

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO - UFES
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

WARLEN ALVES MONFARDINI

**ENSAIOS DE CORROSÃO EROSÃO: UM ESTUDO
BIBLIOGRÁFICO**

VITÓRIA
2012

WARLEN ALVES MONFARDINI

**ENSAIOS DE CORROSÃO EROSÃO: UM ESTUDO
BIBLIOGRÁFICO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Engenharia Mecânica da Universidade
Federal do Espírito Santo, como requisito
parcial para obtenção do grau de
Engenheiro Mecânico.

Orientador: Marcelo Camargo Severo de
Macêdo.

VITÓRIA
2012

WARLEN ALVES MONFARDINI

**ENSAIOS DE CORROSÃO EROSÃO: UM ESTUDO
BIBLIOGRÁFICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Mecânico.

Aprovado em 16 de Julho de 2012.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Eng. Christiano Honorato Pereira e Silva
Universidade Federal do Espírito Santo (mestrando)

Eng. Davi Pereira Garcia
Universidade Federal do Espírito Santo (mestrando)

Este trabalho é dedicado primeiramente á Deus, e a toda minha família, namorada e amigos. Pois esses sempre acreditaram em mim e fizeram com que minha vida fosse repleta de amor e alegria. Dedico também este trabalho á todos os meus professores que exerceram com amor o dom de ensinar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois me deu o dom da vida e todos benefícios necessários para vencer esta etapa, á Ele toda honra e glória para sempre.

Agradeço meu pai Gilmar Antonio Salles Monfardini e a minha mãe Luzia da Penha Alves Ferreira Monfardini. Esses são os responsáveis diretos por todas minhas vitórias e alegrias. OBRIGADO PAI OBRIGADO MÃE. AMO VOCÊS!

Agradeço meu irmão Werlen Alves Monfardini e minha irmã Giulimara Alves Monfardini. Esses são partes indissolúveis da minha vida. Ambos somente me deram alegria e orgulho. OBRIGADO. AMO VOCÊ MANO! AMO VOCÊ MANA!

Agradeço a minha namorada amada Glaice Kelly da Silva Quirino que desde 2008 é parte integral da minha vida e dona absoluta do meu coração. Compartilho com ela todas as minhas vitórias e derrotas. Te amo, amor.

Agradeço imensamente a todos meus familiares, avós, tios, tias, primos, primas e Thais. Esses são tantos que não há como mencionar o nome de todos, porém faço questão de citar ao menos os nomes de meus avós, pois esses deram origem a toda minha família, são meus avós paternos: Leandro Monfardini e Idalina Salles Monfardini, e os maternos: Vicente Alves Ferreira e Odila Scarabelli Ferreira. Todas essas pessoas são pessoas as quais não consigo escolher palavras para manifestar a satisfação de tê-las tão próximas a mim. AMO VOCÊS!

Agradeço a todos meus amigos que tem uma importância fundamental em minha vida.

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo pela instrução cedida com êxito e dedicação.

Agradeço a todos os professores e servidores do departamento de engenharia mecânica da UFES pelo apoio cedido durante meu processo de formação, aos colegas da graduação, do laboratório e do mestrado.

Agradeço a todos aqueles que por ventura não foram citados, porém, de alguma forma contribuíram para minha formação profissional e pessoal.

*“E ainda que tivesse o dom de profecia,
e conhecesse todos os mistérios e toda
a ciência, e ainda que tivesse toda a fé,
de maneira tal que transportasse os
montes, e não tivesse amor, nada
seria.”*

1 Coríntios 13:2.

RESUMO

O referido trabalho aborda os principais aspectos da corrosão e da corrosão erosão, dando um enfoque maior nos parâmetros hidrodinâmicos da corrosão acelerada pelo fluxo (FAC). Desta forma, evidencia-se o espectro dos mecanismos da corrosão erosão, bem como seu efeito sinérgico.

As variáveis mais significativas no estudo da corrosão erosão são: velocidade, temperatura, presença de partículas, pH, oxigênio dissolvido, regime de escoamento, material entre outros.

Diversas técnicas de investigação foram desenvolvidas para analisar os efeitos da corrosão erosão. As técnicas mais comuns atualmente são: os métodos com eletrodos rotatórios, jato impingimento, escoamento em canais e tubos (looping). Dentre esses, os métodos rotatórios, em especial o disco rotatório será abordado com mais perspicácia, devido a possibilidade de ensaio com o mesmo no TRICORRMAT (UFES).

Os ensaios com discos rotatórios nos fornecem informações de fundamental importância para avaliarmos o comportamento de um dado material em um dado meio sobre determinadas condições.

Neste trabalho foram levantadas curvas de polarização catódica, usando um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho, variando a rotação, tempo de imersão e taxa de varredura a fim obter informações tais como densidade de corrente limite e potencial de circuito aberto (OCP). Assim sendo, tais resultados podem comprovar a validação do equipamento PGSTAT302N 30V/2000mA para futuros estudos mais abrangentes.

Palavras-chave: corrosão, corrosão erosão, métodos rotatórios, disco rotatório, polarização catódica.

ABSTRACT

This work cover the main aspects of corrosion and corrosion erosion, focusing principally in the hydrodynamics parameters of flow accelerated corrosion. And thus insert the corrosion erosion mechanism spectrum, as well as it synergistic effect.

The most variables significant in the corrosion erosion study are: velocity, temperature, presence of particles, pH, dissolved oxygen, flow regime, material among others.

There are many technics that was development to analysis the corrosion erosion effects. The most commonly technics are: rotating electrode, jet impingement and looping. Among these, the rotating method, in special the rotating disc will be studied with more acuteness, owing the possibility of testing with the rotating disc in the TICORRMAT (UFES) lab.

The testing with rotating disc provide us fundamental information to evaluate the behavior of a material, in a determinate environment in determinate conditions.

In this work were plotted cathodic polarization curves, using a work electrode of platinum, changing the rotation, immersion time and scan rate in order to obtain information such as diffusion limited current density and open circuit potential(OCP). Therefore, such results can prove the validation of the PGSTAT302N 30V/2000mA equipment, and in the future conduct more advanced study.

Keywords: corrosion, corrosion erosion, rotating testing, rotating disc, cathodic polarization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CICLO DE CORROSÃO DE UM METAL.	15
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	18
FIGURA 3 - ESQUEMA DE UMA PILHA ELETROQUÍMICA.....	19
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE OXI-REDUÇÃO DO MAGNÉSIO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO	22
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DAS FORMAS DE CORROSÃO.	24
FIGURA 6 - CURVAS REPRESENTATIVAS DE DIFERENTES COMPORTAMENTOS DE VELOCIDADE DE CORROSÃO.....	25
FIGURA 7 - VARIAÇÃO DO POTENCIAL DO COBRE E DO ZINCO EM FUNÇÃO DA CORRENTE CIRCULANTE	27
FIGURA 8 - VARIAÇÃO DA POLARIZAÇÃO CATÓDICA COM A AGITAÇÃO DO OXIGÊNIO.	28
FIGURA 9 - SITUAÇÃO ONDE HÁ MAIS DE UMA POLARIZAÇÃO CATÓDICA (REDUÇÃO DO OXIGÊNIO E DO HIDROGÊNIO).	29
FIGURA 10 - SITUAÇÃO ONDE PODE HAVER PASSIVAÇÃO.....	29
FIGURA 11 - ESQUEMA DO MECANISMO SIMPLIFICADO DA CORROSÃO EROSÃO.....	30
FIGURA 12 - EFEITO ILUSTRATIVO DO TEOR DE CROMO NA TAXA DE CORROSÃO EROSÃO.	36
FIGURA 13 - A) EFEITO DA TEMPERATURA NA TAXA DE CORROSÃO EROSÃO, B) PH E C) QUANTIDADE DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO.	37
FIGURA 14 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA TRANSIÇÃO DOS REGIMES DE CORROSÃO EROSÃO COM A TEMPERATURA.	39
FIGURA 15 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA TAXA DE CORROSÃO EROSÃO COM A RESISTÊNCIA A CORROSÃO DA LIGA (TAXA DA LIGA 1> LIGA 2)	39
FIGURA 16 - VARIAÇÃO DO DESGASTE COM A TEMPERATURA DA LIGA AISI 347 PARA DIFERENTES VELOCIDADES, CORROSÃO EROSÃO EM UM LEITO FLUIDIZADO (EROSIVO ALUMINA 180 MICROMETRO).	40
FIGURA 17 - VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO COM A VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DO FLUXO, INDICAÇÃO DA VELOCIDADE CRÍTICA ALÉM DOS REGIMES LAMINAR-TURBULENTO.....	42

FIGURA 18 - MUDANÇA DE REGIME DA CORROSÃO EROSÃO DEVIDO A VARIAÇÃO DA VELOCIDADE.....	43
FIGURA 19 - ESTRUTURA GERAL DA CAMADA LIMITE HIDRODINÂMICA, MOSTRANDO A ENERGIA, MOMENTO E TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE VÁRIAS CAMADAS.	45
FIGURA 20 - ESTRUTURA DA CAMADA TURBULENTA COM UMA INTERPRETAÇÃO IDEALIZADA DA VELOCIDADE TURBULENTA NORMALIZADA COM A DISTÂNCIA DA SUPERFÍCIE, EXPRESSO COMO GRAU VISCOZO.....	45
FIGURA 21 - REGIÕES HIDRODINÂMICAS CARACTERÍSTICAS DO JATO IMPINGIMENTO.	51
FIGURA 22 - ELETRODOS ROTATÓRIOS MAIS COMUNS:A) ARAME, B) DISCO, C) CILINDRO, D) CÔNICO E E) EMISFÉRICO.	53
FIGURA 23 - CONFIGURAÇÃO TÍPICA DA GAIOLA ROTATÓRIA.....	53
FIGURA 24 - PLOTE DE LEVICH PARA A EVOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE CO ₂ (0,5M Na ₂ SO ₄).....	55
FIGURA 25 - APARATO EXPERIMENTAL PARA OS MÉTODOS ROTATÓRIOS.....	57
FIGURA 26 - VISÃO GERAL DO LOCAL DOS EXPERIMENTOS.....	61
FIGURA 27 - PRINCIPAIS ELEMENTOS PARA DESENVOLVIMENTO DO ENSAIO(CAPILAR DE LUGGIN, ELETRODO DE REFERÊNCIA, CONTR ELETRODO, TERMÔMETRO, ROTOR, DISCO ROTATÓRIO).	61
FIGURA 28 - ESQUEMÁTICO DA MONTAGEM DO ROTOR COM A GARRAFOTO.	62
FIGURA 29 - CÉLULA ELETROQUÍMICA A) VISTA DIAGONAL E B) VISTA FRONTAL(A-WE,B-RE E C-CE).	62
FIGURA 30 - CONTROLADOR DO ELETRODO ROTATÓRIO(A), VISTA FRONTAL DO DISCO ROTATÓRIO(B).....	63
FIGURA 31 - VARIAÇÃO COM O TEMPO DO OCP E DA FRAÇÃO DE ÁREA ANODICAMENTE ATIVA (FA) DE UM CORPO DE PROVA DE AÇO IMERSO EM SOLUÇÃO AERADA E ESTAGNADA DE 4% DE NaCl.....	65

LISTA DE TABELAS E GRÁFICOS

TABELA 1 - MECANISMO DE CORROSÃO.....	17
TABELA 2 - ESPECTRO DO PROCESSO DE CORROSÃO EROSÃO	33
TABELA 3 - EFEITO DA VELOCIDADE NA CORROSÃO EM METAIS EM ÁGUA DO MAR.....	41
TABELA 4 - ORGANIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	59
TABELA 5 - CONFIGURAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	60
TABELA 6 - VARIAÇÃO DO NÚMERO DE REYNOLDS, TENSÃO DE CISALHAMENTO, SCHMIDT, SHERWOOD E COEFICIENTE DE TRASFERÊNCIA DE MASSA COM A VARIAÇÃO DA ROTAÇÃO.	67
TABELA 7 - DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE E ROTAÇÃO	73
TABELA 8 - DADOS E VARIÁVEIS	74
GRÁFICO 1 - EVOLUÇÃO DO OCP COM O TEMPO PARA DIVERSAS ROTAÇÕES.....	65
GRÁFICO 2 - CURVA DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO COM ROTAÇÃO DE 400 RPM.....	66
GRÁFICO 3 - VARIAÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO E DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DEVIDO A VARIAÇÃO DA ROTAÇÃO.....	68
GRÁFICO 4 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIFERENTES VELOCIDADES COM TEMPO DE IMERSÃO DE 60 MINUTOS E 1 mV/S.....	69
GRÁFICO 5 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIFERENTES VELOCIDADES COM TEMPO DE IMERSÃO DE 30 MINUTOS E 1 mV/S.....	70
GRÁFICO 6 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIFERENTES VELOCIDADES, TEMPO DE IMERSÃO DE 30 MINUTOS (MESMO OCP)....	70
GRÁFICO 7 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIFERENTES VELOCIDADES COM TEMPO DE IMERSÃO DE 20 MINUTOS, COM VARREDURA DE 0,167 mV/S.	71
GRÁFICO 8 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIVERSAS ROTAÇÕES, TEMPO DE IMERSÃO DE 10 MINUTOS, VARREDURA DE 1 mV/S, COM AMPLIAÇÃO DA ZONA DE ESTABILIZAÇÃO.....	72
GRÁFICO 9 - PLOTE DE LEVICH.....	73
GRÁFICO 10 - VALORES TEÓRICOS DA DENSIDADE DE CORRENTE	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. MOTIVAÇÃO	12
1.2. OBJETIVO	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1. DEFINIÇÃO E MECANISMOS BÁSICOS DE CORROSÃO	14
2.1.1. A DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	17
2.1.2. PILHAS ELETROQUÍMICAS E REAÇÕES DE OXIREDUÇÃO (REDOX).....	18
2.1.3. OXIDAÇÃO-REDUÇÃO.....	20
2.3.1.1. <i>Mecanismos das reações Redox</i>	<i>21</i>
2.1.4. FORMAS DE CORROSÃO	22
2.1.5. VELOCIDADE DE CORROSÃO.....	24
2.1.6. POLARIZAÇÃO	26
2.2. CORROSÃO EROSÃO.....	30
2.2.1. EFEITO SINERGÉTICO DA CORROSÃO EROSÃO	31
2.2.2. MECANISMOS E ESPECTRO DA CORROSÃO EROSÃO	33
2.2.3. PARÂMETROS IMPORTANTES NA CORROSÃO EROSÃO.....	35
2.2.3.1. <i>MATERIAL</i>	<i>35</i>
2.2.3.2. <i>MEIO.....</i>	<i>36</i>
2.2.3.3. <i>EFEITO DA VELOCIDADE</i>	<i>40</i>
2.2.3.4. <i>OUTROS FATORES.....</i>	<i>43</i>
2.2.4. EFEITOS DO FLUXO	44
2.2.4.1. <i>INTERELAÇÃO ENTRE TENSÃO DE CISALHAMENTO E COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....</i>	<i>46</i>
2.3. PRINCIPAIS TESTES PARA ESTUDO DA CORROSÃO EROSÃO .	48
2.3.1. JATO IMPINGIMENTO (JET IMPINGEMENT).....	49

2.3.2. ESCOAMENTO EM CANAIS (LOOPING)	51
2.3.3. ELETRODOS ROTATÓRIOS	52
2.3.3.1 DISCO ROTATÓRIO	53
2.3.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS.....	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.1 CONDIÇÕES DOS ENSAIOS.....	58
3.2 FOTOS.....	60
3.3 TÉCNICA DE ANÁLISE.....	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE IMERSÃO PARA O OCP.	64
4.2 INFLUÊNCIA DO FLUXO	66
4.2.1 EQUAÇÃO DE LEVICH	71
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
5.1 CONCLUSÃO	75
5.2 DIFICULDADES ENCONTRADAS.....	Erro! Indicador não definido.
5.3 SUGESTÕES.....	76
6. REFERÊNCIAS	77
ANEXOS	79

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

Atualmente, muitos dos problemas do cotidiano industrial, estão diretamente relacionados com os efeitos degradativos da corrosão e da erosão e, possivelmente ao efeito degradação devido à interação de ambos os fenômenos, predizendo assim, o conceito de corrosão-erosão ou erosão corrosão. Tais efeitos degradativos são responsáveis por diversas falhas de materiais, consequentemente aumento dos custos com manutenção e reparos de equipamentos, além de colocar em risco tanto o meio ambiente quanto as pessoas envolvidas.

Segundo Kermani apud (Gomes, 2005) a corrosão é atualmente, o maior obstáculo operacional para o sucesso na produção de hidrocarbonetos e o seu controle e gerenciamento para segurança e diminuição dos custos. Esta situação agrava-se ainda mais em casos de poços com altas pressões e temperaturas¹.

O estudo da corrosão erosão é muitas vezes complexos, pois o dano resultante deste fenômeno é frequentemente maior do que, o dano dos dois efeitos agindo separadamente, ou ainda, a perda de massa resultante normalmente é bem superior à soma das perdas obtidas pela erosão e corrosão puras². Ou seja, o processo de corrosão erosão é um processo sinérgico.

Um dos principais parâmetros que influencia na corrosão erosão, são os efeitos do fluxo, bem como: velocidade, regime (turbulento, de transição ou laminar), temperatura, natureza química e se há ou não partículas sólidas presentes. Na maioria dos casos o aumento da vazão resulta no aumento da taxa de corrosão.

Um dos principais problemas do efeito do fluxo é que “[...]o ataque corrosivo devido aos efeitos do escoamento geralmente não são naturais e uniformes, mas sim preferencialmente localizados. Desta forma medidas de investigação

de corrosão visam primeiramente prevenir a corrosão localizada induzida pelo fluxo, ou *Flow Induced Local Corrosion* (FILC)".³

Existem diversos ensaio disponíveis para investigação da corrosão erosão, tais como o *jato impingimento* (*jet impingement*), *looping* (*pipe loop*) e os *eletrodos rotatórios*, dentre esses, os rotatórios os mais comuns são: o *eletrodo disco rotatório* - *EDR* (*rotating disc electrode*), o *eletrodo cilindro rotatório* - *ECR* (*rotating cylinder electrode*) e o *eletrodo gaiola rotatória* - *EGR* (*rotating cage electrode*).

1.2. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é o levantamento de curvas de polarização catódica de um eletrodo de platina, em situação de corrosão erosão por meio de ensaios com eletrodo disco rotatório através do equipamento PGSTAT302N 30V/2000mA. Com tais resultados, realizar um estudo bibliográfico da corrosão e da corrosão erosão validando assim equipamento citado acima afim de no futuro sejam realizados estudos mais específicos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Antes de iniciarmos o estudo dos testes comumente realizados para avaliar a corrosão erosão em materiais metálicos, faremos uma breve revisão teórica, abordando alguns conceitos de fundamental importância na compreensão de diversos fenômenos que serão observados durante os ensaios realizados. A polarização, velocidade de corrosão e os mecanismos presentes nos processos corrosivos, são ótimos exemplos de assuntos que serão abordados neste primeiro capítulo.

Após a revisão sobre os principais conceitos a respeito dos processos corrosivos, serão apresentados nos capítulos subsequentes, os principais métodos de ensaios para estudo da corrosão erosão e posteriormente os procedimentos e resultados provindos do ensaio com o eletrodo disco rotatório (EDR) do laboratório de tribologia corrosão e materiais (TRICORRMAT), da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

2.1. DEFINIÇÃO E MECANISMOS BÁSICOS DE CORROSÃO

A corrosão é um fenômeno químico ou eletroquímico a qual seu entendimento é de grande importância nas aplicações de engenharias. Diversos autores atribuem definições formais para a corrosão, citaremos de maneira clara e resumida as definições mais populares e aceitas no ramo da engenharia mecânica e metalúrgica. Sendo assim, a corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços metálicos⁴. Podemos dizer também que a corrosão pode ser definida como uma reação química ou eletroquímica entre materiais, geralmente metálicos com seu meios que produzem deterioração de suas propriedades mecânicas⁵. Podemos também dizer que a corrosão é a

deterioração de um material de construção ou de suas propriedades devido à exposição ao meio ambiente⁶. E para concluir citaremos mais 3 conceitos para a corrosão, são eles: (i) a destruição ou deterioração de um material devido as reações com o meio; (ii) destruição de material por meios de ação não mecânicos; (iii) processo inverso da extração metalúrgica⁷. Há de se notar que, além dos materiais metálicos, os cerâmicos e os polímeros também sofrem corrosão, porém como o foco deste estudo está relacionado aos materiais metálicos, os cerâmicos e polímeros serão poucos citados. Na figura 1 ilustramos o ciclo de corrosão do aço.

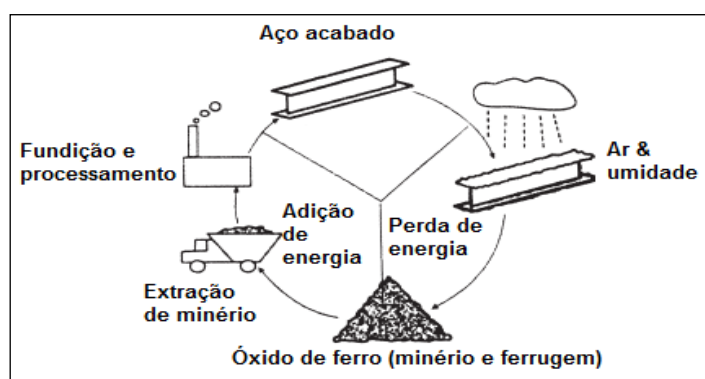


FIGURA 1- CICLO DE CORROSÃO DE UM METAL⁵.

De maneira sucinta a corrosão pode ser entendida como qualquer deterioração das propriedades de um determinado material, especialmente do metal. Este conceito estabelecido popularmente é bem aceito na maioria dos casos, porém para estabelecer um entendimento capaz de compreender de fato o processo corrosivo precisamos compreender a interação entre três fatores, material, meio e condições operacionais, estes três elementos fornecem ao material um *mecanismo de corrosão*. Entre as variáveis citadas devem ser considerados⁴:

Material metálico: composição química, presença de impurezas, processo de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais (solda, rebites, etc), contato com outros materiais;

Meio corrosivo: composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;

Condições operacionais: solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão, operação contínua ou intermitente.

Para exemplificar a importância da interação entre estes 3 fatores, citaremos algumas afirmações “equivocadas”, que mostram a importância de conhecer o processo corrosivo como todo para que assim podemos prever o efeito do mecanismo corrosivo e consequentemente tomar decisões que possam inibir ou minimizar a corrosão, seja na seleção de materiais, mudança de projeto ou usando métodos de proteção. Tais afirmações são:

- Os aços “inoxidáveis”, como tais, não sofrem corrosão;
- O ácido sulfúrico concentrado é mais corrosivo que o ácido diluído;
- A água com $\text{pH} \approx 10$ não é corrosivo.

Estes 3 exemplos são citados por Gentil que em seguida corrige as afirmações acima citadas, da seguinte forma.

Os aços inoxidáveis podem sofrer corrosão, como ocorre com o aço AISI 304 em presença de cloreto e em meio ácido⁴.

O ácido sulfúrico concentrado pode ser armazenado em tanques de aço-carbono, o que não pode ser feito com o ácido diluído. O ácido sulfúrico concentrado ataca inicialmente o aço-carbono, formando sulfato ferroso, FeSO_4 , que fica aderido no costado do tanque, e, como é insolúvel no aço concentrado, protege-o contra posterior ataque; já o ácido sulfúrico diluído está mais ionizado pela água, sendo mais corrosivo⁴.

A água com $\text{pH} \approx 10$, isto é, alcalina ou básica, não é corrosiva para aço carbono, em temperaturas normais, tanto que soluções armazenadas em tanques que soluções concentradas de hidróxido de sódio, NaOH, soda cáustica, são armazenados em tanques de aço-carbono. Em água de alimentação de caldeiras, também é usual o $\text{pH} \approx 10$ para minimizar a possibilidade de corrosão. Entretanto, metais como alumínio, zinco, estanho e chumbo sofrem corrosão em soluções com pH elevados, formando sais solúveis⁴.

Pode-se considerar que ocorrem dois tipos de mecanismo de corrosão, os *mecanismos eletroquímicos* e os *mecanismos químicos*. Nos mecanismos eletroquímicos ocorrem reações químicas que envolvem transferência de cargas ou elétrons através de uma interface ou eletrólito. São os casos de corrosão observados em materiais metálicos em presença de eletrólitos, solubilizados em água ou fundidos. Já nos mecanismos químicos ocorrem reações diretas entre materiais metálicos ou não metálicos, não havendo, neste caso, geração de corrente elétrica⁴. Vale ressaltar que, em mecanismos eletroquímicos as reações ocorrem a uma distância superior a um raio atômico.

A tabela 1 exemplifica situações a ocorrência de corrosão pelos mecanismos químicos e eletroquímicos.

TABELA 1 - MECANISMO DE CORROSÃO

QUÍMICO	(i) corrosão de material metálico em temperaturas elevadas, por gases ou vapores e em ausência de umidade (corrosão seca), (ii) corrosão em solventes orgânicos isentos de água e (iii) corrosão de materiais não metálicos (concreto, borracha...)
ELETROQUÍMICO	(i) corrosão em água ou soluções aquosas, (ii) corrosão atmosférica, (iii) corrosão no solo e (iv) corrosão em sais fundidos.

Fonte: Gentil (2011), adaptado pelo autor.

2.1.1. A DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Nos processos eletroquímicos existe uma interface eletrodo/eletrólito que adquire uma estrutura conhecida como dupla camada elétrica, na qual alguns

fatores tais como: i) separação de cargas entre os elementos do metal e os íons da solução; ii) interação entre os íons da solução e moléculas da água; iii) adsorção de íons no eletrodo e iv) processos difusionais e migracionais de espécies iônicas- ocorrem de maneira particular e com importância fundamental no entendimento deste processo^{1 e 15}. A teoria sobre o modelo da dupla camada elétrica se deve a Grahane. Esta teoria admite que, em um determinado momento, o metal pode apresentar uma carga elétrica em uma região de sua superfície que apresente “deficiência” ou “excesso” de elétrons⁴. A região da interface da solução possuem diversos dipolos solvatados que são atraídos ou afastados do metal conforme a carga instantânea⁴. A figura 2.0 mostra, esquematicamente este comportamento.

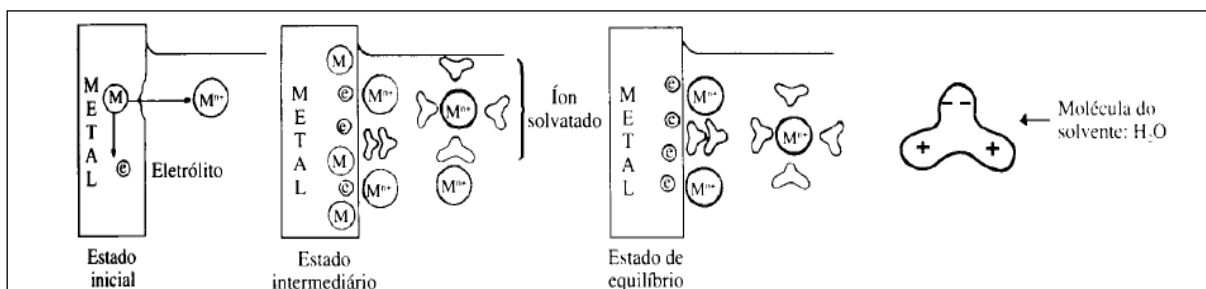


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA⁴.

No caso da corrosão eletroquímica o recebimento e a doação de elétrons ocorrem em locais distintos. O transporte de elétrons e íons ocorrem através de um eletrólito e um condutor. Tal arranjo é denominado pilha eletroquímica.

2.1.2. PILHAS ELETROQUÍMICAS E REAÇÕES DE OXIREDUÇÃO (REDOX)

O fenômeno da corrosão ocorre devido ao surgimento de uma pilha. Uma pilha é constituída basicamente de um *anodo*, um *catodo*, *eletrólito* e um *circuito metálico*. A fim de uma maior compreensão dos mecanismos *eletroquímicos*, podemos definir que⁴:

- *anodo*: eletrodo em que há oxidação (corrosão) e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos, entra no eletrólito;
- *eletrólito*: condutor (usualmente um líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do anodo para o catodo;
- *catodo*: eletrodo onde a corrente elétrica sai do eletrólito ou o eletrodo na qual as cargas negativas (elétrons) provocam reações de redução;
- *circuito metálico*: ligação metálica entre o anodo e o catodo por onde escoam os elétrons, no sentido anodo-catodo.

A figura 3 ilustra os principais elementos de uma pilha. Vale ressaltar que em muitos casos representa-se entre os eletrodos uma *ponte salina*. Esta mesma tem o objetivo de fazer com que não haja diferença de potencial devido à interface entre dois eletrólitos diferentes, porém neste caso não representaremos a ponte salina na ilustração.

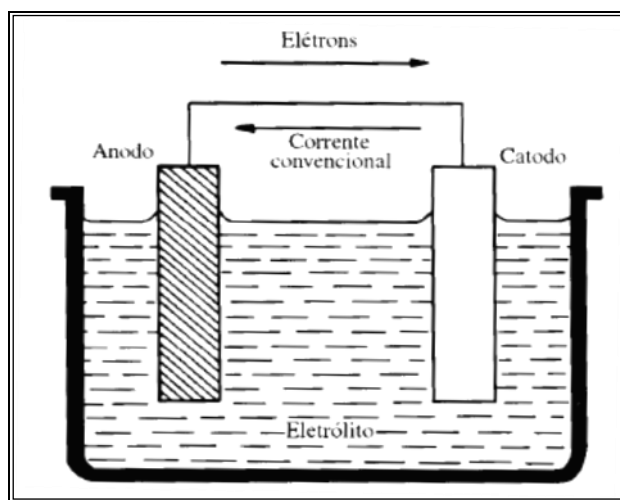


FIGURA 3 - ESQUEMA DE UMA PILHA ELETROQUIMICA⁴.

Além da representação gráfica, podemos também representar uma pilha por formulação química. Neste tipo de representação costuma-se a colocar o anodo a esquerda e o anodo a direita da mesma forma que é feito na representação gráfica da mesma, além disto, temos a oportunidade de representar a concentração (no caso exemplificado a baixo é 1 molar) e os

produtos das reações de oxidação e redução respectivas. A barra dupla apresenta a presença da ponte salina na solução. Desta forma a representação de uma pilha de Fe e Cu é dada abaixo.



Toda pilha possui uma diferença de potencial, seja devido às próprias irregularidades, ou seja, devido aos potenciais de eletrodo do catodo e do anodo, em circuito aberto. Esta diferença de potencial é denominada *força eletromotriz*, segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), tal força eletromotriz é igual a:

$$E_{\text{pilha}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} \quad (1)$$

Onde: E_{catodo} e E_{anodo} são os potenciais de redução dos potenciais do catodo e anodo respectivamente, e E_{pilha} é a força eletromotriz da pilha.

Existem diversos tipos de pilhas e, nada impede que haja mais de um tipo de pilha em um mesmo processo corrosivo. Os principais tipos de pilhas apresentados por são^{4,5}:

- a) pilhas de eletrodos metálicos diferentes;
- b) pilhas de concentração; e
- c) pilhas de temperaturas diferentes.

A fins práticos, podemos classificar as pilhas de eletrodo metálico diferentes em: pilhas galvânicas, pilhas ativa-passiva e pilha de ação local. Já as pilhas de concentração, podemos dividi-las em pilha de concentração iônica e pilhas de aeração diferencial.

Existem também as pilhas onde a diferença de potencial é oriunda de uma fonte externa de energia, estas pilhas são denominadas pilhas eletrolítica, e não serão abordadas em nosso estudo.

2.1.3. OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

O entendimento das reações de oxiredução (ou redox) é de fundamental importância no estudo da corrosão, pois, estas reações estão presentes em todos tipos de pilha ou seja, em todos possíveis processos corrosivos.

As reações redox ocorrem simultaneamente nos processos corrosivos, não podendo uma reação de forma independente⁴. Podemos definir a priori oxidação como sendo ganho de oxigênio, já a redução pode-se definida como perda de oxigênio.

A oxi-redução pode ser definida em termos de oxigênio (como foi definido a priori), de elétrons ou em termos de número de oxidação^{4,7}.

Em termos de elétrons: oxidação é a perda de elétrons, logo a redução é o ganho de elétrons. Já em termos de número de oxidação, oxidação é o aumento algébrico do número de oxidação, logo a redução é a redução algébrica do número de oxidação.

Comparando a aplicação das três definições, podemos citar que:

- **em termos de oxigênio** é restrito às reações em que há participação de oxigênio;
- **em termos de elétrons** é mais amplo, não se fixando em oxigênio, é de grande utilidade em corrosão;
- **em termos de número de oxidação**, não se fixa em oxigênio nem em elétrons, sendo portanto mais geral.

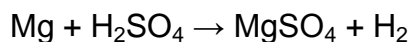
2.3.1.1. *Mecanismos das reações Redox*

A importância do estudo das reações de oxiredução são importantes principalmente pelo fato de os metais, de forma geral, sofrerem oxidação em meios aquosos, em geral o metal se oxida formando um cátion M^{n+} que geralmente vai para a solução e, simultaneamente a este processo o metal

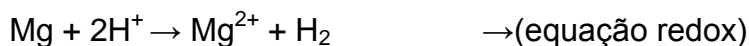
libera um elétron que é conduzido até a região catódica da pilha. Podemos expressar a dissolução do metal da seguinte forma:



A fim de exemplificar de maneira mais clara citaremos o exemplo do magnésio (Mg) em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4).



No caso desta reação temos:



Na figura 4 podemos observar de maneira esquemática o processamento das reações citadas acima.

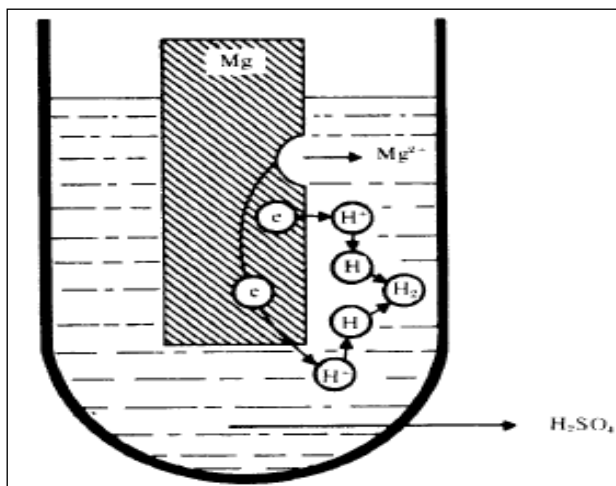


FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE OXI-REDUÇÃO DO MAGNÉSIO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO⁴

2.1.4. FORMAS DE CORROSÃO

Nota-se facilmente que a corrosão se manifesta em diversas maneiras em materiais, sendo que na maioria das vezes podemos distinguir uma característica corrosiva em um material de outra característica em outro material. Por exemplo, certamente já vimos uma estrutura metálica toda “enferrujada”, e com certeza já observamos tubulações que apresentam pequenos “furinhos”, nota-se que no primeiro caso tratamos de uma corrosão generalizada e no segundo tratamos de um caso localizado. Muitos autores classificam as formas de corrosão de maneiras bem semelhantes, porém alguns dos autores realizam algumas subdivisões das formas de corrosão. Como o objetivo deste trabalho é focar o caso da corrosão erosão não aprofundaremos o estudo em outros tipos de corrosão, apenas citaremos como os principais autores classificam os tipos de corrosão e apresentaremos neste trabalho os oito principais tipos de corrosão⁷.

A corrosão pode se manifestar de muitas formas e, sua classificação dar-se segundo três fatores^{4,5}: (i) **natureza do meio corrosivo** (seca ou molhada), (ii) **mecanismo de corrosão** (química ou eletroquímica) e também segundo (ii) **aparência do metal corroído**(generalizado ou localizado).

Baseado praticamente nos mesmos princípios acima, resumimos oito principais formas de corrosão, afirmando que todos os tipos estão de alguma maneira inter-relacionados⁷. São as formas:

- a) **uniforme**, ou ataque generalizado;
- b) **galvânico**, ou corrosão entre dois metais;
- c) **crevice**;
- d) **pitting**;
- e) **corrosão intergranular**;
- f) **seletiva**;
- g) **erosão-corrosão**; e
- h) **corrosão sob tensão**.

Na figura 5 podemos observar a representação esquemática dos principais tipos de corrosão.

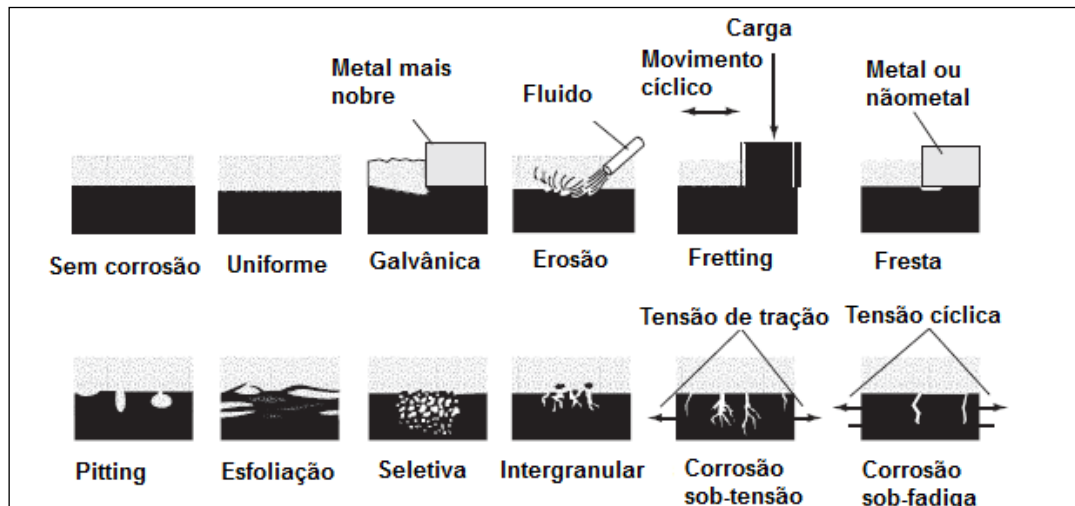


FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DAS FORMAS DE CORROSÃO⁵.

Além destas formas de corrosão podemos citar outras como por exemplo: (i) por placas, (ii) alveolar, (iii) intragranular, (iv) filiforme, (v) empolamento pelo hidrogênio e (vi) em torno do cordão de solda⁴.

2.1.5 VELOCIDADE DE CORROSÃO

Sabemos que a força eletromotriz (E_{pilha}) de uma pilha determina o sentido que a reação ocorrerá e, de certa forma a “força” com que a equação ocorrerá. Porém, outros fatores são importantes para prever o efeito da corrosão em materiais metálicos. A princípio podemos dizer que um dos fatores mais importantes se não o mais importante na análise de processos de corrosão é a **velocidade de corrosão**. A priori iremos definir dois tipos de velocidades de corrosão: (i) *velocidade média de corrosão* e (ii) *velocidade instantânea de corrosão*. Ambas estão diretamente relacionadas à **corrente de corrosão** (I_c). Logo medir a corrente de corrosão é medir a velocidade de corrosão.

O estudo da velocidade média de corrosão é de fundamental importância para “prever a vida” de um material, já a velocidade instantânea de corrosão é

importante para, por exemplo, saber se devemos ou não aumentar a concentração de inibidor em um determinado momento⁴. Vale ressaltar que a corrente medida geralmente é expressa por unidade de área e tempo, desta forma é normal unidades como, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ e $\text{mm} \cdot \text{ano}$.

A corrente de corrosão pode ser obtida medindo a diferença de peso apresentado pelo material metálico, pela concentração de íons em solução ou pela corrente entre anodo e catodo. Quando observada a perda de massa de materiais metálicos, em relação ao tempo decorrente, podemos notar diferentes comportamentos que estão representados na figura 6.

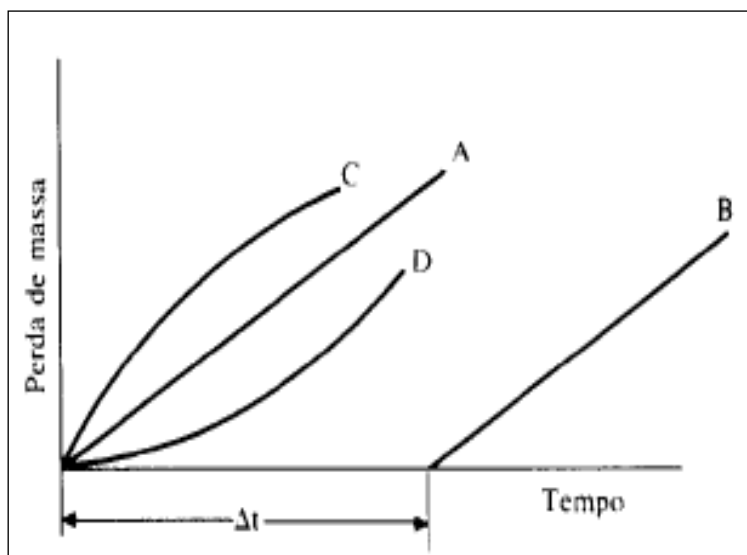


FIGURA 6 - CURVAS REPRESENTATIVAS DE DIFERENTES COMPORTAMENTOS DE VELOCIDADE DE CORROSÃO⁴.

Podemos observar que os materiais a, b, c e d têm comportamentos distintos. Esses comportamentos ocorrem devidos aos seguintes fatores⁴:

Na Curva a: superfície metálica não varia, o produto de corrosão é inerte e a concentração do agente corrosivo é constante;

Na curva b: idêntica ao caso acima, porém há um período de indução que está relacionado com o tempo gasto pelo agente corrosivo para destruir películas protetoras previamente existentes;

Na curva c: velocidade inversamente proporcional á quantidade de do produto de corrosão formado. Ocorre quando o produto de corrosão é insolúvel e adere à superfície metálica;

Na curva d: velocidade é diretamente proporcional á quantidade de produto de corrosão. Ocorre quando os produtos de corrosão são solúveis e a área anódica do metal aumenta.

Para relacionar diretamente a corrente de corrosão (I_c) com a perda de massa utilizamos a lei de Faraday, expressa abaixo:

$$m = \frac{k i t}{F} \quad (2)$$

Onde:

m = massa do metal que se dissolve;

k = equivalente eletroquímico do material;

i = corrente de corrosão (I_c);

t = tempo;

F = constante de Faraday.

Os 4 principais fatores que afetam a velocidade de corrosão: (i) oxigênio dissolvido, (ii) pH, (iii) temperatura e (iv) sais dissolvidos⁴.

2.1.6 POLARIZAÇÃO

A polarização é a alteração do potencial E de um eletrodo por um processo qualquer⁸. Ou seja, a polarização é um fenômeno que muda o potencial em equilíbrio inicialmente (E) para um novo potencial (E') que, surge devido á passagem de corrente pelo eletrodo. A diferença entre o novo potencial e o potencial inicial é denominado **sobretensão (η)**, definida formalmente como:

$$\eta = E' - E \quad (3)$$

A figura 7 mostra de maneira mais clara a variação dos potenciais em equilíbrio. Vale ressaltar que a polarização é um fenômeno que ocorre tanto em áreas catódicas quanto em áreas anódicas, podemos observar este efeito pelas curvas de polarização catódica e anódica respectivamente. Outro fato interessante na figura 7 é que onde ocorre a interseção das duas áreas, temos o potencial de corrosão (E_c), ou potencial do par (E_{par}).

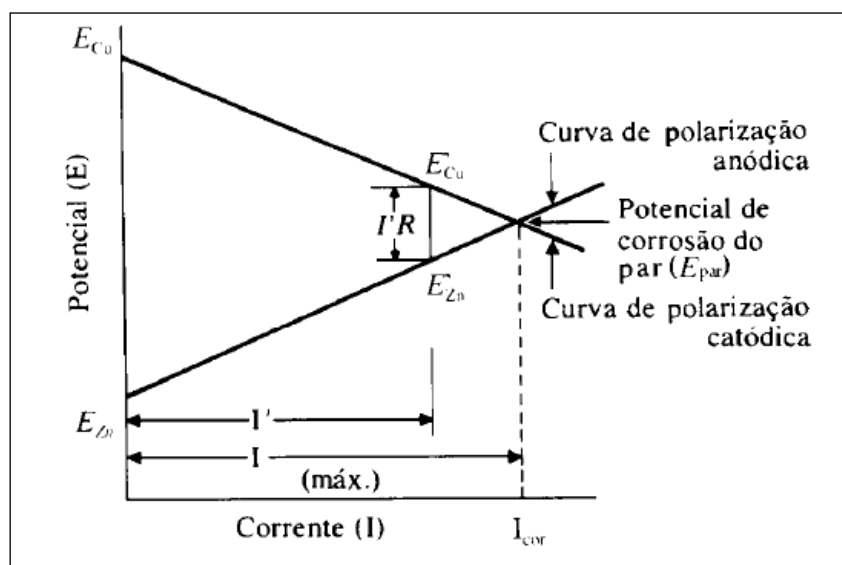


FIGURA 7 - VARIAÇÃO DO POTENCIAL DO COBRE E DO ZINCO EM FUNÇÃO DA CORRENTE CIRCULANTE⁴

Há de se notar que a polarização catódica tende a diminuir o potencial de corrosão (E_c), já a polarização anódica tem efeito inverso.

A polarização pode ocorrer de um metal pode ser de 3 tipos: polarização por concentração, por ativação e ôhmica^{4,7 e 8}.

Concentração: a polarização por concentração (η_c) ocorre devido à variação da concentração que ocorre entre a área do eletrólito e o resto da solução.

Ativação: a polarização por ativação (η_{ativ}) é decorrente de uma barreira energética à transferência eletrônica (energia de ativação).

Ôhmica: A sobretensão ôhmica (η_Ω) resulta de uma queda iR , onde i é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e R representa

qualquer resistência existente entre o eletrodo de referência e eletrodo de trabalho.

Para concluir o entendimento do efeito da polarização apresentaremos abaixo três curvas de polarização. A primeira (figura 8) um exemplo prático onde ocorre variação do comportamento da polarização catódica, onde ocorre a redução do O para OH^- , neste caso o efeito da agitação que disponibiliza maiores taxas de aeração ao metal. O segundo caso (figura 9) onde ocorre mais de uma reação catódica. E o terceiro (figura 10), um exemplo típico de material que pode sofrer passivação.

Nas figuras 8, 9 e 10 - Curvas de polarização. Agitação de oxigênio, mais de uma reação catódica e situação onde pode ocorrer passivação respectivamente.

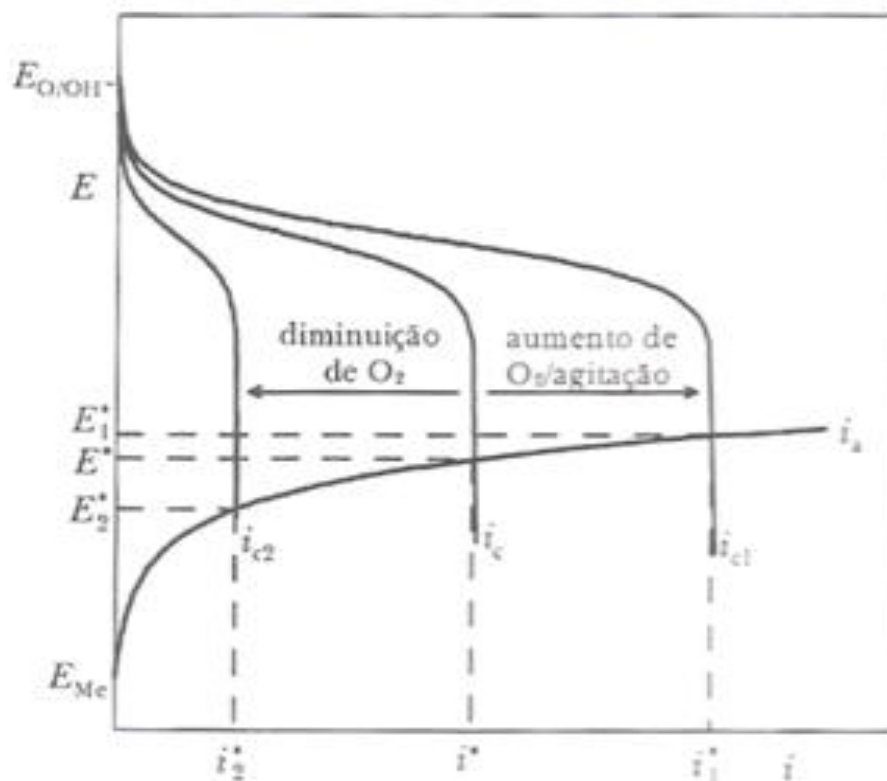


FIGURA 8 - VARIAÇÃO DA POLARIZAÇÃO CATÓDICA COM A AGITAÇÃO DO OXIGÊNIO⁸.

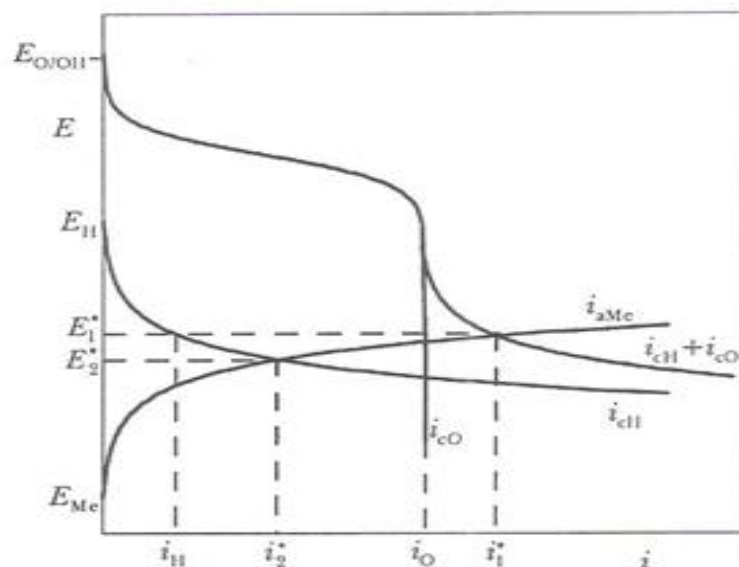


FIGURA 9 - SITUAÇÃO ONDE HÁ MAIS DE UMA POLARIZAÇÃO CATÓDICA (REDUÇÃO DO OXIGÊNIO E DO HIDROGÊNIO)⁸.

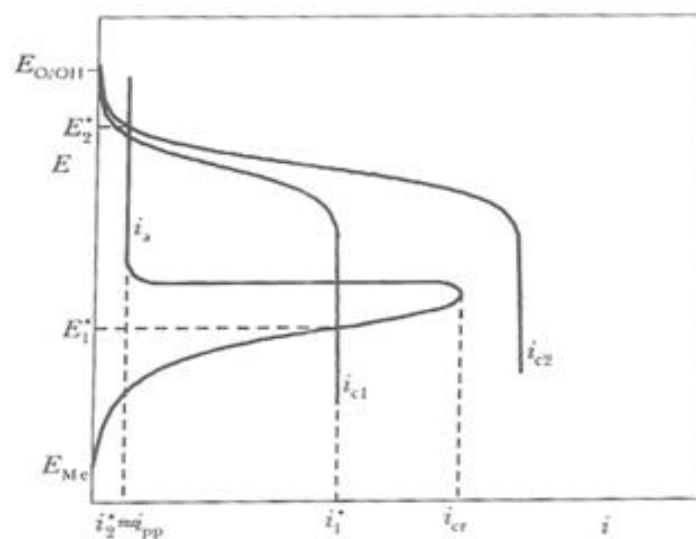


FIGURA 10 - SITUAÇÃO ONDE PODE HAVER PASSIVAÇÃO⁸.

No caso da figura 8, podemos observar que o aumento na agitação tende a aumentar o potencial de corrosão devido a diminuição da espessura da camada limite. Já na figura 9 podemos observar duas reações catódicas a primeira do oxigênio e a segunda do hidrogênio, para sabermos o efeito combinado das duas reações, basta realizar a soma algébrica das duas

reações⁸. E por fim, no terceiro caso, temos uma situação de passivação na curva catódica I_{c2} , já na curva de I_{c1} , temos uma situação onde pode ocorrer uma pilha ativa-passiva.

2.2 CORROSÃO EROSÃO

A corrosão erosão ocorre quando um material é exposto a um fluido em um meio corrosivo². Atualmente, a corrosão erosão é considerada um dos mecanismos de perda de material mais crítico na indústria de petróleo (Kermany apud Gomes, 2005).

O mecanismo de perda de material é muito complexo e até os dias atuais gera debate entre muitos autores. A fim de simplificar o entendimento do mecanismo de corrosão erosão, podemos citar que tal mecanismo é resultado da retirada mecânica de um filme protetor e em seguida há um ataque químico do substrato (material sem proteção), este mecanismo é citado por muitos autores^{4,5 e 7}. Tal mecanismo pode ser visualizado na figura 11.

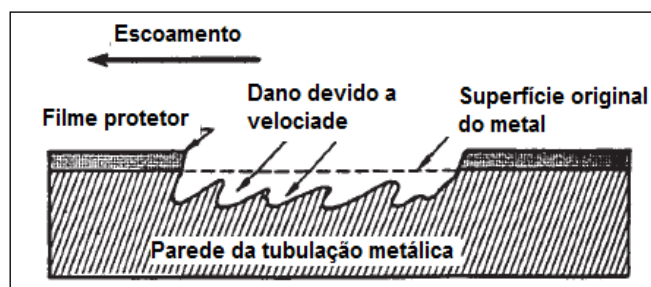


FIGURA 11 - ESQUEMA DO MECANISMO SIMPLIFICADO DA CORROSÃO EROSÃO.

Fonte: Davis (2000), nossa tradução.

A simplificação da figura 11 é muito limitada, pois o mecanismo real de corrosão erosão é relativamente complexo, e para seu entendimento necessita-se estabelecer condições bem definidas e compreendermos diversos

mecanismos, como a sinergia e os mecanismos específicos para cada condição específica.

Uma das melhores maneiras de se reduzir a corrosão-erosão consiste em se modificar o projeto, de modo a eliminar os efeitos de turbulências e de colisão do fluido, além da seleção de materiais resistentes a corrosão, redução de partículas e bolhas⁹.

2.2.1. EFEITO SINERGÉTICO DA CORROSÃO EROSÃO

Um dos aspectos mais importantes da corrosão erosão é que a mesma possui um efeito sinérgico, ou seja, a taxa de perda de material na corrosão erosão é maior que a soma dos efeitos químicos da corrosão e mecânicos da erosão, somados individualmente^{2,10 e 19}. Baseado nesta afirmação podemos realizar a seguinte dedução².

$$w_t = w_c + w_e \quad (4)$$

Onde,

$$w_c = w_c^0 + w_c^e \quad (5)$$

E,

$$w_e = w_e^0 + w_e^c \quad (6)$$

Sendo w_t perda de massa total do material, w_c a componente de corrosão com a presença de erosão, w_e componente de erosão com presença de corrosão, w_c^0 componente de corrosão livre de erosão, w_c^e componente de corrosão promovido pela erosão, w_e^0 componente de erosão livre da corrosão e w_e^c componente de erosão devido á corrosão.

A perda de material gerado pela corrosão devido aos efeitos da erosão e da erosão devido aos efeitos da corrosão é na maioria dos casos considerado como a perda de material devido aos efeitos sinérgicos w_s .

$$w_s = w_c^e + w_e^c \quad (7)$$

Na grande maioria dos casos o valor de w_s é maior do que zero, devido à interação entre os efeitos eletroquímicos da corrosão e mecânicos da erosão. Alguns exemplos da influência do efeito sinérgico na perda de massa são dadas por Li et al apud (Guo, Lu, & Luo, 2005) que mostraram que a perda de massa pelo efeito sinérgico do alumínio em suspensão ácida e 0,5 M de NaCl em lama varia entre 40 e 50%. Matsumura e Oka (apud Guo, Lu, & Luo, 2005) mostraram que a perda de massa total do ferro fundido puro em lama com foi 20% maior do que o mesmo caso sem o efeito da corrosão, mesmo a medida da perda de massa da corrosão pura sendo tão pequena que não fosse possível ser medida. Existem inúmeros outros exemplos nas mais diversas situações industriais da influencia do efeito sinérgico da corrosão erosão.

Embora os danos devido a corrosão erosão serem sérios, os mecanismos sinérgico ainda não foram bem compreendidos devido ao teor complexo do mesmo. Porém muitos autores como Reyes e Neville, Bester e Ball entre muitos outros, estudam constantemente tais mecanismos. A maioria dos estudos relacionados aos mecanismos sinérgicos da corrosão erosão apontou que a sinergia está diretamente relacionada com o próprio mecanismo de dano da corrosão erosão, desta forma tornou-se importante classificar o grau de corrosão e o grau de erosão em cada caso, ou seja, qual a influência dos efeitos químicos e eletroquímicos e qual é a parcela dos efeitos mecânicos em cada caso¹⁹. A significância de do efeito sinérgico com o grau de erosão e corrosão está listado abaixo:

$$E_c/E_0 \leq 1 \quad \rightarrow \text{Baixo efeito sinérgico;}$$

$$1 < E_c/E_0 \leq 10 \quad \rightarrow \text{Médio efeito sinérgico;}$$

$$E_c/E_0 > 10 \quad \rightarrow \text{Alto efeito sinérgico;}$$

$$C_e/C_0 \leq 1 \quad \rightarrow \text{Baixo efeito aditivo;}$$

$$1 < C_e/C_0 \leq 10 \quad \rightarrow \text{Médio efeito aditivo;}$$

$$C_e/C_0 > 10 \quad \rightarrow \text{Alto efeito aditivo.}$$

Onde C_0 é o efeito da corrosão livre, C_e é o efeito do corrosão adicionado a parcela da erosão, E_0 é o efeito da erosão livre e E_c o efeito da erosão adicionado a parcela da corrosão.

2.2.2. MECANISMOS E ESPECTRO DA CORROSÃO EROSÃO

O mecanismo a qual proporciona o desgaste de um material devido á corrosão erosão é dependente do mecanismo predominante. Tal mecanismo está intimamente relacionado com a parcela dos efeitos mecânicos e químicos de cada sistema¹⁰. Sendo assim, para determinação e estudo de cada mecanismo possível na corrosão erosão, A tabela (tabela 2.0) mostra o espectro de mecanismos da corrosão erosão, onde seu limite superior indica total predominância da ação química, já o limite inferior indica total predominância da ação mecânica. Tal tabela é exibida abaixo.

TABELA 2 - ESPECTRO DO PROCESSO DE CORROSÃO EROSÃO

Dissolução dominante

Fluxo sobre uma película do filme protetor equilibra a sua espessura, a qual é função do coeficiente de transferência de massa e da cinética do crescimento.

A taxa de corrosão erosão é controlada pela dissolução do filme protetor.

O filme é localmente removido por dissolução, tensão induzida pelo fluxo ou impacto de partículas de bolhas: porém repassivam-se. A taxa de corrosão erosão é uma função da frequência de remoção do filme, taxa de dissolução do metal “nu” e taxa de repassivação subsequente.

O filme é removido e não reforma-se. A taxa de corrosão erosão é a taxa

a qual o metal “nu” pode se dissolver.

O filme é corroído e a superfície do metal adjacente é mecanicamente danificada contribuindo para a perda de massa metálica. A taxa de corrosão erosão é igual a taxa a qual o metal “nu” pode se dissolver mais um eventual efeito sinérgico devido ao dano mecânico.

O filme é removido e o dano ao metal subjacente é predominantemente mecânico.

Dano mecânico predominante.

Fonte: Poulson, nossa tradução.

Podemos observar que os mecanismos de corrosão erosão estão muito fortemente associados ao espectro associado na tabela acima. O fato é que, para que haja corrosão erosão, o filme protetor deve ser removido, e esta remoção pode ocorrer de duas formas¹⁰: (i) por dissolução química ou (ii) por tensões mecânicas. No primeiro caso a dissolução está diretamente ligada com a força eletromotriz devido às diferentes concentrações, já no caso das tensões mecânicas, esta pode ocorrer ou por efeito de turbulência, impacto de partículas ou simplesmente pelo efeito da tensão de cisalhamento devido as forças viscosas presentes no escoamento.

A fim de resumir a tabela 2.0, podemos citar a classificação básica dada Lopez e Stack apud (Yang & Cheng, 2011) para os mecanismos de corrosão erosão.

$E/c \leq 0,1$ → Corrosão dominante;

$0,1 < E/c \leq 1$ → Corrosão erosão;

$1 < E/c \leq 10$ → Erosão corrosão;

$E/c > 10$ → Erosão.

Onde c representa o efeito da corrosão e E o efeito da erosão.

Vale ressaltar que o foco do desenvolvimento deste trabalho está dentro dos conceitos do espectro da **corrosão erosão**, sendo assim os efeitos mecânicos considerados neste trabalho não serão muito expressivo, fazendo com que os

esforços mecânicos presentes estejam limitados somente aos efeitos hidrodinâmicos. Sendo ainda mais específico, não haverá estudos com presença de partículas sólidas, bolhas ou vórtices turbulentos neste trabalho.

2.2.3 PARÂMETROS IMPORTANTES NA CORROSÃO EROSÃO

A corrosão erosão depende dos parâmetros do: (i) material, (ii) meio e (iii) parâmetros hidrodinâmicos¹⁰. Em relação aos parâmetros do material, podemos citar entre os parâmetros mais importantes: a composição e o tratamento do mesmo. De antemão podemos dizer que a presença de cromo é um importantíssimo fator. Em relação aos parâmetros do meio podemos citar: pH, quantidade de oxigênio e temperatura. Já em relação aos parâmetros hidrodinâmicos podemos citar: velocidade do fluxo (U), número de Reynolds (Re), tensão de cisalhamento (τ) e coeficiente de transferência de massa(K)¹⁰.

Entre os parâmetros citados acima abordaremos mais acuradamente os parâmetros hidrodinâmicos, ou seja, os parâmetros dependentes do efeito do fluxo.

2.2.3.1. MATERIAL

As propriedades mecânicas e químicas dos materiais são importantes parâmetros para resistência á corrosão erosão. Em termos gerais, pode-se dizer que, a base para a seleção de um material para aplicação em situação onde há ação conjunta da corrosão e da erosão, se dá ao seu desempenho em situação de corrosão pura e de erosão pura. Ou seja, um determinado aço que resiste a corrosão em um determinado meio e a erosão sob determinadas condições, este mesmo aço tenderá a ter boa resistência ao efeito conjunto da corrosão erosão. Um bom exemplo deste fato está ilustrado na figura 12. Como é de conhecimento prático, os aços inoxidáveis possuem boa resistência a

corrosão devido ao seu alto teor de cromo, pois estes permitem a formação de películas protetoras como o óxido de cromo (Cr_2O_3), neste aspecto, levando em consideração a boa resistência a corrosão proporcionada pelo cromo, espera-se também que, o teor de cromo seja inversamente proporcional a taxa relativa de perda massa devido a corrosão erosão.

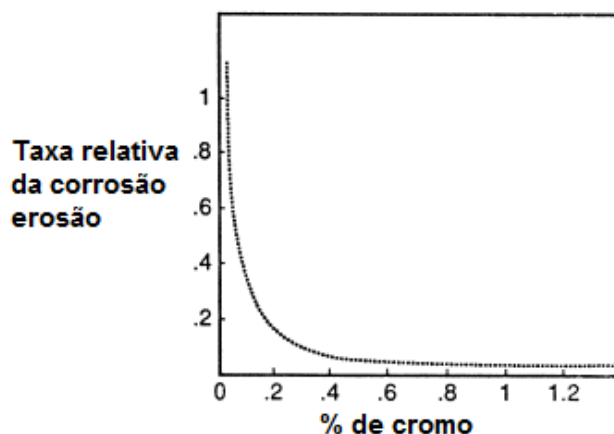


FIGURA 12 - EFEITO ILUSTRATIVO DO TEOR DE CROMO NA TAXA DE CORROSÃO EROSÃO.

Fonte: Poulson, nossa tradução.

Vale ressaltar que a seleção de uma liga resistente à corrosão erosão não deve jamais ser escolhida apenas analisando o material, pois seu desempenho real depende de vários outros fatores que agem em conjunto. Veremos a seguir que, uma determinada liga “A” tem um desempenho superior a uma liga “B” em uma temperatura e velocidade, porém quando se altera a temperatura e velocidade o uso da liga “B” se torna mais vantajoso. Outro caso que deve-se ser mencionado é que, para velocidade de escoamento relativamente alta ou onde o dano mecânico é predominante o gráfico da figura 12 não deve ser levado em consideração¹⁰. Desta forma reafirmamos o motivo pelo qual muitos autores consideram o estudo da corrosão erosão desafiador.

O parâmetros químicos mais importantes são pH, quantidade de oxigênio e temperatura¹⁰. Na figuras 13a, 13b e 13c, podemos observar como cada um destes parâmetros afetam a taxa de corrosão erosão.

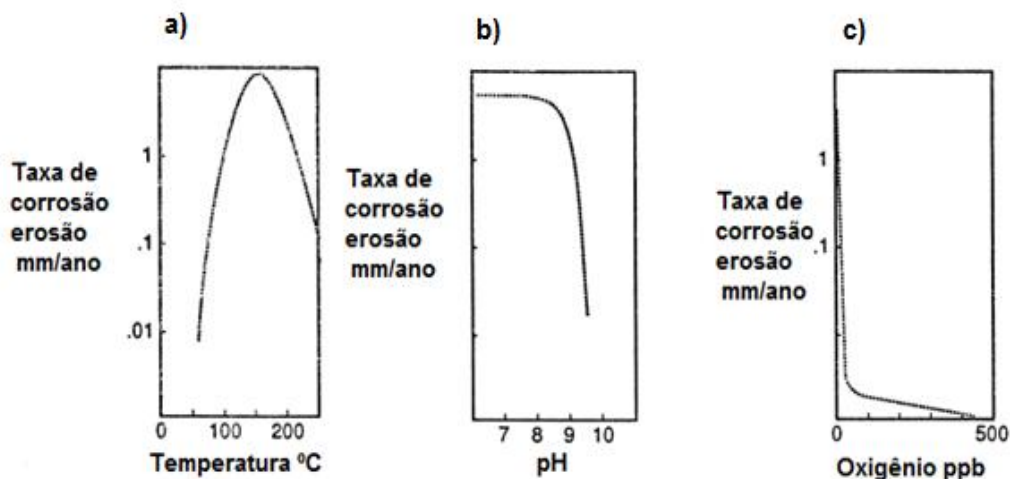


FIGURA 13 – a) EFEITO DA TEMPERATURA NA TAXA DE CORROSÃO EROSÃO, b) PH E c) QUANTIDADE DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO.

Fonte: Poulson, nossa tradução.

As mesmas observações que foram feitas em relação ao gráfico da figura 12 são também aplicadas nos gráficos da figura 13. Ou seja, não há como prever a taxa de corrosão erosão observado parâmetros isoladamente. Porém, a explicação da cada um dos parâmetros individualmente facilita a compreensão dos fenômenos interagindo entre si.

A explicação da ação de cada um dos fenômenos ilustrados na figura 13 (a,b e c) estão listadas a baixo.

Efeitos do pH. Para ligas ferrosas, em $\text{pH} < 4$ o aumento da corrosão deve-se á possibilidade de redução do H^+ , sendo assim a difusão do O_2 não é fator fundamental. Em pH entre 4 e 10 verifica-se que a corrosão independe do pH e sim da rapidez que o oxigênio difunde para a superfície metálica. E por fim em $\text{pH} > 10$ a taxa de corrosão diminui pois o ferro se torna passivo⁴.

Efeitos do Oxigênio. O aumento da concentração de oxigênio, de início acelera a corrosão do ferro, pois o oxigênio consome os elétrons gerados pela oxidação do metal, de acordo com a reação⁴:



Entretanto, atinge-se uma concentração crítica na qual a velocidade de corrosão decresce. Este comportamento é devido a formação de um filme de óxido que protege o metal da corrosão⁴.

Efeito da temperatura. A temperatura aumenta a taxa de reação química, porém o acréscimo da temperatura também diminui a quantidade de oxigênio dissolvido¹¹. Portanto torna-se difícil estimar o comportamento da corrosão de um material levando em consideração apenas a variação de temperatura.

Apesar de difícil, o comportamento das ligas seguem um padrão de perda de massa, a taxa de perda de massa aumenta com o incremento de temperatura até atingir um valor crítico e, em seguida diminui¹². Esta curva de perda de massa em função de temperatura é deslocada para frente ou para trás em função da resistência a corrosão de cada.

O efeito da temperatura na corrosão erosão fez com que se distinguísse 3 regimes distintos as quais se coincide com os regimes já citados no espectro de corrosão erosão. A única diferença é que neste caso não se faz distinção de corrosão erosão com erosão corrosão. Tais regimes podem se visto na figura 14, já o deslocamento destes regimes com ligas de diferentes resistência a corrosão, na figura 15.

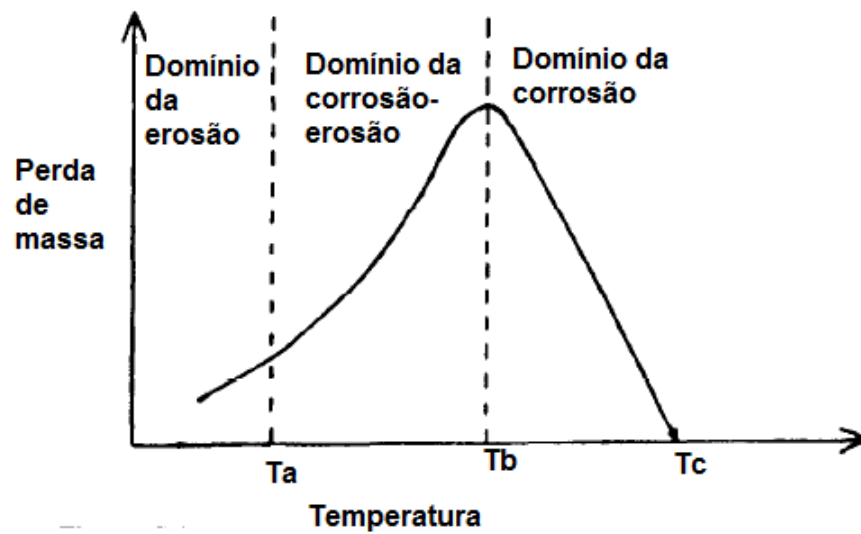


FIGURA 14 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA TRANSIÇÃO DOS REGIMES DE CORROSÃO EROSÃO COM A TEMPERATURA.

Fonte: (Stack, Chacon-Nava, & Stott, 1994), nossa tradução.

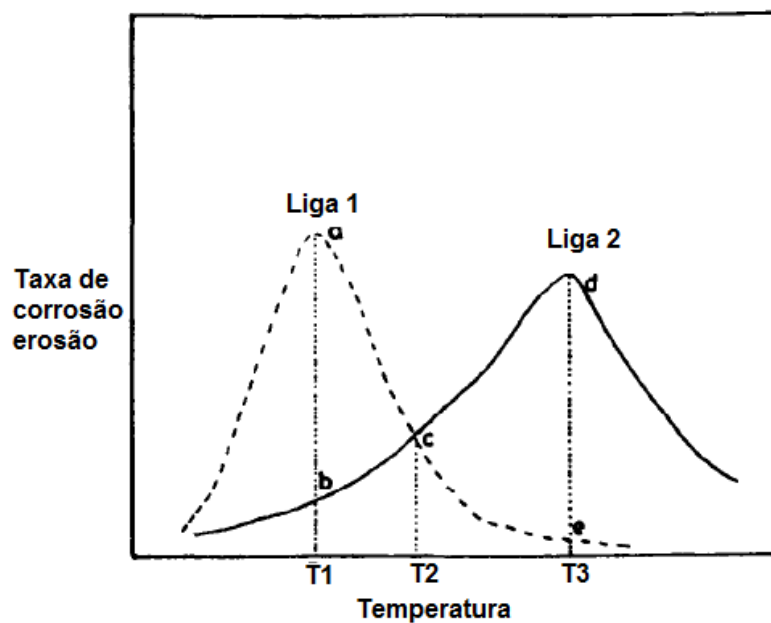


FIGURA 15 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA TAXA DE CORROSÃO EROSÃO COM A RESISTÊNCIA A CORROSÃO DA LIGA (TAXA DA LIGA 1 > LIGA 2) .

Fonte: (Stack, Chacon-Nava, & Stott, 1994), nossa tradução.

Os pontos “a” e “d” são onde ocorre a transição de regimes corrosão erosão para corrosão pura. A temperatura crítica ocorre onde a espessura do filme protetor é espessa e coesa suficiente para resistir aos “eventos” da erosão¹².

Por fim podemos concluir que a temperatura influencia significativamente na taxa de corrosão erosão, juntamente com outras variáveis como resistência a corrosão da liga e velocidade. Abaixo, na figura 16 temos um exemplo da variação da taxa de corrosão erosão com a temperatura pra diversas velocidades diferentes.

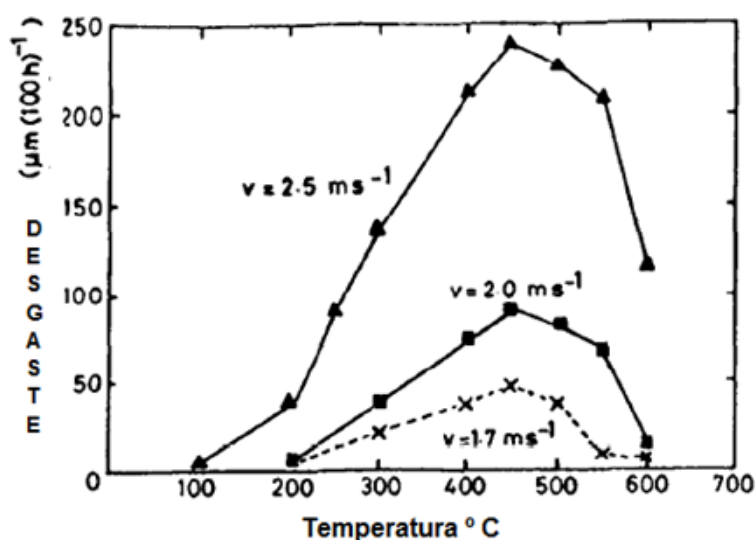


FIGURA 16 - VARIAÇÃO DO DESGASTE COM A TEMPERATURA DA LIGA AISI 347 PARA DIFERENTES VELOCIDADES, CORROSÃO EROSÃO EM UM LEITO FLUIDIZADO (EROSIVO ALUMINA 180 MICROMETRO).

Fonte: Ninham Hutchings e Little apud Stack, Chacon-Nava, & Stott, (1994), nossa tradução.

2.2.3.3. EFEITO DA VELOCIDADE

A velocidade é o fator isolado mais importante na taxa de corrosão, a mesma é a principal responsável no projeto de tubulações e sistema de controle de corrosão¹¹. A velocidade relativa de um meio ocasiona a corrosão erosão e, na maioria das vezes o efeito da velocidade tem forte influencia nos mecanismos de reação química^{7,11}. Outro fato importante é que: quando a corrosão é o

principal fator do controle da transferência de massa, a velocidade de escoamento se torna fator determinante para o seu controle¹¹.

O estudo do comportamento da taxa de corrosão erosão com a variação da velocidade está intrinsicamente relacionadas com os efeitos gerados pelo fluxo, pois o regime do fluxo (Re), tensão de cisalhamento (τ_w), coeficiente de transferência de massa (k_d) entre outros, estão todos relacionados diretamente com a velocidade de escoamento. Os efeitos do fluxo serão mais detalhados em uma seção própria. A princípio, nesta seção, iremos citar apenas o comportamento típico de ligas mediante a variação de velocidade.

Em termos gerais o aumento da velocidade aumenta a taxa de corrosão porém, o aumento de velocidade pode ser benéfico quando o escoamento é a “fonte” de oxigênio para formação do filme passivador¹¹, ou seja, o fornecimento de oxigênio oriundo do escoamento garante a formação do filme protetor, em muitos casos nota-se que há uma corrosão localizada quando a velocidade do fluido é igual a zero, e quando há uma velocidade de escoamento a corrosão aumenta gradativamente até um determinado momento, e logo em seguida, após uma velocidade específica, a taxa de corrosão começa a diminuir, este efeito deve-se a formação de um filme protetor consistente. A velocidade onde começa a decair a taxa de corrosão é denominado *velocidade crítica* V_c . A tabela 3.0 mostra o comportamento da taxa de corrosão de alguns materiais em diferentes velocidades, em água do mar. Em alguns casos pode-se notar que a taxa de corrosão diminui com o aumento da velocidade¹⁸.

TABELA 3 - EFEITO DA VELOCIDADE NA CORROSÃO EM METAIS EM ÁGUA DO MAR

LIGA	Pit mais profundo, mm	Média da taxa de corrosão, mm/ano		
		Escoamento em água do mar		
		Água parada	8,2 m/s	35-42 m/s
Aço carbono	2,0	0,075	---	4,5
Ferro fundido cinzento	4,9	0,55	4,4	13,2

Gunmetal almirantado	0,25	0,027	0,9	1,07
Ni Al Bronze	1,12	0,055	0,22	0,97
70/30 Cu Ni + Fe	0,25	<0,02	0,12	1,47
Aço inoxidável 316	1,8	0,02	< 0,02	< 0,01
Aço carbono com 6 % Mo	X	0,01	< 0,02	< 0,01
Ni-Cu liga 40	1,3	0,02	< 0,01	0,01

Fonte: Roberge (1999), nossa tradução, adaptado pelo autor.

Na figura 17 podemos observar a presença da velocidade crítica entre os regimes laminar e turbulento, podemos notar também que a taxa de corrosão erosão depende da “competição” a formação e manutenção do filme protetor com o ataque sobre ele, seja este químico ou mecânico. A região de maior desgaste situa-se onde o efeito do fluxo é mais intenso possível e não capaz de proteger totalmente o substrato. Pode-se observar na figura 17 a indicação de uma velocidade crítica V_c e dois regimes distintos,

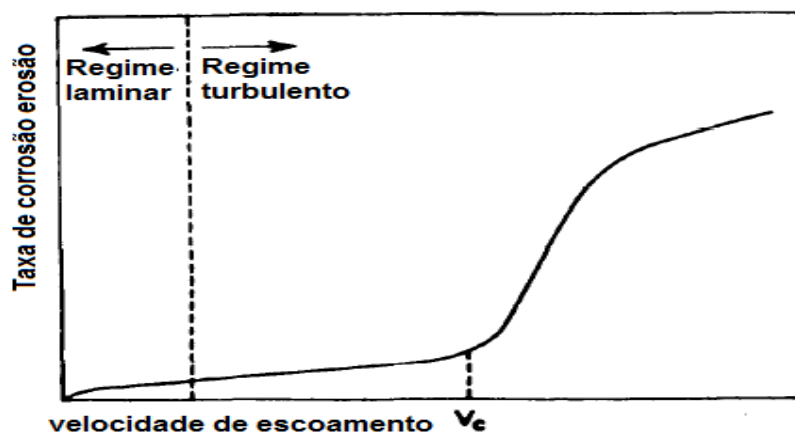


FIGURA 17 - VARIAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO COM A VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DO FLUXO, INDICAÇÃO DA VELOCIDADE CRÍTICA ALÉM DOS REGIMES LAMINAR-TURBULENTO.

Fonte: Stack, Chacon-Nava, & Stott, (1994), nossa tradução.

Assim como há presença de diferentes regimes para diferentes valores de temperatura, há também diferentes regimes para diferentes velocidades¹², podemos observar os diferentes regimes na figura 18.

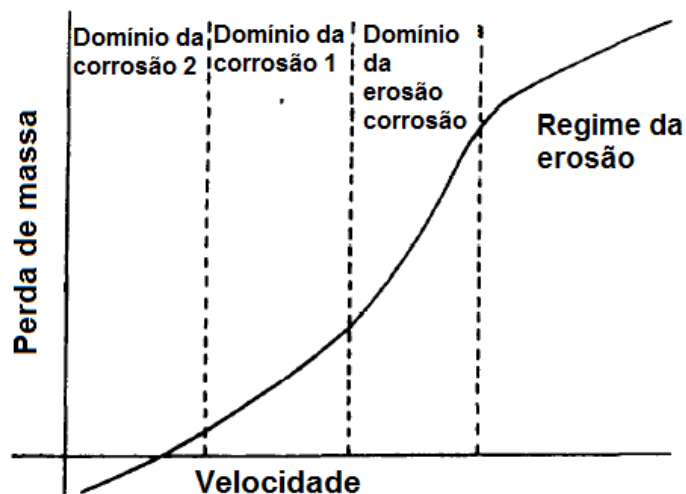


FIGURA 18 - MUDANÇA DE REGIME DA CORROSÃO EROSÃO DEVIDO A VARIAÇÃO DA VELOCIDADE.

Fonte: Stack, Chacon-Nava, & Stott, (1994), nossa tradução.

2.2.3.4 OUTROS FATORES

Alguns outros fatores são importantes para o estudo da corrosão erosão, alguns fatores estão de natureza química e outras de natureza mecânica. Os íons cloretos (Cl^-) e quantidade de sais dissolvidos são exemplos de fatores de natureza química. Já para exemplificar alguns dos fatores físicos podemos citar tamanho, velocidade, natureza e forma das partículas, além de seu ângulo de incidência.

No caso dos parâmetros mecânicos (partículas), há uma relação bem estabelecida entre a erosão e a velocidade da partícula.

$$E = kv^n f(\theta) \quad (8)$$

Onde E é a taxa de erosão, $f(\theta)$ é uma função do ângulo de incidência, v é a velocidade da partícula, k e n são constantes que variam de acordo com outros parâmetros.

2.2.4 EFEITOS DO FLUXO

O fluxo é sem dúvidas um dos parâmetros mais importantes na corrosão acelerada pelo fluxo ou *Flow Accelerated Corrosion* (FAC). Existem diversos mecanismos que ocasionam a FAC, sendo o regime do escoamento um dos mais importantes. O escoamento pode ser turbulento ou laminar, sendo o escoamento turbulento geralmente mais crítico nos casos da FAC. Vale ressaltar que o que define o regime do escoamento é o número de Reynolds. O número de Reynolds é definido como sendo a relação entre as forças inerciais e de atrito¹³.

$$Re = \frac{U \cdot L}{\nu} \quad (9)$$

Onde Re é o número de Reynolds, U velocidade do escoamento [m/s], L comprimento [m] característico e ν é a viscosidade cinemática [m²/s].

Para descrição completa dos efeitos de fluxo na corrosão, para um sistema, requer uma definição acurada das características de transferência de calor (térmica), transferência de massa (química) e transferência de momento (física). Sendo muitas às vezes a transferência de calor desprezível para análise da FAC^{1,14,15}.

A fim de conhecermos melhor os efeitos que ocorrem devido ao fluxo, devemos compreender alguns fenômenos que ocorrem na camada limite hidrodinâmica. A camada limite hidrodinâmica de um escoamento completamente desenvolvido turbulento é constituída por 3 regiões¹⁶: região logarítmica (logarithmic region) $30 < y^+ < 100$, camada amortecedora (buffer region) $5 < y^+ < 30$, região viscosa (viscous region) $y^+ < 5$. A variável y^+ é adimensional e definida como $y^+ = y_{vr} / \nu$, e ν representa o comprimento da viscosidade,

perpendicular na superfície. “[..]A camada de difusão (diffusion layer) é extremamente “fina” e fica em contato com a superfície cerca de 100 vezes menor que a camada viscosa. É na camada viscosa e na camada limite difusiva que o controle da corrosão e a formação do filme ocorrem. Todos os transportes de espécie entre o fluxo e a superfície metálica ocorrem nestas camadas, além das reações químicas”¹⁷. Na figura 19, podemos observar a estrutura geral da camada limite hidrodinâmica, mostrando o impulso de energia, e de transferência de massa (difusão), que ocorre no interior da camada limite e como as várias camadas dentro da camada limite interagem.

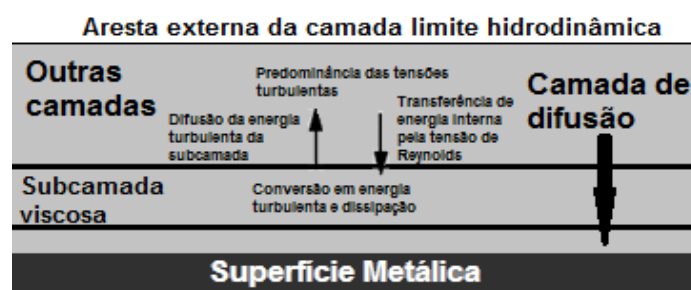


FIGURA 19 - ESTRUTURA GERAL DA CAMADA LIMITE HIDRODINÂMICA, MOSTRANDO A ENERGIA, MOMENTO E TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE VÁRIAS CAMADAS.

Fonte: Efird (2006), nossa tradução.

Já na figura 20 podemos observar as regiões da camada limite hidrodinâmica (logarítmica, amortecedora, viscosa e limite difusiva).

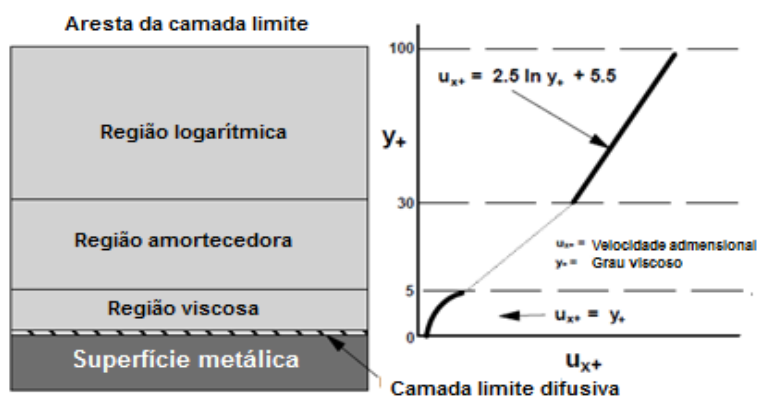


FIGURA 20 - ESTRUTURA DA CAMADA TURBULENTE COM UMA INTERPRETAÇÃO IDEALIZADA DA VELOCIDADE TURBULENTE NORMALIZADA COM A DISTÂNCIA DA SUPERFÍCIE, EXPRESSO COMO GRAU VISCOSO.

Fonte: Efird (2006), nossa tradução.

No caso do escoamento turbulento a interação da superfície sólida com a forte natureza do escoamento turbulento na região viscosa e na camada limite de difusão, neste caso a turbulência é a principal razão para a transferência de massa k_d e tensão de cisalhamento τ_w na parede em um escoamento turbulento¹⁶.

2.2.4.1. INTERELAÇÃO ENTRE TENSÃO DE CISALHAMENTO E COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A tensão de cisalhamento na superfície em contato com o fluxo é uma medida direta da perda de energia viscosa dentro da camada limite.

A tensão de cisalhamento pode também se interpretada como a perda de pressão isotérmica no fluxo¹⁶, há uma incrementação da tensão com o aumento do comprimento devido ao atrito entre o fluido e a superfície. Podemos definir a tensão de cisalhamento como o somatório entre as tensões viscosas e as tensões de Reynolds:

$$\tau = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right) - u_x u_y \quad (10)$$

Como na superfície as tensões de Reynolds ($u_x u_y$) tendem a zero, restando apenas as tensões viscosas. Desta forma a tensão de cisalhamento na parede(superfície) no ponto $y=0$, é definido como:

$$\tau_w = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (11)$$

Onde: τ_w é a tensão de cisalhamento, μ viscosidade absoluta (dinâmica) e $\frac{\partial U}{\partial y}$ variação da velocidade pela variação de espessura.

A densidade do fluxo de massa por espécie ($N_{j,y}$) é expresso pelo modelo de difusão de Nernst.

$$N_{j,y} = -D_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial y} \right)_y = -D_j \frac{C_{j,0} - C_{j,y}}{\delta_d} \quad (12)$$

Onde: $N_{j,y}$ = densidade de fluxo de massa por espécie j (mol/m²s);

$D_{j,0}$ = coeficiente de difusão por espécie j na solução (m²/s);

$D_{j,y}$ = coeficiente de difusão por espécie j no ponto “y” (m²/s);

C_j = concentração da espécie j (mol/l);

δ_d = espessura da camada limite de difusão (m).

O coeficiente de transferência de massa (k_d), é definido como a proporcionalidade entre a densidade de fluxo de massa ($N_{j,y}$) e o gradiente de concentração da solução, sendo assim, podemos apresenta-lo como:

$$k_d = \frac{N_{j,y}}{(C_{j0} - C_{jy})} \quad (13)$$

Substituindo a definição de densidade de fluxo da difusão de massa na equação 13, o coeficiente de transferência de massa pode ser expresso como:

$$K_d = \frac{D_j}{\delta_d} \quad (14)$$

Coeficiente de transferência de massa está fortemente ligado à tensão de cisalhamento da superfície do material. Desta forma, não há como separa-los seja matematicamente ou experimentalmente. Assim, mudanças nos parâmetros do escoamento que afeta um desses parâmetros, afetam também o outro. Esta relação entre esses dois parâmetros depende “em parte” da geometria¹⁶. O coeficiente de transferência de massa e a tensão de cisalhamento na parede é apresentado pela *analogia de Chilton Coulborn*:

$$K_d \approx \left(\frac{\tau_w}{\rho} \right)^{0,5} \quad (15)$$

A relação da equação 15 é mais precisamente definida como:

$$K_d = 17,24 \left(\frac{\tau_w}{\rho} \right)^{0,5} Sc^{2/3} \quad (16)$$

para $Sc < 100$

Onde Sc é um número adimensional, denominado número de Schmidt, definido como a relação da viscosidade (μ), e o produto de densidade (ρ) e coeficiente de difusão D , em uma espécie j e ρ é a densidade [kg/m^3]¹³:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_j} \quad (17)$$

Além de Re e Sc , uma outra importante relação é o número de Sherwood S_h . Este número representa a relação entre o transporte de massa efetivo pelo transporte de massa por difusão molecular.

$$S_h = \frac{k \cdot L}{D} \quad (18)$$

Onde L é o comprimento característico [m] da geometria em questão.

2.3 PRINCIPAIS TESTES PARA ESTUDO DA CORROSÃO EROSÃO

O grande problema do efeito do fluxo é que a corrosão devido ao escoamento pode ser muitas vezes localizada chamada de corrosão localizada induzida pelo fluxo ou *Flow Induced Localized Corrosion* (FILC), ao invés de uniforme³. Desta forma faz-se necessário a realização de testes de corrosão erosão a fim de conhecermos os parâmetros físicos e químicos do escoamento para assim prevenir os problemas inesperados com corrosão erosão.

Um grande número de instalações estão disponíveis para testes de resistências a corrosão sobre escoamento e eficiência de inibidores. Entretanto, para atingirmos resultados satisfatórios precisamos conhecer as principais características e limitações de cada teste.

Para seleccionar o método mais adequado devemos saber o tipo de informação requisitada e o tempo para obtê-la. Primeiramente precisamos conhecer o regime do escoamento: laminar ou turbulento. Em seguida a tensão de cisalhamento, precisamos saber se trata de uma tensão baixa, alta ou muito alta. Além disto, é importante saber se trata de um escoamento com uma fase, duas ou múltiplas, é também importante saber a direção do fluxo, vertical ou horizontal ou se o escoamento é plenamente desenvolvido ou com distúrbios entre outros parâmetros. O próximo passo é determinar “se” e “como” a intensidade do fluxo pode ser quantificado. Além disto temos que decidir qual método utilizaremos para determinar a taxa de corrosão, se utilizaremos cupons para analisar a perda de massa ou se utilizaremos alguma técnica eletroquímica. Para seleccionar o método para analisar a taxa de corrosão deve ser levado em consideração alguns fatores importantes, como por exemplo: custo, disponibilidade no laboratório, adaptação no aparato experimental, tamanho e forma da amostra.

Os principais aparelhos para análise da corrosão sobre condições de escoamento, são¹⁰:

- Eletrodos rotatórios;
- Tubos e canais; e
- Jato impingimento.

2.3.1. JATO IMPIGIMENTO (JET IMPINGEMENT)

O jato impigimento é um método muito utilizado para estudo da FILC para avaliar os efeitos da corrosão e da corrosão erosão. As expressões características do fluxo do jato impgmento foram detalhadamente desenvolvidas para cada região, especialmente na região de estagnação^{16 e 17}.

Na região uniforme e acessível, o coeficiente de transferência de massa é diretamente proporcional ao número de Reynolds e inversamente a relação H/d

(H é a distância entre a superfície do material e o bico do jato [m] e d o diâmetro de entrada do bico [m]). Expressões matemáticas similares descrevem a transferência de massa nas regiões laminares e turbulentas, cada região tem diferentes constantes. Na região laminar ($Re < 2000$; $0,1 < x/d < 0,5$) a equação de transporte de massa é definida a seguir^{16 e 17}.

$$Sh = 1,51 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \cdot \left(\frac{H}{d}\right)^{-0,054} \quad (19)$$

Na região turbulenta ($4000 < Re < 16000$; $0,1 < x/d < 1$);

$$Sh = 1,12 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \cdot \left(\frac{H}{d}\right)^{-0,054} \quad (20)$$

A distância entre a superfície e o bico deve preencher as condições hidrodinâmicas do regime de fluxo a ser investigado. Na superfície contra o bico 3 regiões hidrodinâmicas podem ser diferenciadas (figura 13): (i) região de estagnação (região A), (ii) região com elementos turbulentos de alta intensidade (região B), (iii) região do jato na parede (região C). Para a região B a tensão de cisalhamento pode ser calculada conforme a equação abaixo^{42,43}.

$$\tau_w = 0,0447 \cdot \rho \cdot U_0^2 \cdot Re^{-0,182} \left(\frac{x}{2}\right)^{-2} \quad (21)$$

Com τ_w sendo tensão de cisalhamento [Pa], ρ densidade do fluido [Kg/m^3], d diâmetro interno do bico do tubo [m], U_0 velocidade do fluido frente ao bico [m/s], x distância radial da linha de dentro do bico [m], $Re \rightarrow$ número de Reynolds baseado na dimensão do bico ($Re = \frac{U_0 \cdot d}{\nu}$), $\nu \rightarrow$ viscosidade cinemática [m^2/s].

A grande maioria das geometrias das células são para aplicações a altas pressões e temperaturas, para análise de inibidores na indústria de óleo e gás.

A figura 21 mostra as 3 regiões características do jato impingimento bem como a camada limite hidrodinâmica.

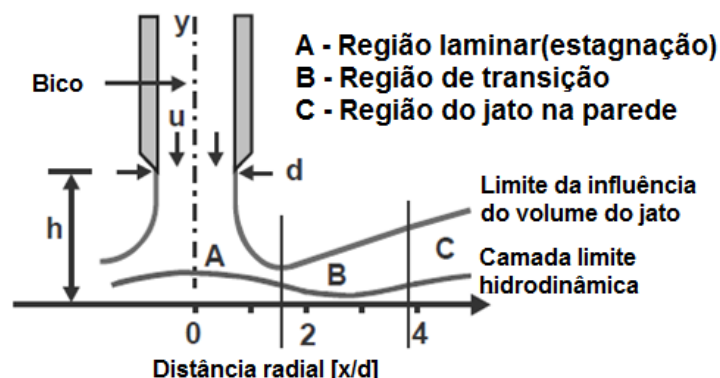


FIGURA 21 - REGIÕES HIDRODINÂMICAS CARACTERÍSTICAS DO JATO IMPINGIMENTO.

Fonte: Dawson & Shih apud Schmitt & Bakkalli, (2006), nossa tradução.

Dois tipos de investigações são geralmente usadas com mais frequência no jato impingimento. A primeira visa avaliar o efeito dos mecanismos com aditivos no escoamento, como por exemplo, redução de propriedades devido ao arrasto de aditivos. O outro tem o objetivo de quantificar a eficiência de aditivos na redução da taxa de corrosão e prevenção de FILC^{16 e 17}.

Testes de eficiência de inibidores de corrosão com jato impingimento pode ser realizado quanto em teste de corrosão com cupom quanto em testes eletroquímicos.

2.3.2. ESCOAMENTO EM CANAIS (LOOPING)

Os experimentos em tubos e canais são os métodos mais eficientes entre os métodos citados, esta característica deve-se ao fato que em experimentos com tubos há uma reprodução bem próxima ao caso real³. Os experimentos com tubos ocorrem geralmente em circuitos fechados com o intuito de reduzir os custos deste procedimento de investigação da corrosão. Portanto, esse método é geralmente utilizado em casos, onde já foi feito um estudo preliminar com outros métodos (menos confiáveis) anteriormente. Ou seja, tal método é usado como etapa final de teste.

Um dos maiores problemas com o loop é a retirada do ar e de outros contaminantes como inibidores, pois a limpeza dos tubos é relativamente difícil.

A tensão de cisalhamento na parede continua a ser um dado relevante para obtenção de dados da taxa de corrosão erosão, toda via para conhecermos a tensão de cisalhamento em uma tubulação precisamos conhecer: queda de pressão (ΔP), comprimento (ΔL) e diâmetro (d). Com estes dados calculamos a tensão de cisalhamento, segundo a equação abaixo Boiko et al (apud Schmitt & Bakkalli, 2006).

$$\tau_w = \left(\frac{\Delta P}{\Delta L} \right) \cdot \left(\frac{d}{4} \right) \quad (22)$$

A tensão de cisalhamento pode também ser determinada eletroquimicamente através da equação de Levich.

$$\tau_w = k \cdot j_d^3 \quad (23)$$

Com k igual:

$$k = \frac{\mu}{0,81 \cdot z^3 \cdot c_0 \cdot L^2 \cdot b^3 \cdot D^2} \quad (24)$$

Onde L e b são medidas do comprimento e da largura respectivamente[m], c_0 é concentração da espécie ativa do eletrodo [mol/L], μ viscosidade hidrodinâmica [Pa/s], D coeficiente de difusão [m^2/s], z número de elétrons transferido e j_d densidade de corrente de difusão [A/m^2].

2.3.3. ELETRODOS ROTATÓRIOS

Os métodos rotatórios são utilizados a mais de 100 anos para estudo do controle quantitativo da convecção em solução. A teoria hidrodinâmica foi desenvolvida por Levich, porém ela é válida somente para os discos rotatórios. Apesar disto, o uso de várias outras geometrias são muito comum para estudo dos fatores hidrodinâmicos na corrosão erosão^{1,14 e 15}.

Os eletrodos rotatórios mais comuns são: o disco rotatório (EDC), cilindro rotatório (ECR) e gaiola rotatória (EGR)³. Porém como podemos observar na figura 22 existem muitas outras formas menos comuns.

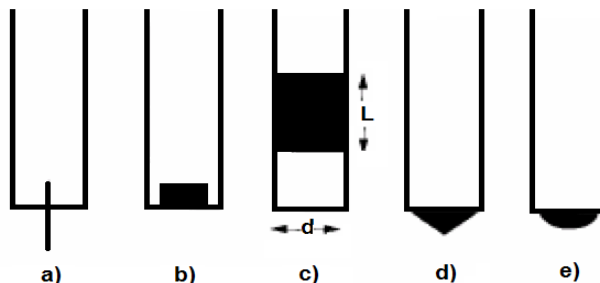


FIGURA 22 - ELETRODOS ROTATÓRIOS MAIS COMUNS: a) ARAME, b) DISCO, c) CILINDRO, d) CÔNICO E e) EMISFÉRICO.

Fonte: Gabe apud Gomes (2005)

Além destes, existem alguns outros derivados destes como o caso do cilindro coaxial, disco em frente a uma placa e a gaiola rotatória a qual tem a grande vantagem de ensaiar vários cupons simultaneamente. A figura 23 apresenta a configuração típica da gaiola rotatória.

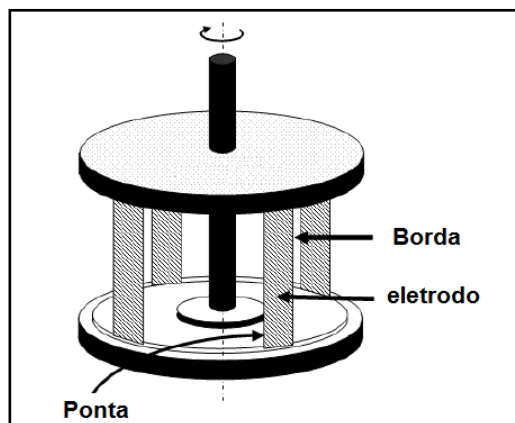


FIGURA 23 - CONFIGURAÇÃO TÍPICA DA GAIOLA ROTATÓRIA

Fonte: Schmitt Buckoff apud Schmitt & Bakkalli (2006), nossa tradução.

2.3.3.1 DISCO ROTATÓRIO

O disco rotatório é preferencialmente usado no estudo dos efeitos sobre condições de escoamento laminar, pois este regime se faz presente em discos rotatórios mesmo quando girados a altas velocidades angulares³. No estudo da corrosão os discos possuem diâmetros entre 10 e 50 mm (preferencialmente com 30 mm são usados). A taxa entre diâmetro e altura do disco deve exceder 30:1. Com tais discos, medidas de perda de massa podem ser medidas com boa precisão. Já discos com diâmetros menores não fornecem informações confiáveis a respeito da susceptibilidade a corrosão. O uso de discos muito pequenos são válidos somente para o estudo eletroquímico dos mecanismos de corrosão, nestes casos podem ser usados diâmetros inferiores a 1 mm.

O disco rotatório é predominantemente usado a fim de investigar o fenômeno do transporte de massa, segundo os estudos de Levich o transporte de massa w em um sistema controlado é proporcional à raiz quadrada da velocidade angular ω no disco rotatório, sendo assim:

$$w = K\sqrt{\omega} \quad (25)$$

Onde w é a taxa de transporte de massa, expressa em termos de $[g/m^2h]$. A velocidade angular ω do disco rotatório é expresso em termos de radianos por segundo. E a constante K está relacionada com o coeficiente de difusão $D[m^2/s]$. Onde o coeficiente de difusão é definido usando os seguintes parâmetros: concentração de espécime na solução $C_{bulk} [mol/l]$ e, viscosidade cinemática $\nu [m^2/s]$. Desta forma temos:

$$K = 0,6205 \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot C_{bulk} \quad (26)$$

A taxa de transporte de massa também pode ser estudado eletroquimicamente. No caso do controle de transporte de massa, a medida da densidade da corrente limite de difusão (the diffusion limited current density measured) no disco rotatório, é proporcional a raiz quadrada da velocidade angular ω , de acordo com Levich.

$$j_D = 0,6205 \cdot n \cdot F \cdot D^{0,66} \cdot \nu^{-0,167} \cdot \omega^{0,5} \cdot C_{bulk} \quad (27)$$

Onde n é o número de elétrons transferidos da reação no eletrodo, F é a constante de Faraday (96500C/mol), e os outros parâmetro serão definido adiante.

Um gráfico jD vs. ω ou w vs. ω deveria mostrar uma linha reta passando pela origem caso a reação no eletrodo em questão seja puramente controlada pela difusão. Caso a linha reta corte o eixo das ordenadas segundo a equação $w = a + k\omega$, há problemas experimentais (vibração no eixo, formação de vórtices, arrasto de bolhas de gás, etc) ou, há uma reação adicional no eletrodo em questão a qual não é limitada pela difusão. A figura 24 mostra um exemplo de uma curva de Levich, onde temos 5 curvas, uma para cada concentração variando a velocidade angular em cada concentração.

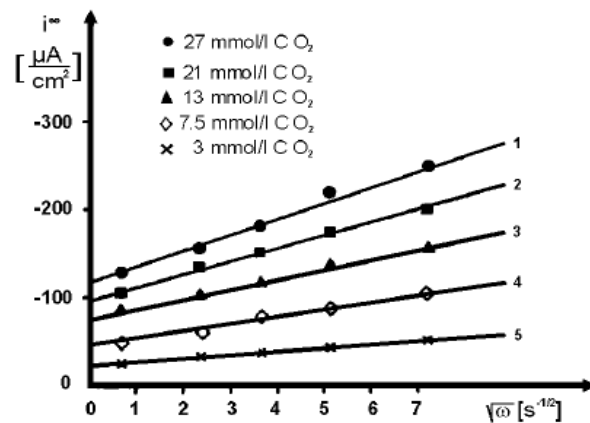


FIGURA 24- PLOTE DE LEVICH PARA A EVOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO DE $\text{CO}_2(0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4)$

Fonte: Schmitt & Rothmann apud Schmitt & Bakkalli (2006).

O número de Sherwood (Sh) para o disco rotatório é descrito por:

$$Sh = 0,625 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (28)$$

Segundo a lei de Fick, K pode ser expresso em termos eletroquímicos para as condições limite de difusão.

$$K = \frac{j_D}{n \cdot F \cdot C_{bulk}} \quad (29)$$

Inserindo a equação (29) com a definição de Sherwood, temos:

$$Sh = \frac{j_D \cdot L}{n \cdot F \cdot C_{bulk} \cdot D} \quad (30)$$

Combinando as equações (30) e (28), a densidade de corrente limite, pode ser expresso em termos adimensionais (Re e Sc) na equação (31).

$$j_D = 0,625 \cdot \frac{n \cdot F \cdot C_{bulk} \cdot D}{L} \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (31)$$

A equação 31 é válida somente para escoamento laminar, ou seja $Re < 2 \cdot 10^5$.

Já para conhecermos a tensão de cisalhamento, podemos utilizar a seguinte equação:

$$\tau_w = 6,302 \cdot v \cdot \rho \cdot \omega \cdot \sqrt{Re} \quad (32)$$

Experimentos no disco rotatório são geralmente simples no caso de experimentos de corrosão. E os cupons em forma de disco pode ser produzido a baixo custo. Equipamentos foram projetados a fim de poder operar com gás definido e evitar a entrada de gás em condições ambientais. No caso de alta pressão ou temperatura pode ser usado um autoclave com acionador magnético³. Em experimentos eletroquímicos as conexões elétricas ainda são o maior desafio, especialmente em sistemas pressurizados. Sendo assim, as melhores opções de contato são transdutores de mercúrio. Contatos de escovas, mesmo feitas com ouro ou prata, apresenta geralmente mais ruído. Em todos os casos tenta se evitar vibração no eixo especialmente em altas rotações³.

A maioria dos métodos rotatórios apresenta aparatos experimentais semelhantes, diferenciando apenas o eletrodo de trabalho, este toma a forma geométrica a qual se deseja estudar os efeitos hidrodinâmicos. A figura 25 mostra um esquema generalizado da disposição do aparato experimental para análise eletroquímica dos eletrodos rotatórios.

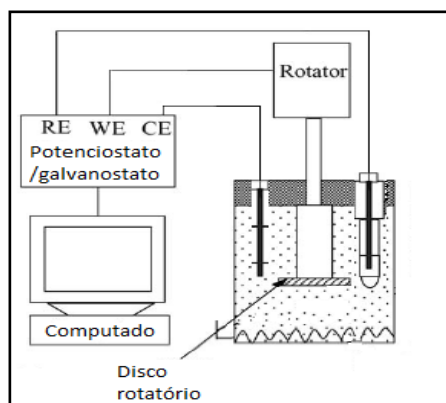


FIGURA 25 - APARATO EXPERIMENTAL PARA OS MÉTODOS ROTATÓRIOS

Fonte: Guo, Lu, & Luo, (2005), adaptado pelo autor.

2.3.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS

As principais características de cada um dos métodos citados estão tabelados em anexo, bem como suas principais vantagens e limitações.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Ensaio de polarização linear com diversas velocidades de rotação e diferentes tempos de imersão (determinação do *open circuit potencial* OCP) foram realizados a fim de analisar a influência do fluxo na corrosão erosão. Desta forma foram levantadas apenas

Os dados foram transmitidos para o equipamento *PGSTAT302N 30V/2000mA* que possui função de potenciostato/galvanostato e foram processados utilizando o software *nova 1.8*.

3.1 CONDIÇÕES DOS ENSAIOS

Os ensaios foram realizados no TRICORRMAT (UFES) nas seguintes condições:

CONDIÇÕES AMBIENTAIS:

- Pressão: 1 atm;
- Temperatura: aproximadamente 23 °C.

ELETRÓLITO:

- Água destilada.

ELETRODOS:

- Eletrodo de trabalho (*work electrode*-WE): eletrodo disco rotatório, (*rotating disc electrode*-RDE) de **platina**, com diâmetro de 3mm (figura 30.b);
- Eletrodo de referência (*reference electrode*-RE): prata/cloreto de prata (Ag/AgCl);
- Contra eletrodo (*counter electrode*-CE): platina.

(Vide fotos a seguir).

OUTROS ACESSÓRIOS:

- Rotor (conectado ao eletrodo rotatório);
- Controlador do rotor (conectado ao PGSTAT302N);
- Termômetro;
- Suporte universal.
- Garra de apoio;
- Conectores e cabos elétricos;
- Capilar de luggin;
- Recipiente para solução.

(Vide fotos a seguir).

VÁRIÁVEIS:

- Rotação: 0, 400, 800 e 1600 rpm;
- Tempo de imersão: 10, 20, 30 e 60 minutos;
- Taxa de varredura: 1 mV/s e 0,167 mV/s.

TABELA 4 - ORGANIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS					
VARIÁVEIS	VALORES				UNIDADE
TEMPO DE IMERSÃO	10	20	30	60	Minutos
ROTAÇÃO	0	400	800	1600	Rpm
TAXA DE VARREDURA	1	0,167			mV/s

Fonte: Próprio autor.

De acordo com a tabela 4 foram feitas variações em 3 variáveis distintas totalizando 16 experimentos com as configurações dispostas na tabela 5.0:

TABELA 5 - CONFIGURAÇÃO DOS EXPERIMENTOS							
Id	TI	ROT	TAXA	Id	TI	ROT	TAXA
*A	10	0	1	I	60	0	1
*B	10	400	1	J	60	400	1
*C	10	800	1	K	60	800	1
*D	10	1600	1	L	60	1600	1
E	30	0	1	*M	20	0	0,167
F	30	400	1	*N	20	400	0,167
G	30	800	1	*O	20	800	0,167
H	30	1600	1	*P	20	1600	0,167
Minutos		Rpm	mV/s	Minutos		Rpm	mV/s

Fonte: Próprio autor.

Em todos os experimentos o OCP foi determinado conforme a velocidade de rotação, com exceção dos experimentos de A á D, onde o OCP foi determinado para condição estática (0 rpm) e com esse valor começou-se a análise para 400, 800 e 1600 rpm.

Já nos experimentos de M á P foi utilizada uma diferença de potencial de 1,0 V a partir do OCP. Em todos outros utilizou se uma diferença de 0,5 V em relação ao OCP.

3.2 FOTOS

A figura 26 exibe uma visão geral de onde foram realizados os ensaios. O computador, o equipamento *PGSTAT302N 30V/2000mA*, o controlador do rotor acionador do eletrodo rotatório e os cabos de conexão estão presentes nesta foto.



FIGURA 26 - VISÃO GERAL DO LOCAL DOS EXPERIMENTOS.
 Fonte: Próprio autor.

A figura 27 mostra o rotor, o disco rotatório (WE), o termômetro, o contra eletrodo (CE), o eletrodo de referência (RE) e o capilar de luggin. O capilar de luggin é utilizado no ensaio onde a rotação é igual a 0 rpm.

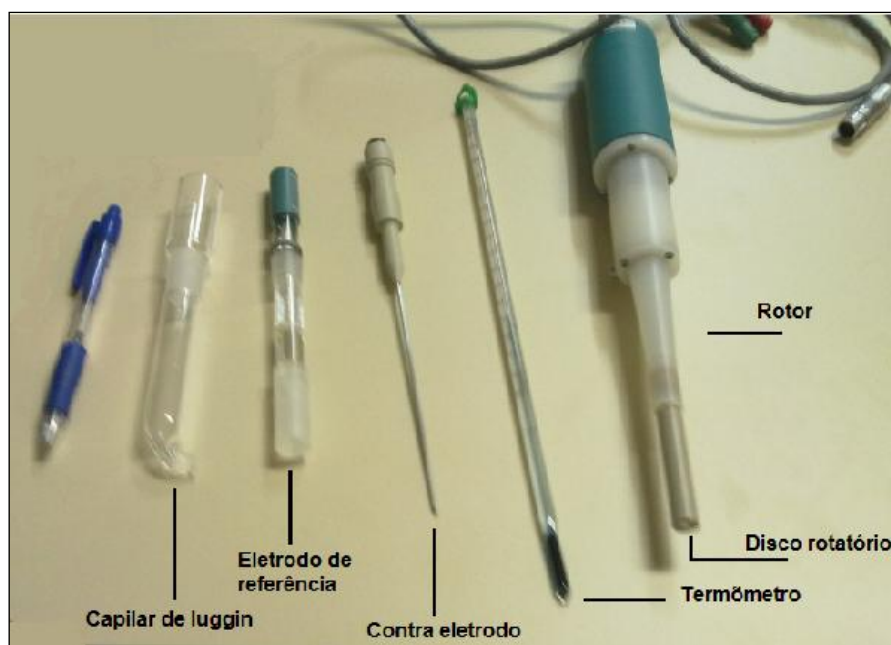


FIGURA 27 - PRINCIPAIS ELEMENTOS PARA DESENVOLVIMENTO DO ENSAIO(CAPILAR DE LUGGIN, ELETRODO DE REFERÊNCIA, CONTR ELETRODO, TERMÔMETRO, ROTOR, DISCO ROTATÓRIO).
 Fonte: Próprio autor.

A figura 28 mostra um esquema da montagem da célula juntamente á garra.

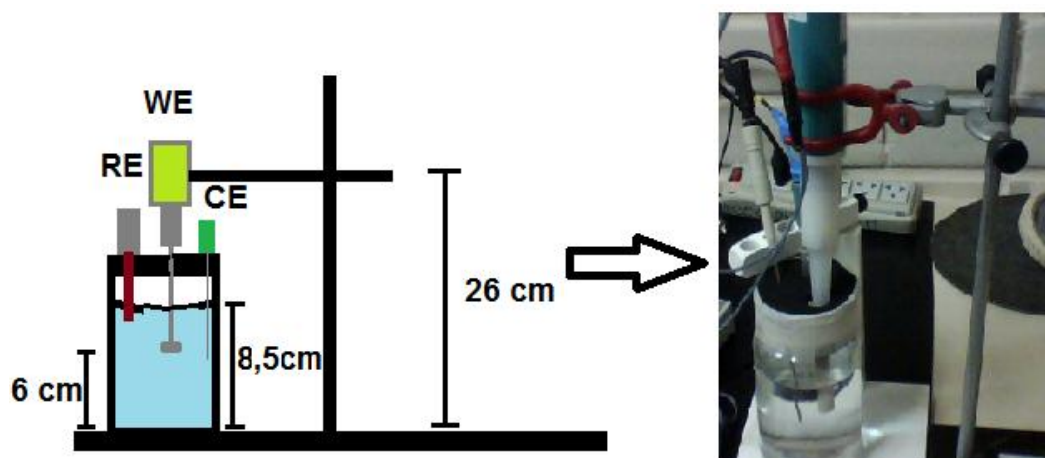


FIGURA 28- ESQUEMÁTICO DA MONTAGEM DO ROTOR COM A GARRA-FOTO.

FONTE: PRÓPRIO AUTOR.

Afigura 29 mostra a vista inclinada (a) e a vista frontal (b) da célula eletroquímica sem a garra.

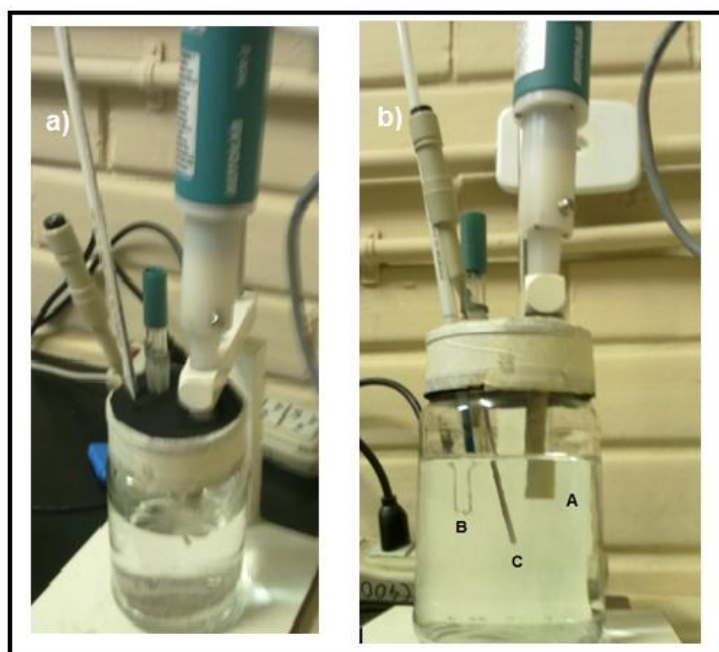
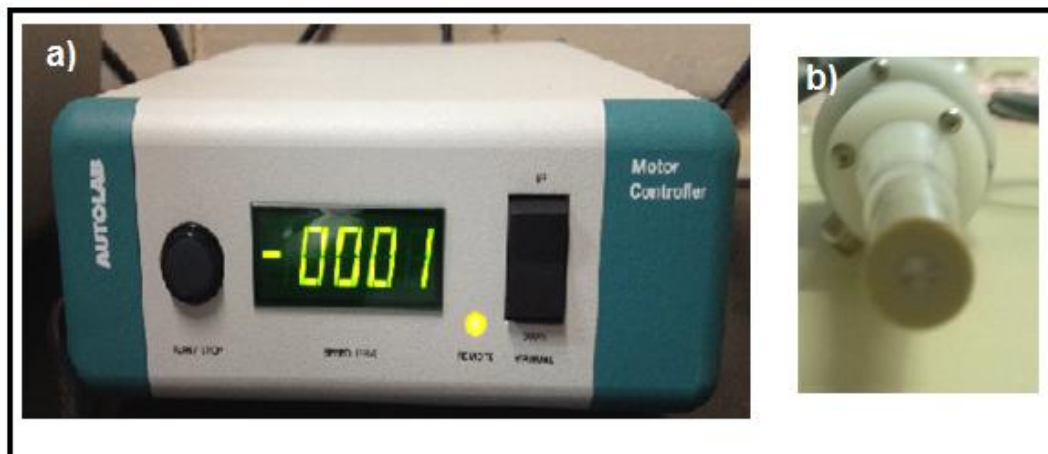


FIGURA 29 - CÉLULA ELETROQUÍMICA a) VISTA DIAGONAL E b) VISTA FRONTAL(A- WE,B-RE E C-CE).

Fonte: Próprio autor.

Na figura 30 podemos observar o controlador do eletrodo rotatório (a) e a vista frontal do disco rotatório de platina (a).



**FIGURA 30 - CONTROLADOR DO ELETRODO ROTATÓRIO(A), VISTA FRONTAL DO DISCO ROTATÓRIO(B).
Fonte: Próprio autor.**

3.3 TÉCNICA DE ANÁLISE

Para levantamento das curvas catódicas usou-se o método de polarização linear, onde se iniciou cada teste a partir do potencial de OCP de cada caso. O tempo para determinação do OCP e a taxa de varredura utilizada estão relatadas na tabela 5 para cada caso.

O OCP foi determinado coletando os valores da diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, o último valor medido entre o eletrodo de trabalho e referencial no decorrer de cada tempo de imersão, foi adotado como valor de OCP.

Em todos os casos, o ensaio iniciou-se a partir do OCP até um valor de 0,5 V menor que o potencial de circuito aberto, a uma taxa constante de acordo com a varredura adotada. Neste caso totalizou uma quantidade de 470 pontos aproximadamente para ensaios com decaimento de 0,5 V e varredura de 1mV/s e aproximadamente 940 pontos para decaimento de 1 V.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a aplicação da metodologia citada na seção 3.3, foram coletados os dados de correntes e tensão para cada ensaio além do OCP. Todos estes dados foram registrados em gráficos, afim de analisar os resultados apresentados com o previsto pela literatura.

Os gráficos abaixo apresentam as seguintes relações:

$E \times t$: Para análise do comportamento do tempo de imersão no potencial de corrosão;

$E \times i$: Para análise do comportamento da corrente limite de difusão (jd);

$E \times \log(i)$: Para análise da inclinação da reta de Tafel (β_c);

$jd \times \sqrt{\omega}$: Para análise do comportamento da densidade de corrente limite (jd) com a variação da velocidade angular (ω).

4.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE IMERSÃO PARA O OCP

Os valores do potencial medido do eletrodo de trabalho com o eletrodo de referência estão plotados no gráfico 1.

Este gráfico foi obtido registrando o valor do último potencial obtido antes da realização da curva de polarização catódica. Há de se notar que os valores obtidos em rotação são mais homogêneos. Este fato sugere que a movimentação do eletrólito interfere na medida do OCP (mesmo o eletrólito se tratando de água destilada).

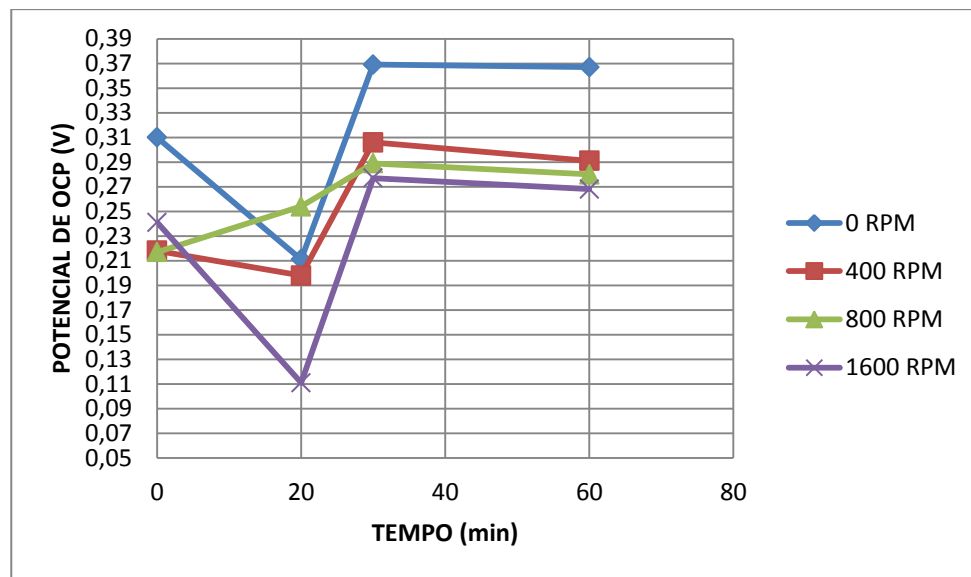


GRÁFICO 1 - EVOLUÇÃO DO OCP COM O TEMPO PARA DIVERSAS ROTAÇÕES.

Além disto, diferenças na medida do OCP são comuns devido a vários motivos (dissolução de película, formação de película variação da área anodicamente ativa)⁸. Este comportamento pode ser visto na figura 31.

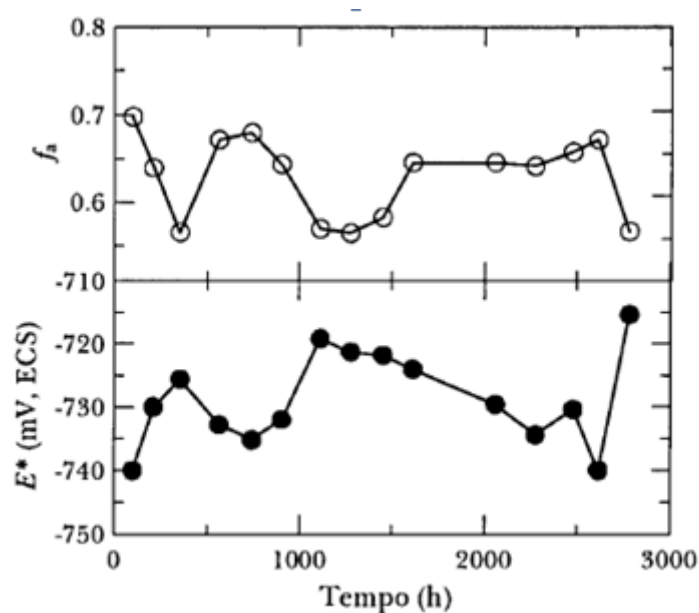


FIGURA 31 - VARIAÇÃO COM O TEMPO DO OCP E DA FRAÇÃO DE ÁREA ANODICAMENTE ATIVA (f_a) DE UM CORPO DE PROVA DE AÇO IMERSO EM SOLUÇÃO AERADA E ESTAGNADA DE 4% DE NaCl⁸.

Podemos citar que o tempo de imersão interfere nas curvas de polarização, pois se compararmos duas curvas de polarização sobre mesmas condições, sendo as duas curvas medidas a partir do OCP, a curva que tiver maior tempo de imersão será deslocada para esquerda em relação a que tiver o menor tempo de imersão. Porém, esta diferença pode não ser significativa devido a pequena diferença entre uma medida e outra (aproximadamente 2mV). Isto pode ser visto no gráfico 2, devido ao fato do menor valor de OCP em um tempo de imersão maior.

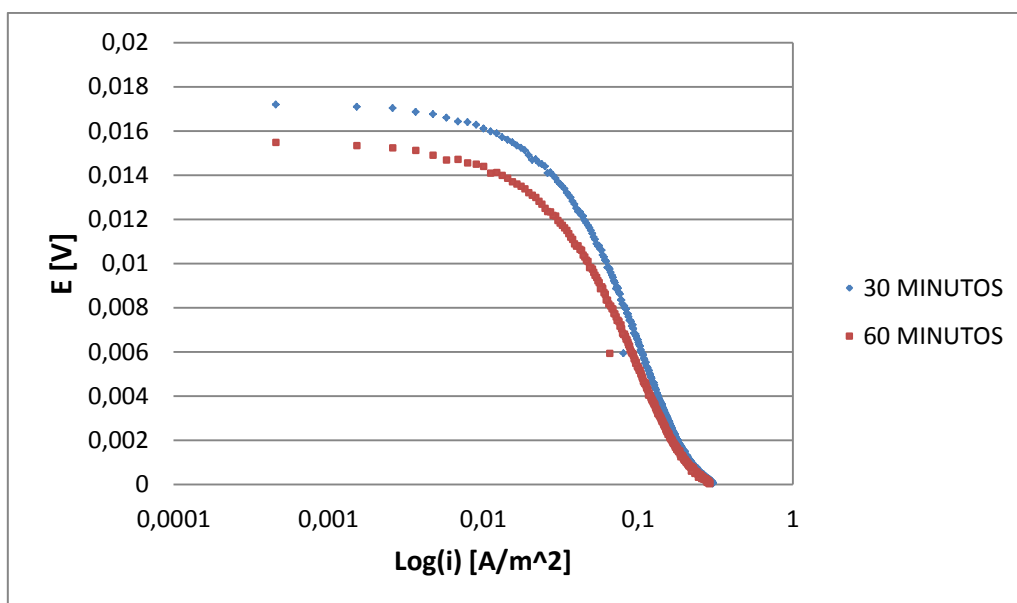


GRÁFICO 2 - CURVA DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO COM ROTAÇÃO DE 400 RPM.

Para todas as rotações o comportamento do gráfico 2 se repetiu.

Vale ressaltar que consideramos que durante todo tempo de ensaio não houve nenhum tipo de processo de formação de produtos de corrosão que poderiam formar filmes, uma vez que, o eletrodo de trabalho é de platina e o eletrólito é a água.

4.2 INFLUÊNCIA DO FLUXO

Para analisarmos o efeito do fluxo, primeiramente precisamos identificar qual o regime em questão, para isto utilizaremos a equação 9. Adequando a equação 9 para o disco rotatório obtemos a seguinte equação para estabelecermos o número de Reynolds:

$$Re = \frac{\omega \cdot r^2}{\nu} \quad (33)$$

Onde ω é a velocidade angular [rad/s], r raio do disco [m] e ν viscosidade cinemática [m²/s]. Após identificado o regime de escoamento em questão podemos calcular a tensão de cisalhamento τ_w através da equação 32.

Já para estimarmos o coeficiente de transferência de massa K_d , precisamos conhecer o valor do coeficiente de difusão do oxigênio em água (D) afim de obtermos os números de Schmidt (Sc) e Sherwood (Sh) através das equações 17 e 18 respectivamente, além da equação 28 que determina a equação do número de Sherwood para o disco rotatório.

Com os cálculos acima resolvidos, montamos a tabela 6 para exibir os valores encontrados. Tal tabela foi estabelecida considerando o comprimento característico igual ao raio do disco, viscosidade cinemática da água igual a $1,1 \times 10^{-6}$ [m²/s], densidade da água igual a 998 [Kg/m³], coeficiente de difusão igual a $1,97 \times 10^{-8}$ [m²/s]. Todos os valores foram adotados da temperatura de 20°C, o coeficiente de difusão foi retirado de (compost.css.cornell.edu) já os demais valores foram obtidos em (Fox, McDonald, & Pritchard, 2006).

TABELA 6 - VARIAÇÃO DO NÚMERO DE REYNOLDS, TENSÃO DE CISALHAMENTO, SCHMIDT, SHERWOOD E COEFICIENTE DE TRASFERÊNCIA DE MASSA COM A VARIAÇÃO DA ROTAÇÃO.							
VARIÁVEIS	ROTAÇÃO	ω	REYNOLDS	τ_w	Sc	Sh	Kd
VALORES	0	0	0,00	0,00	5,13	0	0
	400	41,8667	93,27	2,57	5,13	10,4079	0,00137
	800	83,7333	186,53	7,26	5,13	14,719	0,00193
	1600	167,467	373,07	20,55	5,13	20,8158	0,00273
UNIDADES	rpm	Rad/s		Pa			m/s

Há de se notar que os valores de τ_w são muito mais sensíveis a velocidade do que os valores de K_d .

No gráfico 3 podemos observar o comportamento destas 2 variáveis.

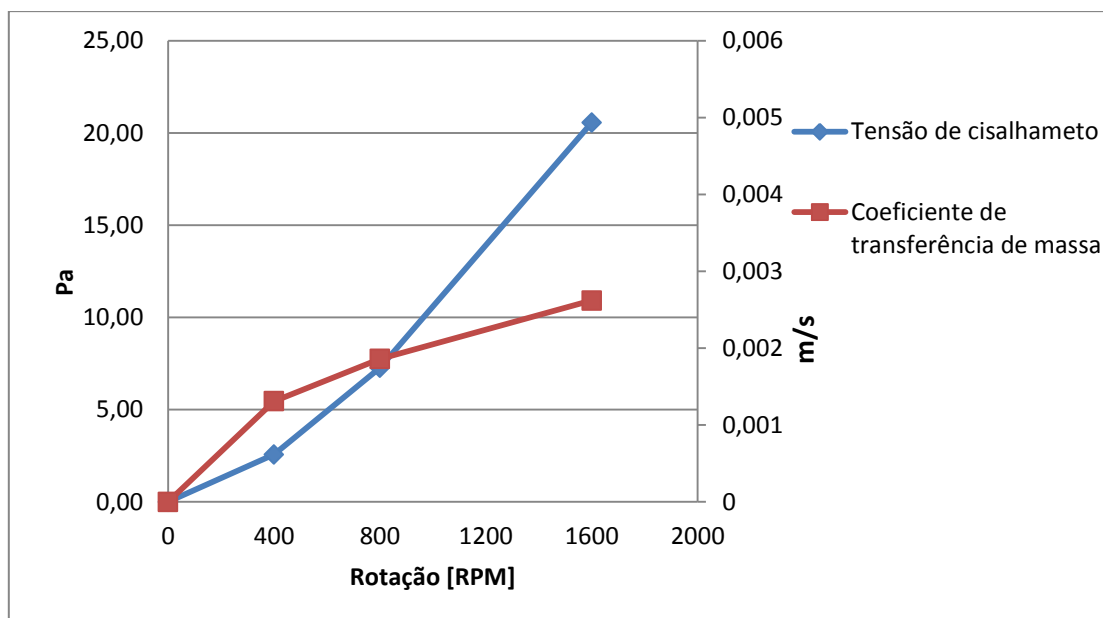


GRÁFICO 3 - VARIAÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO E DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DEVIDO A VARIAÇÃO DA ROTAÇÃO

Vale ressaltar que as equações utilizadas para determinação de K_d são válidas para o intervalo de $10^2 < Re < 10^5$.

Nos gráficos de 4 a 7 estão expostos os gráficos de polarização catódica para cada tempo de imersão, e diversas rotações. O gráfico 4 temos o comportamento da curva catódica para as velocidades de 0, 400, 800 e 1600 rpm em um tempo de imersão de 60 minutos e varredura de 10 mV/s.

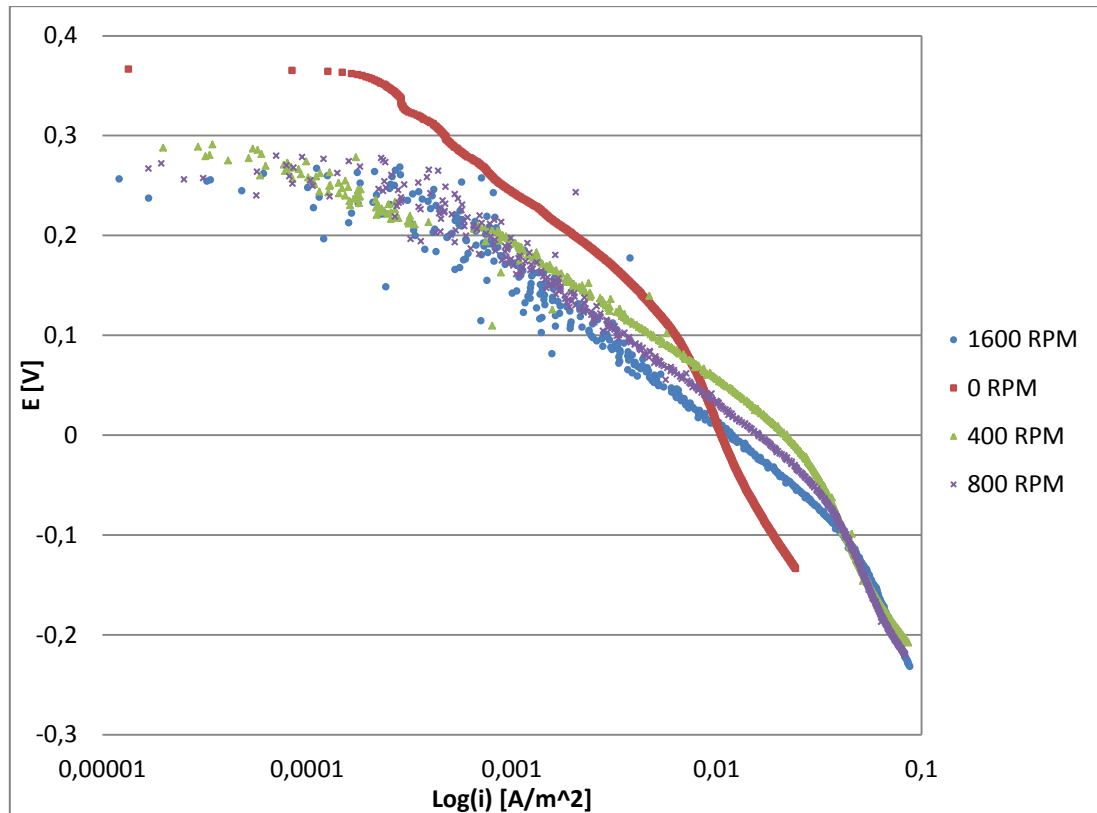


GRÁFICO 4 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIFERENTES VELOCIDADES COM TEMPO DE IMERSÃO DE 60 MINUTOS E 1 mV/s.

O gráfico 5 e 6 apresentam as mesmas configuração do gráfico 4, porém com tempo de imersão de 30 minutos.

No caso do gráfico 6 especificamente, foi determinado um único OCP, este valor foi obtido a velocidade de 0 rpm. Após determinação do OCP, foram levantadas curvas de polarização catódica para as demais velocidades, a partir de um único OCP. Nota-se facilmente neste caso que em alguns casos, o ensaio começa na região anódica, pois como já foi mostrado no gráfico 1, o OCP tende a assumir valores menores em condições dinâmicas.

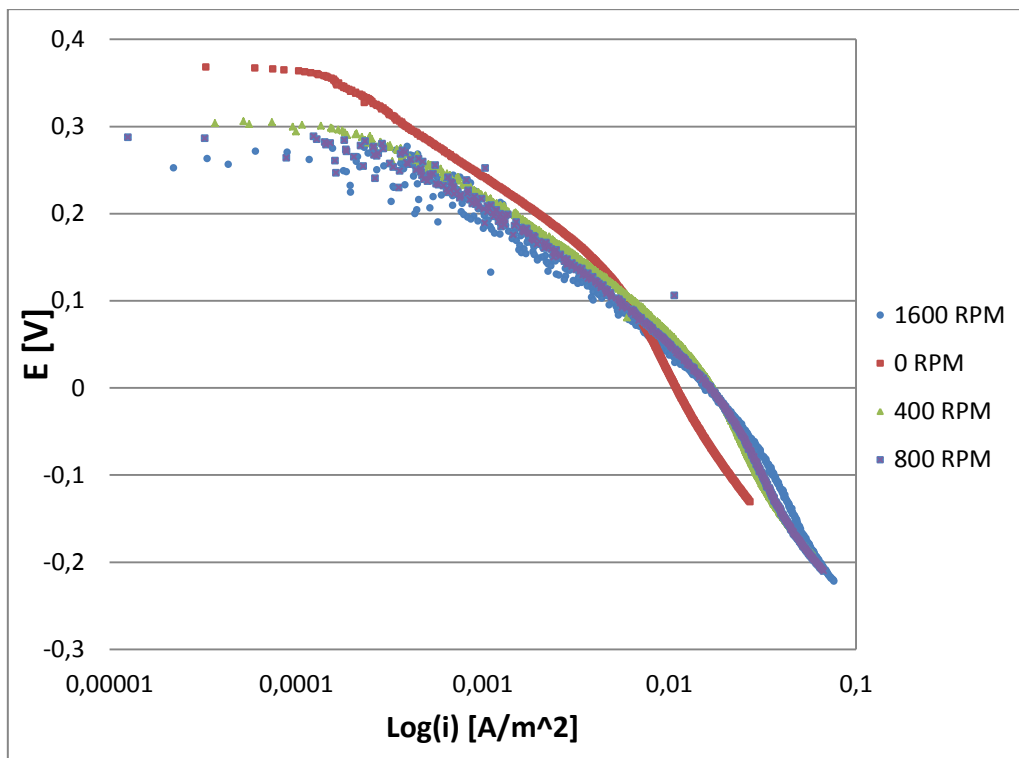


GRÁFICO 5 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIFERENTES VELOCIDADES COM TEMPO DE IMERSÃO DE 30 MINUTOS E 1 mV/s.

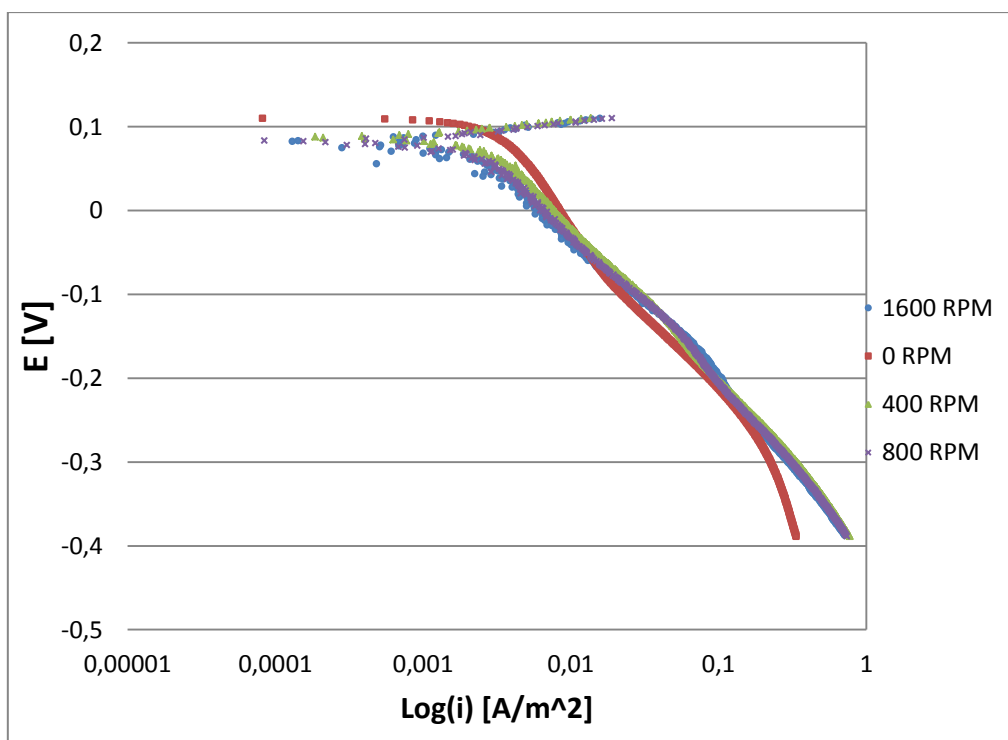


GRÁFICO 6 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIFERENTES VELOCIDADES, TEMPO DE IMERSÃO DE 30 MINUTOS (MESMO OCP)

Já no gráfico 7 podemos observar as curvas de polarização catódica para um tempo de imersão de 20 minutos , uma varredura de 0,167 mV/s e um range de 1 V.

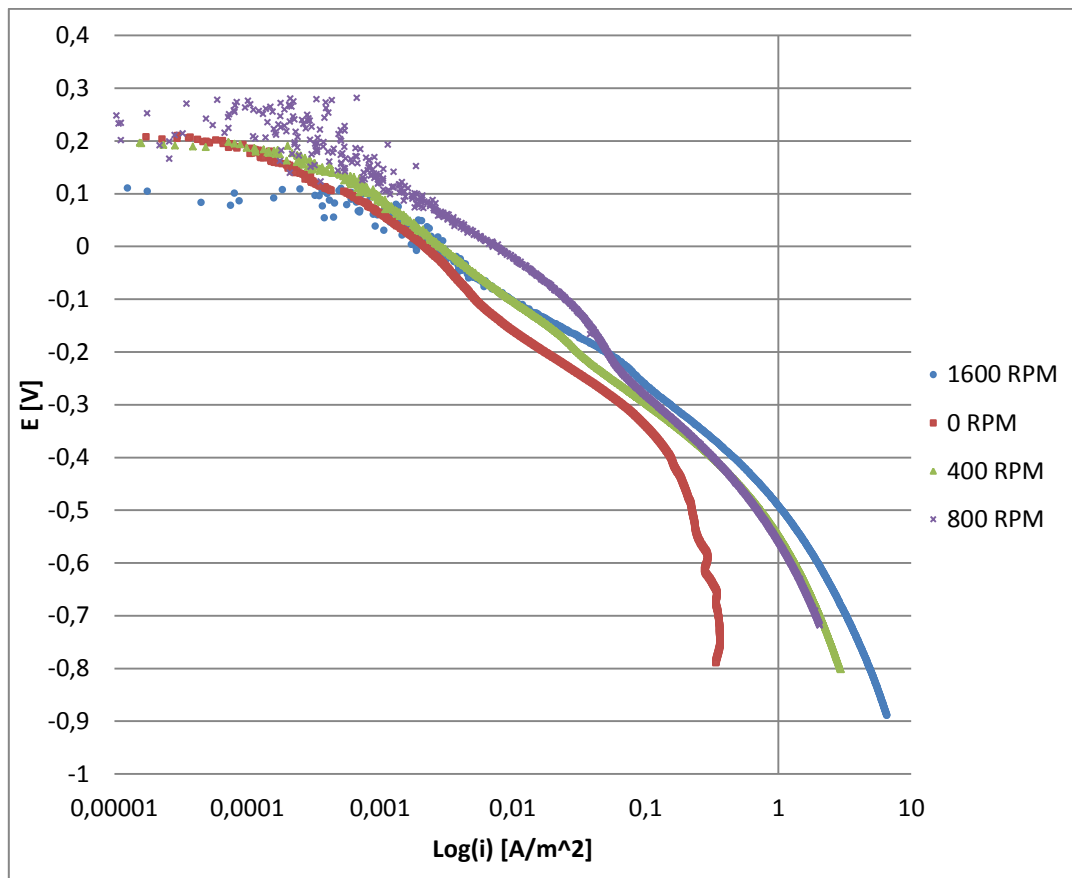


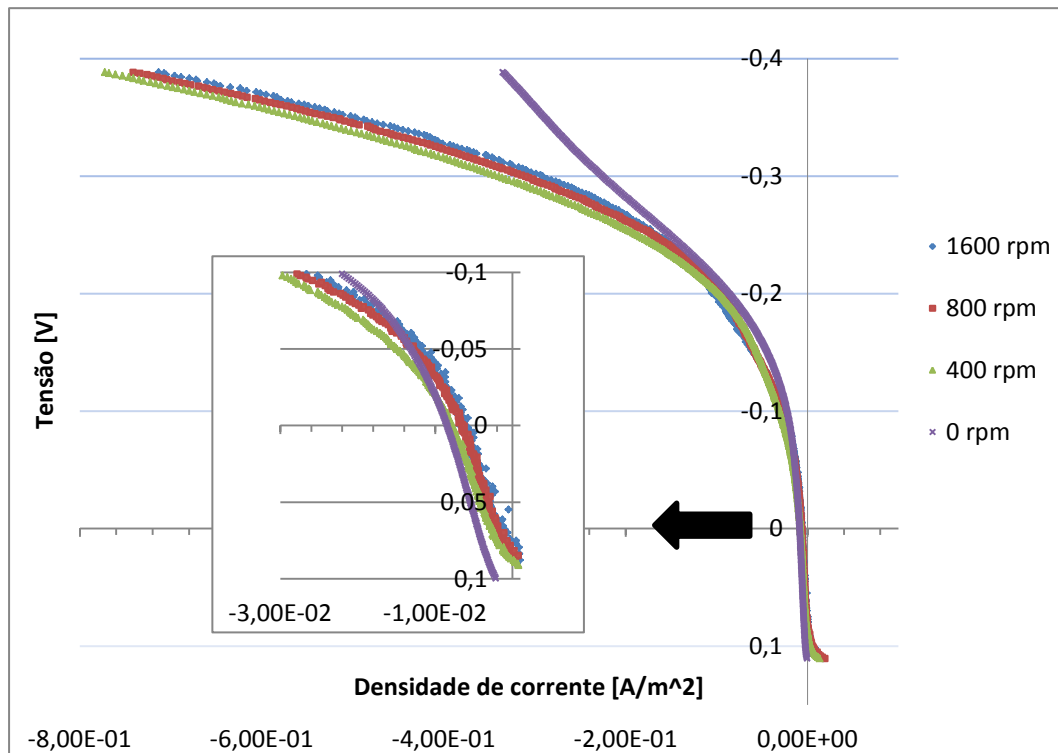
GRÁFICO 7 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIFERENTES VELOCIDADES COM TEMPO DE IMERSÃO DE 20 MINUTOS, COM VARREDURA DE 0,167 mV/S.

4.2.1 EQUAÇÃO DE LEVICH

Uma outra maneira eficiente para validar o método do eletrodo disco rotatório é utilizar a equação 25, prevista por Levich. Tal equação relaciona a raiz quadrada da velocidade da velocidade angular do disco com a densidade de corrente limite.

Para obter a densidade de corrente limite em uma curva de polarização catódica, devemos pegar o valor de densidade de corrente a qual a mesma

tende a se estabilizar. O gráfico 8 mostra várias curvas catódicas para diversas velocidades com um tempo de imersão de 10 minutos, varredura de 1 mV/s, partindo de um mesmo OCP. No mesmo gráfico temos uma ampliação em



destaque da região onde a densidade de corrente se estabiliza.

GRÁFICO 8 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA PARA DIVERSAS ROTAÇÕES, TEMPO DE IMERSÃO DE 10 MINUTOS, VARREDURA DE 1 MV/S, COM AMPLIAÇÃO DA ZONA DE ESTABILIZAÇÃO.

O gráfico 8 pode ser comparada com a figura 8. “Neste caso, a reação catódica é a reação de redução do oxigênio e, como o teor de oxigênio dissolvido é normalmente pequeno, a densidade de corrente limite (i_l) também o é. Assim a interseção das duas curvas normalmente se dá normalmente no trecho reto da curva catódica [...] . Ou seja, a taxa de corrosão dependerá da velocidade com que o oxigênio é transportado”⁸.

Para todas outras condições o comportamento foi semelhante ao gráfico 8. Para estimar o valor da corrente limite de difusão (i_l) foi coletados os 18 últimos valores de correntes das curvas medidas e foi realizado o cálculo da média aritméticas destes valores. Após estimarmos os valores da corrente limite de

difusão, relacionamos cada valor com a rotação do disco, a fim de obtermos uma reta semelhante a da figura 24. Tais valores estão exibidos na tabela 7.

Tabela 7 - DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE E ROTAÇÃO			
ω	ω	$\sqrt{\omega}$	I_l
0	0	0	1,86E-03
400	41,8879	6,472086	5,07E-03
800	83,7758	9,152912	7,49E-03
1600	167,5516	12,94417	7,64E-03
RPM	rad/s	(rad/s) ²	A/m ²

Fonte: próprio autor.

Os dados da tabela 7 são apresentados graficamente conforme a apresentação do gráfico 9.

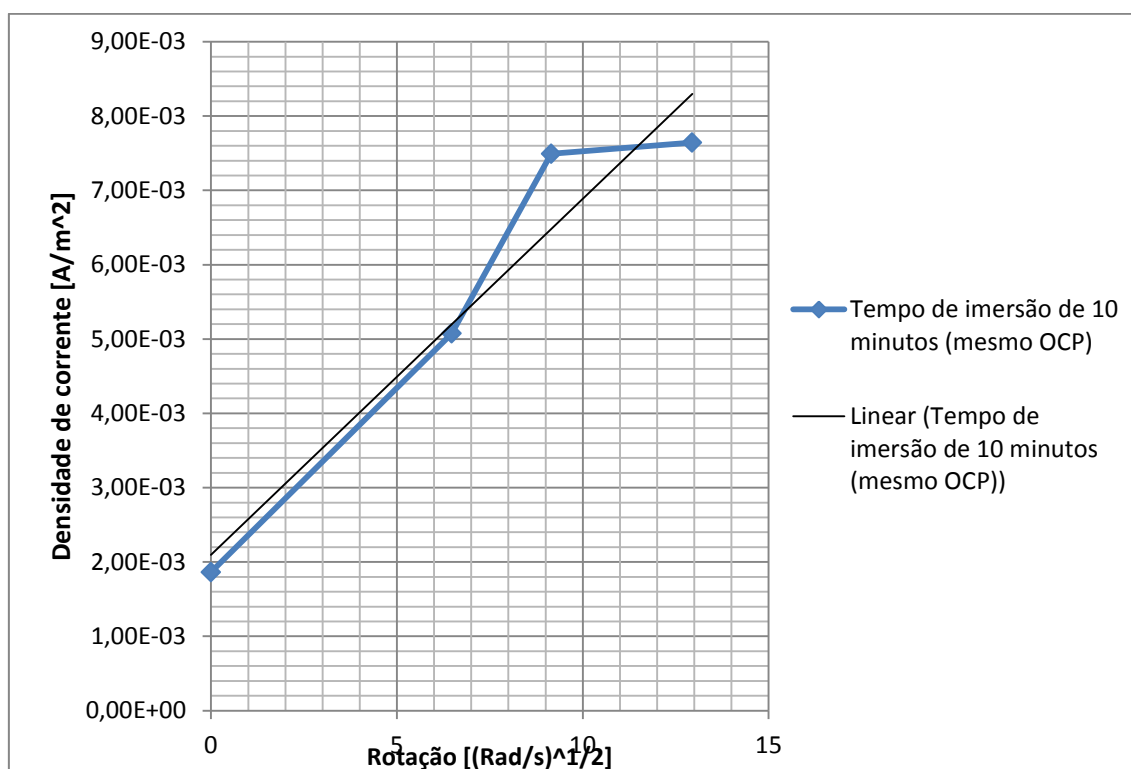


GRÁFICO 9 - PLOTE DE LEVICH.

Para analisarmos o plote de Levich obtido diretamente nos experimentos com os valores previsto na equação 27, utilizamos os dados mostrados na tabela 8 e plotamos os resultados gerando o gráfico 10.

Tabela 8 - DADOS E VARIÁVEIS				
D	n	Cb	F	ν
0,00019	4	0,00000022	96487	0,01
cm ² /s	Equiv/mole	mole/cm ³	C/equiv	cm ² /s
ω	ω	$\sqrt{\omega}$	I_l	I_l
0	0	0	0	0
400	41,8879	6,4720	522,6647	5,2266
800	83,7758	9,1529	739,15956	7,3915
1600	167,5516	12,9441	1045,3294	10,4532
RPM	rad/s	(rad/s) ^{1/2}	$\mu A/cm^2$	A/cm ²

Fonte: Próprio autor.

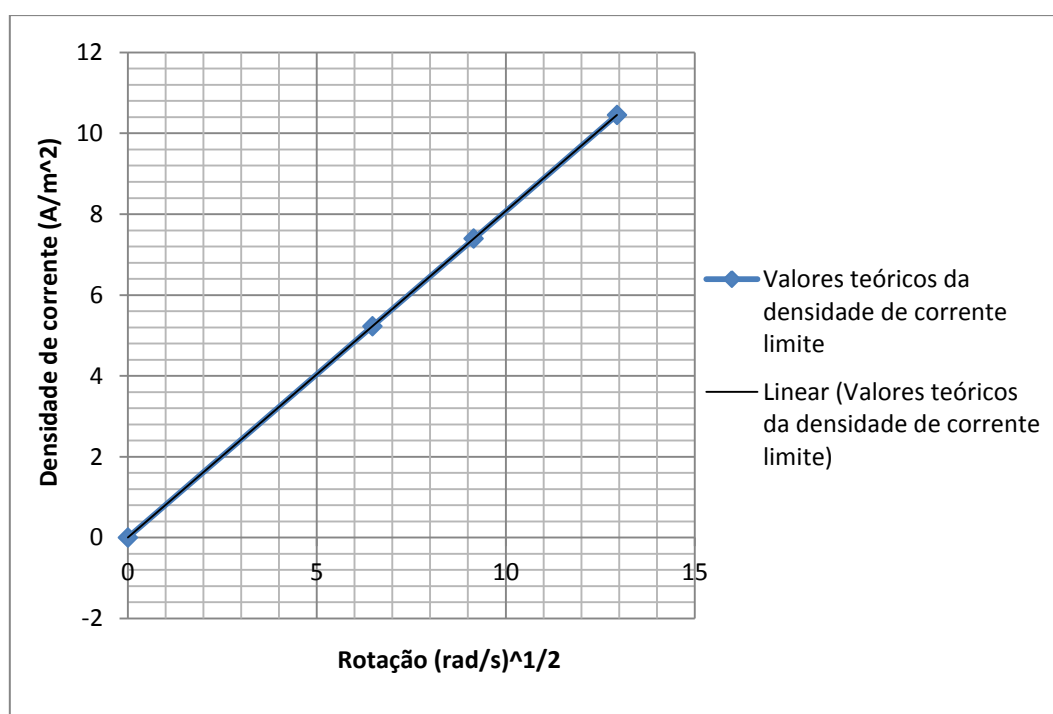


GRÁFICO 10 - VALORES TEÓRICOS DA DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE.

Como podemos observar os valores teóricos e obtidos diretamente estão bastante diferentes, esta diferença deve-se principalmente a al resistividade do eletrólito em questão (água destilada) e da redução do hidrogênio.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÃO

Após diversos ensaios sobre as condições citadas na seção anterior, pode-se concluir que o equipamento PGSTAT302N está operando de acordo com o previsto na revisão bibliográfica. Haja vista que, diversos fatores que influenciam a corrosão e a corrosão erosão, foram citados na revisão deste trabalho e, alguns desses fatores como, tempo de imersão, velocidade de rotação e taxa de varredura puderam ser reproduzidos no TRICORRMAT.

O potencial de circuito aberto (OCP) mostrou-se sensível ao tempo de imersão (pode ser visto nos gráficos 1 e 2), era de se esperar que quanto maior o tempo de imersão maior seria a estabilização do potencial e menor seria seu valor. Embora, alguns materiais possuam características distintas, devido à formação ou destruição de uma camada protetora durante o tempo de imersão.

Além disto, podemos observar que a reprodutibilidade integral das condições de ensaio é uma tarefa desafiadora, pois pequenas diferenças entre condições podem fornecer grandes diferenças. Em nosso caso, observamos que a diferença das medidas OCP entre dois dias era considerável.

Em relação à taxa de varredura, podemos observar que no estudo da platina em água destilada, as taxas de varredura utilizadas (1 mV/s e 0,167 mV/s) não interferiram de maneira significativa na obtenção das curvas catódicas, porém há de se citar que a taxa de varredura é um parâmetro importante no estudo onde envolve reações mais complexas.

Por fim, pode-se observar que o efeito do fluxo é extremamente significativo a taxa de corrosão erosão, como era previsto por muitos autores. Pode-se notar que a tensão de cisalhamento τ_w e a taxa de transferência de massa K_d , são diretamente proporcionais à velocidade de rotação, sendo a primeira mais sensível aos efeitos do fluxo. Outra medida importante na análise do efeito do fluxo está apresentada na tabela 7 e no gráfico 9. Ambos apresentam a relação entre a velocidade de rotação ω e a densidade de corrente limite de difusão I_L .

Observamos que a densidade de corrente aumenta linearmente com o aumento de velocidade, este comportamento é previsto por Levich e Wolynech. Além disto, Levich justifica o fato de a curva não intercepta a origem dos eixos devido a 2 fatores: (i) presença de outras reações envolvidas além da difusão do oxigênio e (ii) algum tipo de erro experimental (vibração do eixo, bolhas...). Sendo ambos os casos (i) e (ii) presentes em nosso caso podemos então validar o equipamento em questão. Apesar de notarmos a grande diferença entre os valores medidos e os estimados pela bibliografia.

5.2 SUGESTÕES

Estudo do comportamento dos materiais comumente utilizados na indústria de petróleo e gás em meios e condições reais, variando assim:

- Material empregado;
- Temperatura do ensaio;
- Concentração do meio;
- Agentes corrosivos (H_2S , CO_2 , H_2SO_4);
- Agentes abrasivos;
- Maiores faixas de velocidade;
- Curvas de polarização anódica;
- ...

6. REFERÊNCIAS

- [1] GOMES, A. C. (2005). **Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em Meio com NaHCO₃ e CO₂**. *Dissertação de Mestrado*. Curitiba, Paraná, Brasil: Universidade Federal do Paraná.
- [2] GUO, H. X., LU, B. T., & LUO, J. L. (1 de June de 2005). **Interaction of mechanical and electrochemical factors in erosion-corrosion of carbon steel**. *Electrochimica*.
- [3] SCHMITT, G., & BAKKALLI, M. (2006). **A Critical Review of Measuring Techniques for Corrosion Rates Under Flow Conditions**. *61st Annual Conference & Exposition Corrosion NACE*.
- [4] GENTIL, V. (2011). *Corrosão* (6ª ed.). Rio de Janeiro: LTC.
- [5] DAVIS, J. R. (Ed.). (2000). **Corrosion: Understanding the Basics**. United States of America: ASM International.
- [6] DILLON, C. P. (1996). **Corrosion control in the chemical process industries** (2ª ed.). Houston, United State of America: McGraw-Hill.
- [7] FONTANA, G. M., & GREENE, D. N. (1967). **Corrosion Engineering**. New York: McGRAW-Hill Book company.
- [8] WOLYNEC, S. (2003). **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EdUsp.
- [9] CALLISTER JR, W. D. (2008). **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução** (7ª ed.). (S. M. Soares, Trad.) Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil: LTC.
- [10] POULSON, B. (s.d.). **Complexities in predicting erosion corrosion**. *WEAR*.
- [11] ROBERGE, R. P. (1999). **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill.
- [12] STACK, M. M., CHACON-NAVA, J., & Stott, F. H. (31 de August de 1994). **Relationship between the effects of velocit and alloy corrosion resistance in erosion-corrosion environments at elevated temperatures**. *Wear*.
- [13] FOX, W. R., MCDONALD, T. A., & PRITCHARDT, J. P. (2006). **Introdução à Mecânica dos Fluidos** (6ª ed.). (R. N. Koury, & A. G. França, Trads.) Rio de Janeiro: LTC.

- [14] OLIVEIRA, V. L. (2008). **Avaliação de Desempenho de Aço Frente à Corrosão e Erosão-Corrosão quando submetidos ao H₂S**. *Dissertação de Mestrado*. Curitiba, Paraná, Brasil: Universidade Federal do Paraná.
- [15] SILVA, E. R. (2008). **Análise da Corrosão e da Erosão Corrosão do Aço Carbono em Meio com NaHCO₃ e CO₂**. *Dissertação de Mestrado*. Curitiba, Paraná, Brasil: Universidade Federal do Paraná.
- [16] EFIRD, K. D. (2006). **Flow Accelerated Corrosion Testing Basics**. *61st Annual Conference & Exposition Corrosion NACEExpo*.
- [17] EFIRD, K. D. (2000). **Jet Impingement Testing For Flow Accelerated Corrosion**. *Corrosion*.
- [18] GARVERICK, L. (1999). **Corrosion in the petrochemical industry**. United States of America: ASM International.
- [19] YANG, Y., & CHENG, Y. F. (21 de Dezembro de 2011). **Parametric effects on the erosion-corrosion rate and mechanism of carbon steel pipes in oil sands slurry**. *WEAR*.

ANEXOS

MÉTODOS	MÉRITOS	LIMITAÇÕES
DISCO ROTATÓRIO	<div>Informações mecânicas</div> <div>-Decurso de densidade de corrente-curva de potencial</div> <div>-Transporte de massa controlado pela corrosão (pote de Leviche)</div> <div>-Coeficiente de difusão para o eletrodo ativo</div> <div>Informações de corrosão</div> <div>-Determinação da taxa máxima de corrosão no escoamento laminar sobre condições de transporte de mass</div> <div>-Prover que a área de superfície do disco é suficientemente grande: tomando possível saber a susceptibilidade da corrosão localizada</div> <div>Informações sobre o desempenho de materiais em outros sistemas de ^{escoamento}</div> <div>-Considerações similares para efeitos da vazão na taxa de corrosão para outros sistemas, como por exemplo tubos e canais</div>	<div>-Não aplicável para estudo de sistemas com 2 fases ou mais.</div> <div>-Não é possível usar o disco rotatório sobre tais condições devido a heterogeneidade do sistema. Para aumento da homogeneização necessitaria um sistema de mistura apropriado de modo que não afetasse o padrão de escoamento no disco. Todas equações para transporte de massa são válidas somente para escoamento em uma fase.</div> <div>-Não há informações de ataque localizado quando usado eletrodos pequenos e medidas resistência a polarização linear(P.R). Portanto este método não pode testar a eficiência de inibidores quando em situações críticas de pite.</div>
CILINDRO ROTATÓRIO	<div>Informações mecânicas</div> <div>-Recurso característico para medir densidade de corrente-potencial</div> <div>-Controle do transporte de massa na corrosão</div> <div>-Mudanças de regimes laminar e turbulento</div> <div>-Influência da tensão de cisalhamento no transporte de massa</div> <div>Informações de corrosão</div> <div>-Avaliação da máxima taxa de corrosão sobre condições laminar e turbulenta</div> <div>-Prover que a área de superfície do cilindro é suficientemente grande: tornando possível saber a susceptibilidade da corrosão localizada</div> <div>-Avaliaçã da tensão de cisalhamento crítica para o FILC</div> <div>Informações sobre o desempenho de materiais em outros sistemas de ^{escoamento}</div> <div>-Considerações similares para efeitos da vazão na taxa de corrosão para outros sistemas, como por exemplo tubos e canais</div>	<div>-Não aplicável para estudo de sistemas com 2 fases ou mais.</div> <div>-Não é possível usar o disco rotatório sobre tais condições devido a heterogeneidade do sistema. Para aumento da homogeneização necessitaria um sistema de mistura apropriado de modo que não afetasse o padrão de escoamento no disco. Todas equações para transporte de massa são válidas somente para escoamento em uma fase.</div> <div>-Não fornece informações de ataque localizado quando usado eletrodos pequenos e medidas resistência a polarização linear(P.R). Portanto este método não pode testar a eficiência de inibidores quando em situações críticas de pite.</div>

GAIOLA ROTATÓRIA	-Medição de valores críticos de tensão de cisalhamento (iniciação do FILC)	-Há uma grande dificuldade de se obter dados eletroquímico na gaiola rotatória, é difícil conectar instrumentos de medidas
	-Fluxo se relaciona com a perda de massa e com a taxa de penetração	
	-Eficiência de inibidores e concentração crítica de inibidores	
	-Efeitos da ilga na iniciação da FILC e performance de inibidores	
	-Efeito de várias fases na resistência ao FILC. Como há vários agitadores a solução fica sempre bem homogenizada	
	-Análise da taxa de corrosão uniforme	
ESCOAMENTO EM TUBOS E CANAIS	-Escoamento crítico para iniciação do FILC	-Não há possibilidade de utilizar eletrodos para avaliar a FILC, está então necessita de análise visual para seu estudo
	-Avaliação da eficiência aditiva em relação a aplicação de inibidores e redutores de arrato	
	-Efeito da fase em escoamento com múltiplas fases	
	-Opção do estudo para melhoria do escoamento ou influencia dos efeitos dos aditivos com ajuda de medidas de microeletrodos.	
JATO IMPINGIMENTO	-Permite o teste em regiões laminares e regiões altamente turbulentas	-Informações mecânicas são possíveis somente na região laminar para informações confiáveis em situações de tensão de cisalhamento crítica são possíveis apenas com dispositivos com baixa interferência.
	-Informações confiáveis em situações de tensão de cisalhamento crítica (FILC)	
	-Pode ser investigado múltiplas fases	
	-Informações simples e eficiente do desempenho de materiais e inibidores são medidas	
	-Informações quantitativas sobre a máxima interação entre fluido e superfície metálica	

SISTEMA DE ESCOAMENTO	NÚMERO DE REYNOLDS	VALIDAÇÃO	APLICAÇÃO
Agitador simples	pequeno	qualitativo	laboratorial
Disco rotatório livre em frente a uma parede	moderado e alto	quantitativo (Levich e empírico)	laboratorial
Cilindro rotatório livre coaxial	moderado e alto	quantitativo (empírico)	laboratorial
Gaiola rotatória	alto	quantitativo (empírico)	laboratorial
Escoamento em canal	alto	quantitativo (empírico)	laboratorial, planta
Escoamento em tubo	alto	quantitativo (empírico)	laboratorial, planta
Jato impingimento	alto	quantitativo (empírico)	laboratorial