limitados num patamar que alcançasse o Erev da outra curva, pois isso determina o sentido em que a reação está acontecendo.

Já os valores de ilim foram bastante satisfatórios, uma vez que foram idênticos aos apresentados no artigo objeto desta revisão bibliográfica. Estes valores estão ligados a características do escoamento, logo a análise foi bem executada neste sentido.

A reta de Tafel para a dissolução do ferro foi obtida de maneira favorável para um pH 5, pois alguns dados necessários para a sua modelagem, como o Erev, só foram fornecidos pelos autores para a situação em que o pH tem este valor. Foram feitas aproximações utilizando a equação 55 para obter uma curva satisfatória para outros valores de pH.

Figura 19: Efeito da velocidade na solução de HCl com pH = 4, água + 3% NaCl, = 1 bar, t = 20ºC, e aço St52.

Como mencionado anteriormente, a Figura 19 se trata do comportamento das curvas de polarização do H+ com a variação da velocidade. Pode-se observar que quanto maior for a velocidade, mais à direita estão as curvas, ou seja, maiores são os valores da densidade de corrente (i).

Também é possível perceber que as curvas geradas a partir do nosso modelo para a redução do H+ se aproximam bastante das curvas geradas a partir dos dados experimentais, a não ser quando a velocidade é baixa (100 rpm), já que as outras reações passam a ter maior influência sobre a curva de polarização pois os íons de H+ não são transferidos para a superfície com a mesma freqüência.

Já na Figura 20, tem-se o comportamento de tais curvas com a variação do pH. E quanto maior for o valor do pH, mais à esquerda a curva estará localizada, ou seja, menor será o valor da densidade de corrente (i).

Da mesma forma que na figura anterior, as curvas geradas a partir da nossa modelagem apresentam valores aproximados aos das curvas geradas pelos dados experimentais, a não ser na curva de pH = 5. Isso acontece porque, como mencionado anteriormente, em sistemas de CO2 com baixo pH (<4), a redução do H+ é dominante devido à alta concentração de H+. Em um pH intermediário (4 < pH < 6), no caso pH = 5, as outras reações têm uma influência maior sobre a curva de polarização.

Figura 20: Efeito do pH na solução de HCl, água + 3% NaCl, 1000 rpm, = 1 bar, t = 20ºC, e aço St52.

Tanto para pH = 4 como pH = 5 foram obtidas curvas satisfatórias de polarização catódica total e anódica, bem como valores de Ecorr e icorr (dados na tabela 5).

Tabela 5: Valores de Ecorr e icorr para pH’s 4 e 5.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| pH | Ecorr (V) | icorr (A/m²) |
| 4 | -0,395 | 0,98 |
| 5 | -0,44 | 1,18 |

Figura 21: Curvas de polarização catódica e anódica, para pH = 4, t = 20ºC, velocidade de 1000rpm e aço St52.

Figura 22: Curvas de polarização catódica e anódica, para pH = 5, t = 20ºC, velocidade de 1000rpm e aço St52.

**6. CONCLUSÃO**

Após o término das simulações com o programa criado para modelagem de curvas de polarização, foram obtidos resultados bastante satisfatórios principalmente ao gerar gráficos a um pH =4.

Alcançaram-se valores de ilim, para a redução do H+ e do H2CO3, idênticos aos encontrados pelo modelo do artigo “An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions” [1] e bem próximos dos valores experimentais do mesmo artigo. Não foi possível plotar a limitação do Erev (parte reta superior das curvas de redução do H+ e do H2CO3), mas conseguiu-se entender seu significado, que é atribuído ao sentido em que a reação acontece, conforme discutido anteriormente.

Já as curvas de redução do H2O apresentaram resultados satisfatórios principalmente para um pH = 4. Para o pH = 5 a curva estava ligeiramente transladada para baixo quando comparada aos resultados do artigo citado. Atribui-se isto a algum equívoco no cálculo do Erev.

No caso das curvas de dissolução do ferro, os resultados obtidos foram satisfatórios.

Foram obtidos gráficos nos quais era possível observar duas curvas, sendo uma de polarização catódica total e outra de polarização anódica do ferro. A partir delas, pode-se obter valores para o Ecorr e icorr.

Foram gerados gráficos para a análise do comportamento das curvas com a variação do pH e da velocidade. Pode-se observar que os resultados foram bastante próximos aos experimentais do artigo estudado.

Ao término deste trabalho, foi possível a familiarização com modelos de corrosão influenciados por escoamento.

**7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para trabalhos futuros algumas variações em relação ao presente trabalho podem ser realizadas, tais como:

* O tipo de escoamento (em dutos, por exemplo);
* A composição química do meio (no nosso caso o CO2);
* Os tipos de aços analisados (aços com diferentes composições químicas).

**8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

[1] NESIC, S.; POSTLETHWAITE, J.; OLSEN, S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions, **Corrosion Science**, n. 04, p. 282-294, 1996.

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

[3] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E.R. **Eletroquímica, Princípios e Aplicações,** 2a Ed, São Paulo, Edusp, 2005.

[4] GENTIL, V. **Corrosão,** 2a Ed, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1983.

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

[6] 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.

[7] 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.

[8] 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.

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

[10] ASTM, **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements,** G 59-97, 1997.

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

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

[13] VIDEN, K. The Anodic Behavior of Iron and Steel in Aqueous Solutions With CO2, HCO3-, CO3- and Cl-, **Corrosion200-NACE,** paper no 39, 2000.

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

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

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

[17] SCHMITT, G.; BAKALLI, M. A Critical Review of Measuring Techniques for Corrosion Rate Under Flow Conditions, **Corrosion NACExpo,** paper No. 6593, 2006.

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

[19] 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.

[20] 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.

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

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

[23] 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. 52-859, 1997.

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

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

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

[27] 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.

[28] 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.

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

[30] BOCKRIS, J. O’M.; DRAZIC, D.; DESPIC, A. R. **Electrochim.** Acta 4, p. 325, 1961.

[31] EISENBERG, M.; TOBIAS, C. W.; TOBIAS, C.R. J. Electrochem. Soc. 101, p. 306, 1954.

[32] VETTER, K. J. **Electrochemical Kinetics,** Theoretical and Experimental Aspects, p. 235, 1967.

[33] IUPAC, Stability Constants for Metal Ion Complexes, Part A: Inorganic Ligands, **Chemical Data Series, No. 21**, 1982.

[34] WEST, J. M. Electrodeposition and Corrosion Processes, p. 36, 1964.