Corros. Prot. Mater., Vol. 33, Nos 1-2 (2014)
12-17

A TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO APLICADA NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO-CARBONO AISI 1020 EM MEIO DE HIDROGENOCARBONATO DE SÓDIO ($NaHCO_3$) SATURADO COM DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2)

Artigo submetido em Setembro de 2013 e aceite em Dezembro de 2013

A. Diogenes[1], H. Ponte[1,2], M. J. J. S. Ponte[1,3] e S. Klok[1](*)

[1]Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Centro Politécnico, Laboratório de Eletroquímica de Superficies e Corrosão (LESC), Programa Pós Graduação Engª Ciência dos Materiais, Rua Francisco H. dos Santos, S/N, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná, Brasil, e-mail: andiogenes@ufpr.br
[2]Departamento Engª Química, e-mail: hponte@ufpr.br
[3]Departamento Engª Mecânica, e-mail: mponte@ufpr.br
*A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: simonemariaklok@gmail.com

Resumo

Os novos campos *offshore* de produção de petróleo descobertos no Brasil encontram-se em camadas profundas com alta incidência de rochas carbonácea onde são geradas concentrações de CO_2 até 12 vezes maiores que nos campos tradicionais. O CO_2, em contato com a água produzida, dissocia-se na forma de ácido carboxílico originando um meio extremamente corrosivo ao aço-carbono de baixa liga. Nestas condições, torna-se necessário um melhor entendimento da interação entre o aço e o CO_2 de forma a ter-se uma melhor condição de controle da corrosão por CO_2. Este trabalho visou o estudo de uma técnica de monitorização de corrosão provocada pela presença de ácido carbônico em sistemas submetidos a fluxo. O comportamento eletroquímico do aço-carbono em meios contendo dióxido de carbono dissociado foi avaliado através da técnica de ruído eletroquímico. Os resultados obtidos mostraram que a técnica fornece taxas de corrosão sensíveis à condição de fluxo de eletrólito e de estabilidade das camadas de filme protetor possibilitando a sua aplicação para monitorização *on-line*.

Palavras-chave: Corrosão por CO_2, Fluxo, Ruído Eletroquímico

ELECTROCHEMICAL NOISE TECHNIQUE APPLIED TO THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CARBON STEEL AISI 1020 IN SATURATED SODIUM HYDROGENOCARBONATE ($NaHCO_3$) WITH CARBON DIOXIDE (CO_2)

Abstract

The new offshore production of oil fields discovered in Brazil are in deep layers with high incidence of carbonate rocks in which CO_2 concentrations generated are up to 12 times greater than in traditional fields. The CO_2 in contact with produced water dissociates in the form of carboxylic acid generating an extremely corrosive to carbon steel and low alloy condition. Under this condition, it is necessary to better understand the interaction between steel and CO_2 in order to get a better control condition of CO_2 corrosion. This work aims to study a technique for monitoring corrosion caused by the presence of carbonic acid in systems undergoing flow. The electrochemical behavior of carbon steel in media containing dissociated carbon dioxide was evaluated by electrochemical noise technique. The results showed that the technique provides corrosion rates sensitive to electrolyte flow condition and stability of the layers of protective film allowing its application to on-line monitoring.

Keywords: Corrosion by CO_2, Flow, Electrochemical Noise

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas encontrados na produção de petróleo é o controle da deterioração nas estruturas de aço das unidades que compõem o sistema de dutos de prospecção, produção e escoamento de petróleo. Neste contexto, a corrosão passou a ser um grande desafio operacional para a indústria petroquímica, tendo em visto que as atividades operacionais relacionadas com a procura de novos poços de petróleo e gás envolve prospecção em poços cada vez mais profundos e expostos às condições críticas de pressão e temperatura, além de águas profundas e ultra-profundas [1].

A deterioração nas estruturas dos aços das unidades que compõem o sistema de dutos de escoamento de petróleo está relacionada com os mecanismos de dissolução-precipitação envolvidos na corrosão de aços-carbonos em meios contendo gás carbônico. Atualmente, estudos mostram que o conhecimento do mecanismo de corrosão por gás carbônico permanece incompleto principalmente no que se referem às técnicas de monitorização da corrosão em sistemas submetidos a fluxo.

Mediante os desafios apresentados referentes ao estudo da corrosão por CO_2, este trabalho visou o estudo de uma técnica de monitorização da corrosão provocada pela presença de dióxido de carbono em sistemas submetidos a fluxo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Corrosão por dióxido de carbono

A corrosão por CO_2 é frequentemente encontrada na indústria de petróleo e gás e ocorre em todos os estágios de produção, desde a prospecção até as instalações de processamento [2]. O dióxido de carbono, amplamente conhecido como gás carbônico, tem origem nas rochas carbonáceas, mais precisamente no carbonato de cálcio ($CaCO_3$), presente em reservatórios de petróleo.

A alta concentração de gás carbônico, produzido pela deterioração das rochas carbonáceas, é um fator crítico nos reservatórios, pois o gás carbônico em contato com a água produzida forma um ácido carboxílico, um composto corrosivo para o aço-carbono, chamado de ácido carbônico - H_2CO_3.

As reações desde a dissolução do CO_2 na água até à sua dissociação em ácido carbônico envolvem as reações conforme apresentado abaixo [3]:

– Dissolução do CO_2 em H_2O (1)

$$CO_{2(gas)} \rightleftarrows CO_{2(aq)}$$

– Formação de hidratos de CO_2 (2)

$$CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

– Dissociação do ácido carbônico (3)

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

– Dissociação do íon hidrogenocarbonato (4)

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^-$$

– Dissociação do H_2O (5)

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

VOLTAR AO INÍCIO

Corros. Prot. Mater., Vol. 33, Nos 1-2 (2014)
12-17

O gás carbônico geralmente produz uma forma de corrosão denominada "corrosão por CO_2" ou "sweet corrosion". A severidade deste tipo de corrosão depende das variáveis do processo sendo a sua localização e morfologia influenciada por uma complexa interação de parâmetros ambientais, tais como pH, temperatura, pressão parcial de CO_2 e a presença de ácidos orgânicos. A reação global do processo corrosivo pode ser representada pela equação:

$$Fe + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + H_2 \qquad (6)$$

Em que as reações anódica e catódicas são:

$$\text{Anódica:} \quad Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad (7)$$
$$\text{Catódicas:} \quad 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad (8)$$
$$2H_2CO_3 + 2e \rightarrow H_2 + 2HCO_3^- \qquad (9)$$

Esta forma de corrosão pode apresentar diferentes morfologias: localizada (pites), uniforme (generalizada) ou em camadas (mesa). Cada tipo de corrosão dependerá das condições operacionais, sendo essencialmente influenciada pela temperatura e velocidade de escoamento do fluído. Muitos dos problemas de corrosão observados em meios com CO_2 são do tipo localizado, onde diversos pontos da parede do duto sofrem um ataque acentuado (pite) podendo levar a uma falha prematura da tubulação [4]. A determinação da forma de corrosão, torna-se importante para aumentar a confiabilidade do sistema de produção. A técnica de ruído eletroquímico tem-se mostrado com grande potencial para a identificação de processos corrosivos generalizados e localizados [3].

2.2 A técnica de ruído eletroquímico aplicada à corrosão por CO_2

Neste trabalho a técnica utilizada na avaliação dos processos corrosivos do aço carbono por CO_2, considera a resistência de ruído eletroquímico. A resistência de ruído eletroquímico (R_n) é definida como o desvio padrão dos valores de ruído de potencial (σ_E) dividido pelo desvio padrão dos valores de ruído de corrente (σ_I) [4, 5].

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

Os valores de σ_E e σ_I são baseados nos valores de potencial e corrente adquirido. Para que R_n seja normalizado, este valor deve ser multiplicado pela área da espécie testada, A, e então teremos a unidade normal de polarização: ohm.m² [6].

Teoricamente, durante a análise do método de resistência ao ruído é importante considerar: o ruído de potencial deve ser medido com um eletrodo de referencia ideal, que não gere nenhum tipo de ruído; a resistência da solução é ignorada; os eletrodos de trabalho utilizados nas analises devem ser idênticos, e assume-se que a interface da solução/metal pode ser tratada como uma fonte de ruído com um circulo linear equivalente [6].

Diversos autores assumem que a resistência de ruído, R_n, é equivalente a resistência de polarização, R_p. Medidas práticas confirmam que há uma forte relação entre R_n e R_p, e a resistência ao ruído é o melhor parâmetro para interpretar o ruído eletroquímico, porém ele fornece apenas o desempenho coerente para casos onde ocorra apenas corrosão generalizada [5-9].

Uma metodologia utilizada para a análise de ruído eletroquímico, chamada de *shot-noise*, considera que a corrente tem a forma de uma série de "pacotes de carga" estatisticamente independentes, e cada pacote tem um tempo curto de duração. A carga total passando em um determinado intervalo de tempo é então uma amostra de uma distribuição binominal, e se o número médio de pulsos é razoavelmente grande aproxima-se de uma distribuição normal com propriedades conhecidas [9].

Se esta teoria for aplicada para sinais de ruído eletroquímico, podem ser obtidos três parâmetros: I_{corr} a corrente média de corrosão, q a carga média em cada evento, e a f_n a frequência de eventos [9].

$$I_{corr} = q f_n$$

Não é possível medir nenhum destes parâmetros diretamente, porém é possível estimá-los a partir dos valores de ruído de potencial (σ_E) ruído de corrente (σ_I):

$$I_{corr} = \frac{B}{R_n} = \frac{B\,\sigma_I}{\sigma_E}$$

$$q = \frac{\sigma_I \sigma_E}{B b}$$

$$f = \frac{I_{corr}}{q} = \frac{B^2 b}{\sigma_E^2}$$

Os parâmetros I_{corr}, f_n e q tem uma relação com a natureza do processo de corrosão. Apenas dois destes parâmetros são independentes, I_{corr} e f_n. I_{corr} descreve a taxa de corrosão média, já f_n é um importante parâmetro para definir o tipo de corrosão que está acontecendo no processo. Em teoria, f_n descreve a frequência de eventos que ocorrem, assim, quando temos valores altos de f_n assumimos a ocorrência de reações em toda superfície do metal, por consequência temos a corrosão do tipo uniforme. Já para valores de f_n baixos, assume-se que grandes quantidades de material está sendo removido, e estes locais de corrosão serão tipicamente mais localizadas [5-6].

Uma forma de representar estes parâmetros pode ser feita através de um gráfico de frequência de eventos *versus* resistência de ruído. A Figura 1 mostra um gráfico que correlaciona a frequência de eventos e a resistência de ruído, com o tipo de corrosão que está ocorrendo no processo [5].

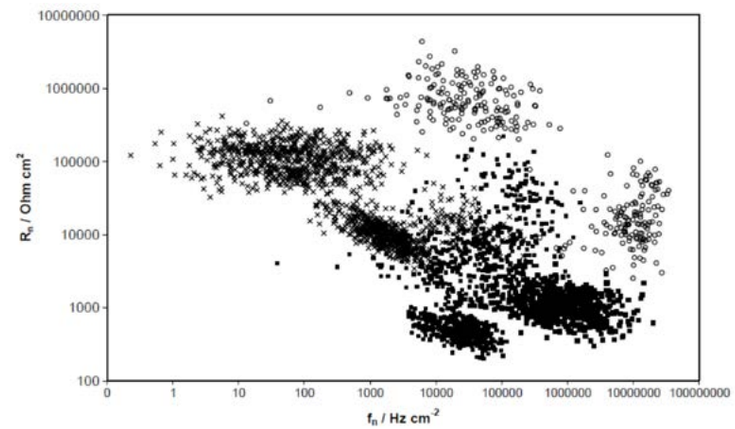

Fig. 1 - Gráfico R_n versus f_n (círculos abertos corresponde a inibição/passivação, quadrados corresponde a corrosão generalizada, e as cruzes corresponde a corrosão generalizada) [5].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para eletrodo de trabalho foram confeccionados discos em aço-carbono AISI 1020, os quais possuíam 14,0 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura. Para cada bateria de análises utilizou-se um outro corpo de prova.

Corros. Prot. Mater., Vol. 33, Nos 1-2 (2014)
12-17

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

O eletrólito utilizado foi uma solução de hidrogenocarbonato de sódio 0,5 mol/L, preparado com reagente analítico da marca Synth com 99,97 % de pureza e saturada com gás de CO_2. A solução foi desarejada previamente por meio do borbulhamento de CO_2 durante 45 minutos contínuos. A monitorização das condições do eletrólito foi feito por meio da temperatura (°C), do pH e da concentração de oxigênio [O_2] (mg/L).

A célula de fluxo utilizada neste estudo contêm três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar. O eletrodo de trabalho é constituído por aço-carbono AISI 1020. O eletrodo auxiliar é um eletrodo de platina. E para o eletrodo de referência, utilizou-se um eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), cujo potencial, com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é igual a +0,242 V a 25 °C. O ECS consiste em mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2, imerso em um eletrólito saturado com KCl (Hg/Hg_2Cl_2 – KCl saturado).

Foram realizadas as seguintes medidas eletroquímicas:

i) Potencial a circuito aberto - OCP

A realização da medida de potencial a circuito aberto – OCP, visa determinar o Potencial de Equilíbrio – E_{eq} do aço-carbono em meio de hidrogenocarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Conforme norma ASTM G 59-97 [10]. Foram usados 75 minutos como parâmetro para estabilizar o sistema.

ii) Polarização

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

iii) Resistência a polarização linear - RPL

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

Para os testes com o sistema submetido à condição de fluxo mantiveram-se os mesmos parâmetros utilizados nos experimentos utilizando técnicas clássicas de eletroquímica com sistema estático.

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

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

Para as medidas utilizando a técnica de ruído eletroquímico empregou-se o mesmo eletrodo de aço-carbono, já descrito anteriormente. Foi aplicado sobre este eletrodo a mesma rotina de preparação. Foram mantidas também as mesmas condições da célula e da solução de hidrogenocarbonato de sódio. Mas desta vez supriu-se o eletrodo auxiliar (platina), e em seu lugar foi empregado um segundo eletrodo de trabalho, também de aço-carbono. Para a aquisição dos dados foi utilizada uma taxa de amostragem de 10 Hz com o tempo de monitorização do potencial e da corrente de três horas.

Foram realizadas medidas em triplicata para o sistema estático e em cada uma das três diferentes velocidades: 80 rpm que equivale a uma vazão de 4,91 mL/s, 100 rpm que equivale a uma vazão de 6,17 mL/s e 120 rpm que equivale a uma vazão de 7,34 mL/s.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Comparação entre os resultados obtidos com a aplicação das técnicas eletroquímicas de RPL e Tafel para o sistema estático e para o sistema com fluxo

Na Tabela 1 é apresentado um comparativo dos coeficientes de Tafel (βa e βc), I_{corr}, resistência à polarização – R_p e taxa de corrosão para o sistema estático e para os sistemas com fluxo. Resultados obtidos pelo método da extrapolação da reta de Tafel e pelo método de resistência a polarização linear - RPL.

Tabela 1 - Resumo dos resultados obtidos para o sistema com e sem fluxo, avaliados pelo método da extrapolação da reta de Tafel.

Fluxo	βa (mV/dec.)	βc (mV/dec.)	I_{corr} (μA/cm²)	R_p (Ω.cm²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
Estático	85,2	-83,4	29,0	629,3	0,3402
4,91 mL/s	86,4	-84,4	52,2	359,6	0,6111
6,17 mL/s	87,4	-82,4	63,9	290,9	0,7480
7,34 mL/s	85,2	-83,2	75,6	153,0	0,8854

Observa-se claramente que existe uma tendência do aumento da taxa de corrosão com o incremento do fluxo. Considerando o mecanismo de dissolução – precipitação, entende-se que para o sistema aço-carbono em meio de hidrogenocarbonato de sódio saturado com CO_2 ocorre a dissolução do ferro na forma de íons Fe^{2+} que reagem com os íons hidrogenocarbonato HCO_3^-, precipitando o filme protetor de carbonato de ferro – $FeCO_3$. As características de proteção do filme de carbonato de ferro dependem tanto das características do aço-carbono (microestrutura, tratamento térmico, elementos de liga) quanto das variáveis ambientais (pH da solução, temperatura, composição da solução e principalmente do fluxo do sistema) [11-13].

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

O aumento da corrosividade do sistema com o incremento do fluxo deve-se possivelmente ao aumento da transferência de massa ocasionado pelo aumento da velocidade na superfície do metal. Quando maior a transferência de massa, maior é a homogeneização do meio e menor é a concentração de íons na interface metal/solução. Além disso, com o aumento da tensão de cisalhamento, provavelmente parte do filme de corrosão não permanece precipitado sobre a superfície metálica [14-15].

Corros. Prot. Mater., Vol. 33, Nos 1-2 (2014)
12-17

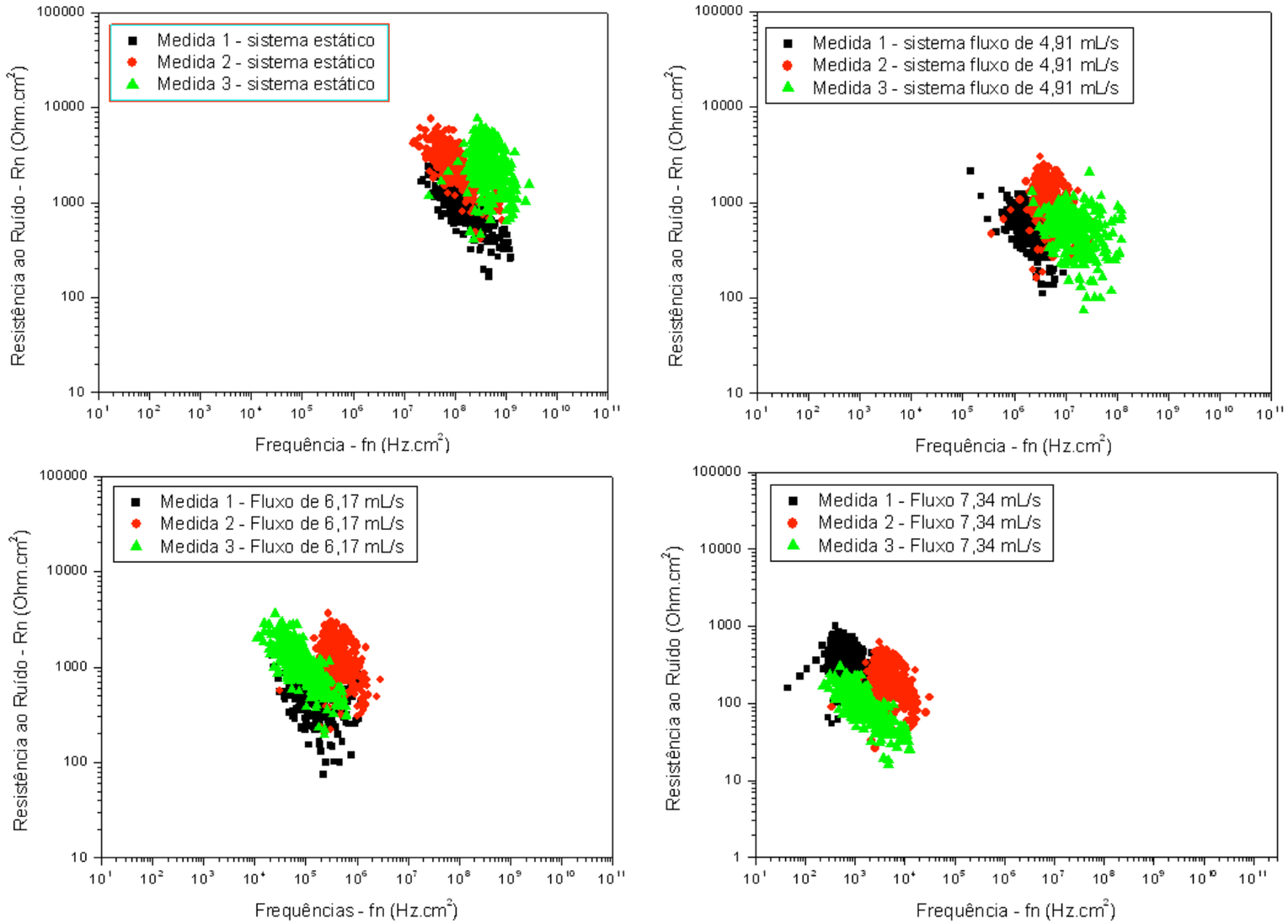

Fig. 2 - Frequência *versus* resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de hidrogenocarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono AISI 1020. Triplicata para os sistemas: estático e em três condições diferentes de fluxo.

Verifica-se ainda que o incremento de fluxo causa uma redução no valor da resistência à polarização - R_p, que indica fortemente um aumento da corrosividade do meio.

4.2 Aplicação da técnica de ruído eletroquímico para o sistema estático e para o sistema com fluxo

Na Figura 2 são apresentados os resultados obtidos em triplicata com a aplicação da técnica de ruído eletroquímico para o sistema estático e em três diferentes condições de fluxo, onde é apresentada a frequência de eventos dada em (Hz.cm²), *versus* resistência ao ruído – R_n (Ohm.cm²). Como a resistência ao ruído - R_n é equivalente à resistência à polarização – R_p pode-se calcular uma taxa de corrosão para o sistema. Assim como, predizer o cenário corrosivo que está ocorrendo durante os testes.

Na Figura 3 são apresentados de forma compilada os resultados obtidos com a aplicação da técnica de ruído eletroquímico para os sistemas: estático e em diferentes condições de fluxo sendo eles 4,91 mL/s, 6,17 mL/s e 7,34 mL/s. Com a aplicação da técnica de ruído eletroquímico pode- se efetuar o cálculo da taxa de corrosão do sistema aço-carbono em meio de hidrogenocarbonato de sódio saturado com CO_2, utilizando os coeficientes de Tafel anódico e catódico.

Na corrosão do aço-carbono em meios de hidrogenocarbonato de sódio saturado com CO_2 o mecanismo predominante é o mecanismo de dissolução - precipitação, onde o ferro sofre uma dissolução formando íons Fe^{2+}, que em solução reagem com os íons hidrogencarbonato - HCO_3^- precipitando um filme protetor de carbonato de ferro - $FeCO_3$ com a presença de Fe_3O_4 (magnetita) [15]. O filme protetor depositado sob o aço-carbono possui propriedades passivantes, ou seja, diminuem a taxa inicial de corrosão do sistema. Na Figura 3, nas medidas com o sistema estático pode-se visualizar que a frequência de eventos se apresenta de forma concentrada numa mesma região de resistência ao ruído. Isso significa que no sistema estático o filme protetor está oferecendo barreira difusional para as espécies que promovem as reações de corrosão, como cada reação é um evento, a frequência de eventos não apresenta dispersão acentuada, ao contrário permanece concentrada numa mesma região de resistência ao ruído.

VOLTAR AO INÍCIO

Corros. Prot. Mater., Vol. 33, Nos 1-2 (2014)
12-17

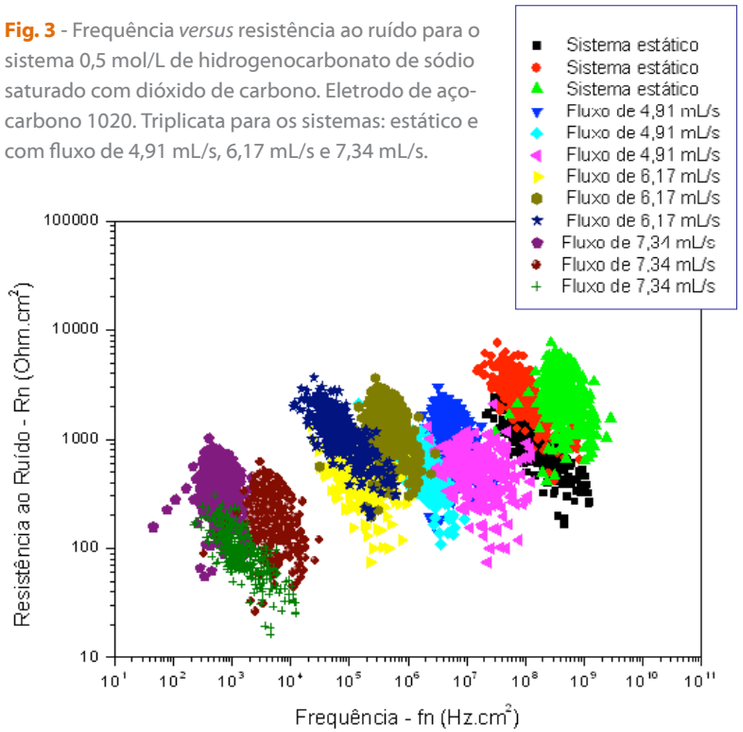

Fig. 3 - Frequência *versus* resistência ao ruído para o sistema 0,5 mol/L de hidrogenocarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono. Eletrodo de aço-carbono 1020. Triplicata para os sistemas: estático e com fluxo de 4,91 mL/s, 6,17 mL/s e 7,34 mL/s.

Para o sistema estático pode-se dizer que está ocorrendo um processo corrosivo generalizado, pois tem-se alto valor de frequência de eventos – f_n. A quantidade de eventos está relacionada com a área envolvida no processo, e quanto maior o valor da frequência de eventos espera-se que uma maior área do eletrodo esteja sofrendo o processo corrosivo [16-19].

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

Os processos corrosivos envolvem um número de estágios de transporte de massa, os quais podem ser influenciados pelo fluxo da solução: a distribuição dos reagentes nos sítios anódicos, a remoção de produtos dos sítios catódico e as variações de propriedades resultantes do reparo ou da quebra do filme [16].

Quando o sistema é induzido a uma condição de fluxo, possivelmente ocorre a quebra do filme protetor, expondo áreas anódicas e possibilitando processos corrosivos localizados. Na Tabela 2 verifica-se que ao passar do fluxo de 6,17 mL/s para uma condição de fluxo de 7,34 mL/s provavelmente ocorreu uma mudança no cenário corrosivo. Na condição inicial, com o sistema estático até a condição de fluxo de 6,17 mL/s o processo corrosivo dominante é a corrosão generalizada, o filme protetor depositado sob o aço-carbono diminui a taxa inicial de corrosão do sistema. Entretanto quando a fluxo se torna mais intenso em 7,34 mL/s a corrosão passa a ser localizada. Atribui-se iniciação do ataque localizado às reações competitivas de formação de filme entre o carbonato de ferro ($FeCO_3$) e a magnetita (Fe_3O_4) [17]. A co-deposição dos dois compostos poderia iniciar a corrosão em camadas pelo distúrbio na formação do filme protetor. Os autores concluíram que a iniciação do mecanismo está fortemente relacionada com a formação de um filme de $FeCO_3$ pouco protetor ou com a destruição localizada do filme protetor [18].

Na Figura 3, quando ocorre incremento do fluxo observa-se que a frequência de eventos diminui, ou seja, para os sistemas com fluxo, pode-se dizer que, quanto maior o fluxo menor a quantidade de eventos e menor é a área envolvida no processo corrosivo. Este é um resultado já esperado: como a frequência de eventos é um parâmetro inversamente proporcional ao desvio padrão, e, à medida que o fluxo aumenta, a corrosão e o desvio padrão aumentam também, as curvas deslocaram-se para a esquerda sugerindo corrosão localizada.

A influência do transporte de massa no mecanismo de dissolução - precipitação na formação do filme protetivo de carbonato de ferro sobre o aço é evidenciado na variação da resistência com a vazão. A menor resistência obtida na aplicação da técnica de ruído eletroquímico pode estar relacionada com fato do sistema aço/hidrogenocarbonato de sódio não estar atingindo sua condição de estabilidade pela consolidação de um filme contínuo e passivante de carbonato de ferro [19].

Ainda com o incremento do fluxo observa-se na Figura 3, que no fluxo de 7,34 mL/s a resistência ao ruído diminuiu em relação às demais condições. Assumindo-se que a resistência ao ruído - R_n é equivalente a resistência à polarização - R_p, e sabendo-se que R_p representa a resistência do sistema a um determinado processo corrosivo, pode-se dizer que quanto menor a resistência ao ruído maior será a taxa de corrosão do sistema.

4.3 Comparação entre os resultados obtidos pela extrapolação de reta de Tafel com a técnica de ruído eletroquímico

Na Tabela 2 são apresentados um comparativo entre os resultados obtidos pela extrapolação da reta de Tafel com os resultados obtidos pela aplicação da técnica de ruído eletroquímico.

Tabela 2 - Resumo dos resultados obtidos para os sistemas estáticos e com fluxo. Medidas realizadas pelo método de Tafel e utilizando a técnica de ruído eletroquímico.

	Método de Tafel + RPL		Método do ruído eletroquímico	
Parâmetro	R_p (Ω.cm²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	R_p (Ω.cm²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
Sistema Estático	629,3	0,3402	476,6	0,4495
Fluxo de 4,91 mL/s	359,6	0,6111	425,3	0,5099
Fluxo de 6,17 mL/s	290,9	0,7480	366,4	0,5997
Fluxo de 7,34 mL/s	153,0	0,8854	175,5	1,2435

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

O método da extrapolação da reta de Tafel sugere uma corrosão forçada de modo a obter-se o máximo de corrosão possível para o sistema em estudo. Já a técnica de ruído eletroquímico mensura oscilações espontâneas de potencial e corrente.

Corros. Prot. Mater., Vol. 33, Nos 1-2 (2014)
12-17

Mesmo sendo técnicas diferentes os resultados obtidos por ambas as técnicas apresentam a mesma tendência que é o aumento da corrosividade do sistema com o incremento do fluxo.

A partir desses dados obtidos, tanto por Tafel quanto pela técnica de ruído eletroquímico, verifica-se que o mecanismo dominante na corrosão do aço-carbono é o de dissolução – precipitação, e que o filme protetor formado não é constituído somente por carbonato de ferro. Com o incremento do fluxo ao sistema iniciam-se reações competitivas entre o filme de carbonato de ferro ($FeCO_3$) e a magnetita (Fe_3O_4), promovendo a destruição localizada do filme protetor. As condições de fluxo impedem a re-precipitação de uma camada protetora no metal exposto, este comportamento evidencia que o filme formado possui uma matriz de carbeto (Fe_3C) selado superficialmente por carbonato de ferro, o qual não é resistente ao fluxo intenso [5].

5. CONCLUSÃO

O sistema experimental utilizado permitiu a avaliação da influência da condição de fluxo no mecanismo de formação e crescimento de filmes num sistema controlado por dissolução - precipitação. Pode-se aplicar a técnica do ruído eletroquímico na corrosão causada em aço-carbono devido ao meio de hidrogenocarbonato de sódio e CO_2, onde se verificou que a técnica é eficiente para determinação da taxa de corrosão e para a previsão do cenário corrosivo, para sistemas estáticos e submetidos a fluxo. A técnica de ruído eletroquímico mostrou-se sensível na determinação de diferentes modos de corrosão – generalizada e localizada.

REFERÊNCIAS

[1] (Pré-Sal: A Riqueza Brasileira), *Revista Petrobras,* Edição Especial, n.147, Rio de Janeiro, Brasil (2009).
[2] J. Y. Kinsella, Y. J. Tan and S. Bailey, *Corrosion*, 54, 835-842 (1998).
[3] S. Nesic, *Corros. Sci*, 49, 4308–4338 (2007).
[4] S. Fófano e H. C. M. Jambo. Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle, (Petrobras, ed), Editora Ciência Moderna, Rio de Janeiro, Brasil (2007).
[5] R. A. Cottis (An Evaluation of Electrochemical Noise for the Estimation of Corrosion Rate and Type), NACE Store 06432, NACE International, Houston, USA (2006).
[6] R. A. Cottis, *Corrosion*, 57, 265-285 (2001).
[7] F. Huet, A. Bautista and U. Bertocci, *The Electrochemical Society Interface*, 10, 40-43 (2001).
[8] Y-J Tan, *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, 1, 20-23 (1999).
[9] R. A. Cottis, *Corrosion*, 57, 265-285 (2001).
[10] ASTM G 59-97: 2008. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA (2008).
[11] J. L. Mora-Mendoza and S. Turgoose, *Corros. Sci.*, 44, 1223-1246 (2002).
[12] W. Durnie *et al.*, *Corros. Sci.*, 44, 1213-1221 (2002).
[13] M. B. Kermani and A. Morshed, *Corrosion*, 59, 659-683 (2003).
[14] S. J. Bullard, B. S. Covino, J. H. Russel, G. R. Holcomb, S. D. Cramer and M. Z. Moroz (Electrochemical Noise Sensors for Detection of Localized and General Corrosion of Natural Gas Transmission Pipelines), Albany Research Center, Final Report for the Period July 2001- October 2002. Prepared for the United States Department of Energy, National Energy Laboratory (2002).
[15] S. Nesic (CO_2 and H_2S corrosion in multiphase flow theoretical aspects and application), NACE INTERNATIONAL (2011).
[16] M. Tullmin, R. D. Klassen and P. R. Roberge, (Electrochemical noise analysis for corrosivity assessment) *in Proceedings of Corrosion 2000*, NACE-0281, March, Orlando, USA (2000).
[17] A. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci and F. Huet, *Corrosion,* 57, 35-42 (2001).
[18] A. Legat, *Corrosion*, 56, 1086-1092 (2000).
[19] J. K. Heuer and J. F. Stubbins, *Corrosion*, 54, 566- 575 (1998).

VOLTAR AO INÍCIO