

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO MEIO
NA AÇÃO DE ALGUNS INIBIDORES DE CORROSÃO

por

REJANE RECH MANDELLI

Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia
Metalúrgica da Escola de Engenharia UFRGS, dentro
do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Meta-
lúrgica e dos Materiais - PPGEMM

PORTO ALEGRE

1994

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO MEIO
NA AÇÃO DE ALGUNS INIBIDORES DE CORROSÃO

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos
para obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

REJANE RECH MANDELLI

Engenheiro Químico

1994

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Dra. Iduvirges Lourdes Müller

PPGEMM - UFRGS

Banca Examinadora: Dra. Iduvirges Lourdes Müller

PPGEMM - UFRGS

Dra. Virgínia Costa Kieling

PPGEMM - UFRGS

Dr. Luís F. P. Dick

PPGEMM - UFRGS

Dr. Sérgio Viçosa Moeller

PROMEC - UFRGS

Dr. Telmo Roberto Strohacker

Coordenador do PPGEMM

AGRADECIMENTOS

Aos meus filhos Rodrigo e Roberta que tornaram mais valiosa a minha conquista.

Ao meu esposo Roberto pelo apoio, colaboração e incentivo permanente.

A meus pais Romeu e Zita, pela ajuda e incentivo desde o início deste trabalho.

À professora I. Lourdes Müller pela orientação, estímulo e compreensão demonstrada no decorrer deste trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Tecnologia e Pesquisa da UCS, Luciano Traiber, José Luiz Viecelli, Maria Bernardete Flores, Albano Luiz Weber e Luiz Antônio Puton, pelo auxílio e amizade conquistados no decorrer destes anos.

Aos professores do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia pela colaboração e sugestões.

Aos colegas e professores do PPGEMM pelo aprendizado durante estes anos de convivência.

Aos bolsistas de iniciação científica do curso de Engenharia Química da UCS, Judith V. Ríos, Josiane Nunes, Ângela C. Schmitz, Roni Chiarello e Fernanda Carniéli pelo auxílio e amizade conquistados durante a realização deste trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul, ao Conselho de Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de aprimoramento técnico-científico e suporte financeiro.

A alma se eleva à altura daquilo que ela admira.

Guyot

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
INTRODUÇÃO	01
1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
1.1 - <u>Dissolução do Ferro e Passividade</u>	03
1.1.1 - Dissolução do Ferro	03
1.1.2 - Passividade	05
1.2 - <u>Inibidores de Corrosão</u>	12
1.2.1 - Classificação dos Inibidores	13
1.2.2 - Inibidores para Aço em Meios Aquosos Neutros	16
a. Molibdato de sódio	19
b. Metavanadato de sódio	21
c. Nitrito de sódio	22
d. Polifosfato de sódio	23
1.3 - <u>Influência da Movimentação do Meio no Processo Corrosivo</u>	26
1.3.1 - Regimes de Escoamento	26
1.3.2 - Transferência de Quantidade de Movimento - Formação da Camada Limite	27
1.3.3 - Fator de Atrito em Escoamentos Internos	28
1.3.4 - Processos de Transferência de Massa	31
1.3.5 - Influência da Velocidade do Meio no Processo Corrosivo	33
1.4 - <u>Técnicas de Estudo de Inibidores de Corrosão em Meios em Movimento</u>	42
2 - MÉTODOS E MATERIAIS	47
2.1 - <u>Materiais</u>	47
2.1.1 - Corpos de Prova	47
2.1.2 - Soluções	48
2.1.3 - Equipamentos	50
2.2 - <u>Métodos</u>	51
2.2.1 - Testes de Imersão	51

2.2.2	-	Curvas de Polarização	51
2.2.3	-	Curvas Potencial de Corrosão versus Tempo	52
2.2.4	-	Ensaaios de Corrosão em Meio em movimento	52
3	-	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	56
3.1	-	<u>Testes de Imersão</u>	56
3.2	-	<u>Curvas de Potencial de Corrosão versus Tempo</u>	65
3.3	-	<u>Curvas de Polarização Potenciostáticas</u>	69
3.4	-	<u>Ensaaios em Meios em Movimento</u>	74
4	-	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	84
4.1	-	<u>Água de Abastecimento e Água Destilada</u>	84
4.2	-	<u>Molibdato de Sódio</u>	86
4.3	-	<u>Nitrito de Sódio</u>	89
4.4	-	<u>Polifosfato de Sódio</u>	92
4.5	-	<u>Metavanadato de Sódio</u>	98
CONCLUSÕES			102
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS			103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS			104

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	1 - Características da corrosão de um metal ativo-passivo como função da força oxidante da solução	06
FIGURA	2 - Composição da película passiva sobre o ferro .	09
FIGURA	3 - Distribuição de velocidades	27
FIGURA	4 - Formação da camada limite ao longo de um duto circular	28
FIGURA	5 - Fator de fricção de Fanning como uma função de Re e D/e	30
FIGURA	6 - Perfis de velocidade e concentração para um fluido escoando sobre uma superfície sólida ..	33
FIGURA	7 - Módulo de recirculação para ensaios com meio em movimento	52
FIGURA	8 - Dispositivo adaptador dos corpos de prova	54
FIGURA	9 - Vista do módulo de recirculação forçada	55
FIGURA	10 - Taxa de corrosão em função do tempo para o aço baixo carbono em água destilada	57
FIGURA	11 - Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em água de abastecimento da cidade de Caxias do Sul	58
FIGURA	12 - Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em solução de 50 ppm de metavanadato de sódio	59
FIGURA	13 - Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em solução de 500 ppm de metavanadato de sódio	60
FIGURA	14 - Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em solução de 500 ppm de molibdato de	

	sódio	61
FIGURA 15	- Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em solução de 100 ppm de molibdato de sódio	62
FIGURA 16	- Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em solução de 50 ppm de nitrito de sódio	63
FIGURA 17	- Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em solução de 200 ppm de nitrito de sódio	63
FIGURA 18	- Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em solução de 500 ppm de polifosfato de sódio	64
FIGURA 19	- Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em solução de 1000 ppm de polifosfato de sódio	65
FIGURA 20	- Curva potencial de corrosão em função do tempo para aço comum em água de abastecimento de Caxias do Sul	66
FIGURA 21	- Curva potencial de corrosão em função do tempo para aço comum em soluções de 50 e 500 ppm de metavanadato de sódio	67
FIGURA 22	- Curva potencial de corrosão em função do tempo para aço comum em soluções de 100 e 500 ppm de molibdato de sódio	68
FIGURA 23	- Curva potencial de corrosão em função do tempo para aço comum em soluções de 50 e 200 ppm de nitrito de sódio	68
FIGURA 24	- Curva potencial de corrosão em função do tempo	

	para aço comum em soluções de 500 e 1000 ppm de polifosfato de sódio	69
FIGURA 25	- Curva de polarização potencioestática anódica para o aço comum em água de abastecimento de Caxias do Sul	70
FIGURA 26	- Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço comum em soluções de 50 e 500 ppm de metavanadato de sódio	71
FIGURA 27	- Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço comum em soluções de 100 e 500 ppm de molibdato de sódio	72
FIGURA 28	- Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço comum em soluções de 50 e 200 ppm nitrito de sódio	73
FIGURA 29	- Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para o aço comum em soluções de 500 e 1000 ppm de polifosfato de sódio	74
FIGURA 30	- Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em água de abastecimento de Caxias do Sul	75
FIGURA 31	- Curva de polarização potencioestática realizada no tanque de recirculação, em água de abastecimento, após 4 dias ininterruptos de ensaio .	76
FIGURA 32	- Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em solução de 50 ppm de metavanadato de sódio	77

FIGURA 33 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em solução de 500 ppm de metavanadato de sódio	78
FIGURA 34 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em solução de 500 ppm de molibdato de sódio	80
FIGURA 35 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em solução de 200 ppm de nitrito de sódio	81
FIGURA 36 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em solução de 500 ppm de polifosfato de sódio	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	- Composição química das chapas de aço e dos tubos de aço carbono preto com costura	49
TABELA 2	- Análise físico-química da água de abastecimento de Caxias do Sul	49
TABELA 3	- Valores médios de pH e condutividade das soluções utilizadas	50
TABELA 4	- Taxas de corrosão obtidas para os eletrodos tubulares de aço comum ensaiados a diferentes velocidades de fluxo em água de abastecimento da cidade de Caxias do Sul	76
TABELA 5	- Taxas de corrosão obtidas para os eletrodos tubulares de aço comum ensaiados a diferentes velocidades de fluxo em soluções de 50 e 500 ppm metavanadato de sódio	79
TABELA 6	- Taxas de corrosão obtidas para os eletrodos tubulares de aço comum ensaiados a diferentes velocidades de fluxo em solução de 500 ppm de molibdato de sódio	79
TABELA 7	- Taxas de corrosão obtidas para os eletrodos tubulares de aço comum ensaiados a diferentes velocidades de fluxo em solução de 200 ppm de nitrito de sódio	81
TABELA 8	- Taxas de corrosão obtidas para os eletrodos tubulares de aço comum ensaiados a diferentes velocidades de fluxo em solução de 500 ppm de polifosfato de sódio	82

LISTA DE SÍMBOLOS

- k_C - coeficiente convectivo de transferência de massa
- l - comprimento
- $C_{A\infty}$ - concentração de A na corrente livre
- $C_{Am/f}$ - concentração de A na interface metal/fluido
- C_{AS} - concentração de A na superfície sólida
- C_{Ab} - concentração de A no seio do fluido
- c - concentração molar total
- D - diâmetro da tubulação
- D_{AB} - difusividade mássica ou coeficiente de difusão do componente A através do componente B
- L - dimensão característica
- d - espessura da camada limite
- f - fator de atrito
- N_A - fluxo molar de A
- $J_{A,z}$ - fluxo molar de A na direção z
- $N_{A,z}$ - fluxo molar de A na direção z relativamente a coordenadas espaciais fixas
- Y_A - fração molar do componente A
- dy_A/dz - gradiente da fração molar do componente A na direção z
- dc_A/dz - gradiente de concentração de A na direção z
- ρ - massa específica
- Re - número de Reynolds
- Sc - número de Schmidt
- R - raio interno da tubulação
- e - rugosidade
- T_0 - tensão de cisalhamento
- ΔP - variação de pressão

- v - velocidade
- μ - viscosidade absoluta
- ν - viscosidade cinemática

RESUMO

Estudou-se a influência da velocidade do meio na corrosão do aço baixo carbono, em soluções aquosas neutras de molibdato de sódio, nitrito de sódio, polifosfato de sódio e metavanadato de sódio, à temperatura ambiente.

A avaliação foi feita através de ensaios de imersão em meio estagnado, curvas de polarização potencioestáticas, curvas de variação do potencial de corrosão com o tempo e de ensaios de perda de massa e variação do potencial de corrosão de amostras tubulares em um sistema de recirculação forçado.

A velocidade do meio influencia de forma diversa os sistemas estudados. Nos sistemas polifosfato de sódio e metavanadato de sódio, a influência da velocidade foi significativa, sendo que, no primeiro caso, a corrosão parece ser controlada pela dissolução e posterior difusão dos produtos de corrosão, enquanto que, no segundo caso, a corrosão parece ser influenciada pela difusão de oxigênio até a superfície metálica.

Nos sistemas nitrito de sódio e molibdato de sódio a influência da velocidade não foi significativa, possivelmente porque, ambos inibidores, nas concentrações estudadas passavam o aço rapidamente, mesmo em meios estagnados.

ABSTRACT

The influence of flow velocity on the corrosion of mild steel was studied in neutral aqueous solutions of sodium molybdate, sodium nitrite, sodium polyphosphate and sodium metavanadate at room temperature.

The assessment of such influence was done by means of weight loss measurements, polarization curves and potential/time curves in stagnant medium, and weight loss measurements and potential/time curves of tube samples in a flow loop system.

Flow velocity affects the systems studied in different ways. Flow velocity influence on sodium polyphosphate and sodium metavanadate is significant. On sodium polyphosphate, corrosion seems to be controlled by dissolution and further diffusion of corrosion products, while on sodium metavanadate it is apparently controlled by the diffusion of oxygen to the metal surface.

Flow velocity influence was not significant on sodium nitrite and sodium molybdate systems, possibly because both inhibitors quickly passivate steel at the concentrations studied, even in a stagnant medium.

INTRODUÇÃO

Os aços baixo carbono são os materiais mais utilizados em indústrias de processos em nível mundial. Estes materiais termodinamicamente estão sujeitos à oxidação, quando expostos ao ar ou a eletrólitos líquidos diversos. Os meios líquidos a que os aços mais frequentemente são expostos são soluções aquosas neutras aeradas.

Diversas metodologias de combate ao processo corrosivo do aço nestas soluções tem sido estudadas. Uma das técnicas mais difundidas e estudadas é a dos inibidores de corrosão. Estas substâncias agem de forma a eliminar ou reduzir as taxas de corrosão, tornando as perdas de material aceitáveis e os processos de fabricação muito mais seguros e econômicos.

Inicialmente, os inibidores eram estudados em soluções estagnadas. Logo observou-se que a agitação da solução por vezes melhorava o caráter inibidor da mesma, enquanto que outras vezes o prejudicava.

Logo os estudos de inibidores passaram a levar em consideração a agitação ou a velocidade do meio. Com a introdução da mecânica dos fluidos e transferência de massa no estudo dos inibidores, a análise passou a ser feita em função de parâmetros tais como, número de Reynolds, número de Sherwood

e número de Schmidt. As camadas limite hidrodinâmica e de concentração são consideradas parâmetros essenciais no estudo dos processos de corrosão em meios em movimento.

Neste trabalho foi estudada a ação inibidora de polifosfato de sódio, metavanadato de sódio, nitrito de sódio e molibdato de sódio sobre aço baixo carbono, à temperatura ambiente, em soluções aquosas aeradas. A ação destes compostos foi estudada em meio estagnado e em meio com fluxo, mais especificamente em uma faixa de Reynolds turbulenta.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

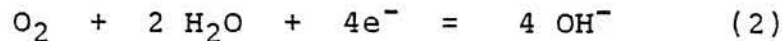
1.1 DISSOLUÇÃO DO FERRO E PASSIVIDADE

1.1.1 *Dissolução do ferro*

O ferro dissolve-se conforme a reação global abaixo:



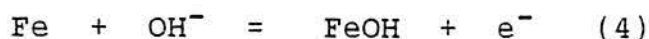
Como a reação acima é uma reação de oxidação, deve vir acompanhada de uma reação de redução. As reações de redução mais comuns são a reação de redução do oxigênio dissolvido e a reação de redução do íon hidrogênio:



A redução do hidrogênio é a reação catódica mais comum em meios ácidos. A reação de redução do oxigênio dissolvido é comum em meios neutros aerados.

A passagem direta de íons metálicos do retículo cristalino para a solução conforme indica a equação (1) não acontece. Os átomos metálicos estão em posições de baixa energia dentro do retículo cristalino. Mesmo que após a dissolução, o metal passe para um estado de mais baixa energia que o anterior, é necessária uma certa energia de ativação para que a passagem ocorra. Por isso a dissolução de um íon metálico normalmente ocorre em várias etapas, a fim de minimizar a energia necessária.

Vários modelos cinéticos têm sido propostos para a dissolução do ferro^{1,2,3,4}. O modelo proposto por Bockris¹ é descrito abaixo:



Em todos os modelos propostos fica clara a participação de íons hidroxila no processo de dissolução, ocorrendo mesmo em meios ácidos. Admite-se que a concentração de íons OH^- na vizinhança do eletrodo é maior que no seio da solução, de forma a garantir a eletroneutralidade da solução devido à dissolução de íons Fe^{++} .

Em meios neutros a quantidade de íons H^+ é muito baixa, a reação catódica mais comum é a reação de redução do oxigênio dissolvido. Esta reação, assim como a reação de oxidação do ferro, também ocorre em etapas⁵:

- a. transferência de oxigênio através da interface atmosfera/solução;
- b. transporte de oxigênio através da solução por convecção e difusão para regiões próximas à superfície metálica;
- c. transporte de oxigênio por difusão através da camada limite difusional até a interface metal/solução;
- d. transferência de carga na superfície do eletrodo.

A reação catódica não deve ocorrer conforme indicado na equação (2). Nesta equação seria necessário a quebra da ligação da molécula de oxigênio. West⁶ sugere um mecanismo mais fácil:





A equação (7) é provavelmente a etapa controladora da velocidade.

1.1.2 *Passividade*

Uhlig⁷ oferece duas definições para passividade:

- "Um metal ativo na Série de Força Eletromotriz, ou uma liga composta de tais metais, é considerada passiva quando seu comportamento eletroquímico se torna o de um metal menos ativo ou de um metal nobre."
- "Um metal ou liga é passivo se resiste à corrosão em um ambiente onde termodinamicamente há um grande decréscimo de energia livre associada com sua passagem do estado metálico para produtos de corrosão apropriados."

Inúmeras outras definições podem ser encontradas na literatura. De qualquer forma sabe-se que a passividade metálica é um fenômeno de grande interesse tecnológico e científico. Este fenômeno vêm sendo estudado desde que foi observado pela primeira vez por Keir em 1790, conforme revisão histórica feita por Uhlig⁷.

Muitos metais quando em contato com oxidantes fortes, apresentam um decréscimo acentuado na velocidade de corrosão. Este decréscimo ocorre após atingido um certo potencial conhecido como potencial de Flade. Em potenciais maiores que o potencial de Flade, a dissolução do metal ocorre a uma taxa constante através do filme de óxido⁶. Isto ocorre, porque com o aumento do potencial, há um espessamento progressivo do filme, de forma que o campo elétrico seja constante. Segundo Vetter⁸, a constância da corrente na região passiva, em ensaios

potenciostáticos, se deve à manutenção do filme de óxido, que vai sendo lentamente dissolvido, e simultaneamente reformado na interface metal-filme.

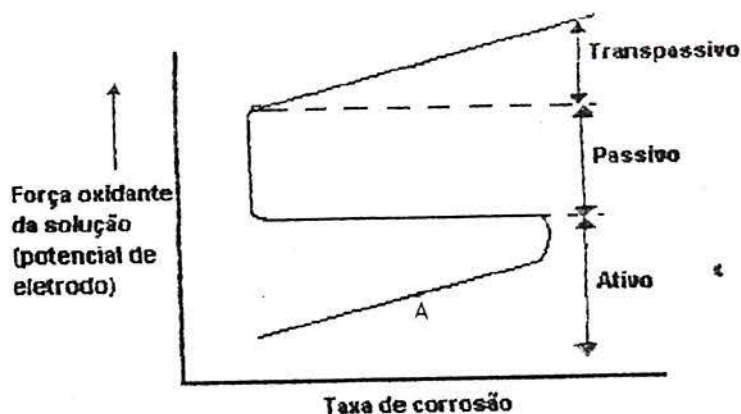


Fig. 1 - Características da corrosão de um metal ativo-passivo como função da força oxidante da solução (potencial de eletrodo)

FONTE: FONTANA⁹

Atualmente há duas teorias comumente aceitas para explicar o processo de passivação: teoria da adsorção e teoria do filme de óxido.

Teoria do filme de óxido:

Em 1836, Faraday explicou o fenômeno da passividade devido à formação de uma fina camada de óxido sobre a superfície metálica. Esta película atuaria como uma barreira à dissolução de íons metálicos. Ainda hoje esta teoria está em uso. Atualmente sabe-se que esta camada não é formada necessariamente apenas por óxidos, mas também por outros produtos sólidos da reação. Como o processo é muito rápido, acredita-se que não é possível que haja tempo suficiente para

um processo de nucleação e crescimento de óxido. Nestes casos, é possível que a passivação se deva inicialmente à uma monocamada de óxido ou hidróxido do metal.

Uhlig¹⁰ em sua revisão cita Bennett e Burnham que em 1916 concluíram que o filme de óxido sobre ferro passivado em HNO_3 , não era um óxido estequiométrico, mas um óxido de valência maior, um filme de FeO_3 estabilizado por adsorção na superfície metálica. Esta afirmação foi sustentada por Bancroft e Porter em 1936, com ferro polarizado anodicamente em solução de KOH . Posteriormente, segundo Uhlig¹⁰, Bonhoeffer, Nagayama e Cohen e, Uhlig e O'Connor encontraram evidências de que a camada de óxido era composta por ferro hexavalente.

Armstrong e Thirsk¹¹ estudaram adsorção de ânions e formação de finos filmes anódicos através de medidas de impedância em corrente alternada. Encontraram que a adsorção específica de ânions não pode ser considerada como uma causa geral para a passividade. Em alguns casos os filmes bidimensionais passivam o metal e, em outros casos filmes tridimensionais têm este efeito. A faixa de potenciais onde os filmes bidimensionais são estáveis pode variar consideravelmente.

Teoria da Adsorção:

Segundo Uhlig¹⁰, esta teoria atribui a passividade à redução da velocidade de reação na interface filme passivo-metal. Faraday propôs esta teoria como alternativa ao seu modelo de filme de óxido. Entretanto, na época a terminologia *adsorção* ainda não era utilizada. Fredenhagen em 1903, propôs

que o filme passivo sobre o ferro era apenas uma camada de oxigênio que reduzia a taxa de dissolução metálica. Muitos outros autores aceitaram este modelo como alternativo ao do filme de óxido. Em 1946, Uhlig propôs que este filme, que por vezes é menos espesso que uma monocamada, seria a causa primária da passividade em metais de transição e suas ligas. Isto ocorreria devido ao fato de que estes metais têm subníveis eletrônicos d desemparelhados, o que facilitaria a quimissorção do oxigênio.

O oxigênio não precisaria ser adsorvido em toda a superfície, mas principalmente nos sítios ativos. A adsorção nos sítios ativos provocaria uma queda na velocidade de dissolução, provocando uma polarização anódica da superfície, favorecendo a adsorção de mais oxigênio.

Composição e crescimento do filme passivo sobre o ferro

As dificuldades existentes na determinação da estrutura do filme passivo sobre o ferro devem-se à sua diminuta espessura. Na maior parte dos casos, os filmes passivos crescem com o aumento no potencial anódico, a uma taxa de 1 a 3 nm/V¹². O filme passivo sobre o ferro em soluções aquosas cresce até aproximadamente 5 nm em potenciais menores que o potencial de evolução de O₂. Várias técnicas têm sido utilizadas para esta análise.

Vetter⁸ cita os resultados encontrados por Iitaka e colaboradores e Mayne e colaboradores, que encontraram filmes passivos sobre o ferro formados em várias condições, como sendo de gama-Fe₂O₃ ou Fe₃O₄ através de difração de elétrons.

Galvele¹³ apresenta em forma gráfica a estrutura da película passiva formada sobre o ferro em soluções neutras, segundo Nagayama e Cohen¹⁴.

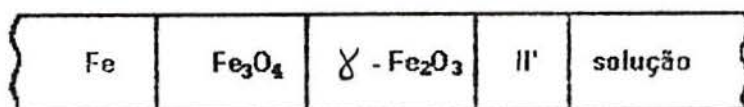


Fig. 2 - Composição da película passiva sobre o ferro

FONTE: GALVELE¹³

Na figura, a fase II' corresponde a óxido férrico, com átomos de ferro de valência superior a 3, a fim de compensar a presença de vacâncias existentes nesta fase.

Sato¹⁵ encontrou que em soluções ácidas o filme formado é composto de uma camada de Fe₃O₄ adjacente ao metal e uma camada externa de gama Fe₂O₃. Em soluções neutras, Sato observou que a composição depende dos ânions da solução. Em solução de borato, tem-se um filme de óxido de ferro III e em fosfato um óxido misto de ferro II e III.

A incorporação de ânions do eletrólito ocorre presumivelmente, somente quando o filme cresce na interface óxido/eletrólito e, segundo Leach e Pearson¹⁶, sua concentração no filme é tanto maior quanto maior for a relação entre as concentrações [ânion]/[OH⁻] na superfície do filme.

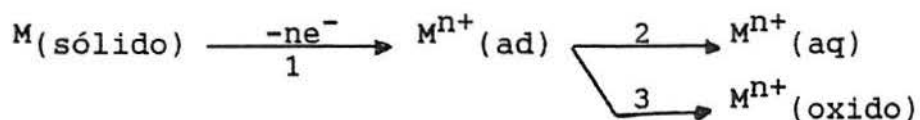
Kruger e colaboradores¹⁷ usando espectroscopia de absorção de raios-X, estudaram a composição de filmes sobre o aço, preparados em diferentes soluções passivantes, com Cr (cromato de potássio) e sem Cr (nitrito de sódio). Obtiveram dados que confirmam as estruturas de gama-Fe₂O₃ e Fe₃O₄, mas com

distâncias Fe-Fe diferentes das encontradas em óxidos cristalinos anidros. Os resultados encontrados também sugerem que os filmes têm um grau de ordem menor que os óxidos cristalinos utilizados como padrões. Nos filmes que contém Cr o ordenamento é ainda menor. Esses filmes mostram um certo grau de covalência, exibindo uma estrutura com tendência a vítrea aumentada quando o conteúdo de cromo é maior.

Graham e colaboradores¹⁸ estudaram a natureza de filmes de óxidos formados sobre ferro em solução tampão de borato, pH 8,4. Foi encontrado, através de várias técnicas, incluindo espectroscopia Mossbauer, que o filme passivo é provavelmente formado de pequenas partículas de gama-Fe₂O₃ sem qualquer OH⁻ incorporado.

Tsuru e colaboradores¹⁹ estudando a passivação do ferro em soluções neutras de borato de sódio, com auxílio de um eletrodo rotatório de disco e anel, verificaram que o crescimento do filme passivo não é afetado pelas condições de fluxo da solução.

Sato¹² apresenta em sua revisão, o modelo cinético de passivação de Griffin, no qual uma fase diluída de íons hidróxi-metais adsorvidos é transformada em uma fase condensada de camada de óxido contínua na superfície metálica:



passo 1 - hidrólise oxidativa formando íons hidróxi-metálicos adsorvidos

passo 2 - dissolução ou dessorção destes íons metálicos hidratados adsorvidos dentro do eletrólito aquoso.

passo 3 - transformação bidimensional formando uma fase condensada da camada de óxido metálica

A transformação de fase ocorreria a um certo potencial onde a interação entre íons metálicos hidratados adsorvidos é maior que um valor limite, e a taxa de dissolução metálica é consideravelmente diminuída pela cobertura completa de uma camada superficial de óxido.

1.2 INIBIDORES DE CORROSÃO

Segundo a norma ISO²⁰, " inibidor de corrosão é uma substância química que diminui a taxa de corrosão, quando presente no sistema em uma concentração adequada sem variação significativa de qualquer agente corrosivo".

Esta definição exclui uma série de substâncias que são comumente conhecidas como inibidores, tais como: amônia, ciclohexilamina, carbonato de sódio, hidrazina, sulfito de sódio e outros. Estas substâncias atuam como neutralizantes (diminuindo a concentração de íons H^+) ou como sequestrantes (diminuem a concentração de O_2 dissolvido ou outros agentes agressivos). Atuam, na verdade, modificando o meio para torná-lo menos agressivo à superfície metálica com a qual estão em contato.

A utilização de inibidores de corrosão é apenas uma das técnicas disponíveis para deter ou diminuir a velocidade do processo de deterioração do metal. Outras técnicas de proteção são utilizadas tais como: proteção catódica por corrente impressa, por anodo de sacrifício, revestimentos metálicos, tintas e outros.

Entretanto, a grande utilização de inibidores de corrosão nos mais variados ambientes (meios aquosos variados, produção e

refino de petróleo, etc), ocorre devido à versatilidade, grande disponibilidade destes produtos no mercado e facilidade de manuseio.

Os inibidores de corrosão normalmente são adequados para inibir a corrosão de um determinado metal em um ambiente específico. Alguns inibidores atuam sobre uma gama maior de metais ou ligas, entretanto, não há um inibidor universal.

1.2.1 *Classificação dos inibidores*

Os inibidores podem ser classificados de diversas maneiras. Uma das maneiras mais simples é classificá-los quanto à sua natureza química, como orgânicos ou inorgânicos. Entretanto, esta classificação nada acrescenta ao entendimento de como eles atuam.

Fontana e Greene⁹ classificaram estes compostos em inibidores de adsorção, retardantes da reação de evolução de H_2 , sequestrantes, oxidantes e inibidores de fase vapor. Galvele¹³ os classifica como passivantes, neutralizantes, inibidores para meio ácido e em fase vapor. Autores russos²¹, classificam em tipo A e tipo B. Os inibidores do tipo A são formadores de filme, os do tipo B incluem os sequestrantes ou desativadores; sendo estas modalidades ainda subclassificadas.

Todos os inibidores necessitam de uma concentração mínima, ainda que pequena, para atuar. Esta concentração depende do metal e da agressividade do meio. Em relação a esta concentração mínima, os inibidores são classificados em seguros ou perigosos, isto é: inibidores perigosos são aqueles que quando utilizados em uma concentração abaixo da mínima

necessária aceleram o ataque corrosivo, enquanto que os seguros não acentuam o ataque nestas condições.

Dean e colaboradores²², utilizaram uma metodologia de classificação em função dos mecanismos de atuação bastante adequada. Este sistema divide os inibidores em formadores de barreira, neutralizantes, sequestrantes ou desativadores e miscelâneos.

Formadores de barreira - formam barreiras na superfície metálica, são a categoria mais ampla de inibidores. Os formadores de barreira são subdivididos em:

Formadores de camada adsorvida - adsorvem fortemente na superfície metálica interferindo com a reação catódica e/ou anódica. Se interferem com a reação anódica são chamados de anódicos, se com a reação catódica são chamados de catódicos; se interferem com ambas as reações são chamados de mistos. São geralmente compostos orgânicos e atuam com eficiência em meios ácidos. Sua utilização em meios neutros não é muito difundida. Como exemplos pode-se citar o mercaptobenzotiazol de sódio e imidazolina, que atuam sobre aço em meios não ácidos.

Oxidantes-passivadores - variam o potencial eletroquímico do metal até uma região onde é formado um óxido ou hidróxido estável e insolúvel que protege a superfície metálica. São inibidores baratos, efetivos a baixas concentrações, reduzindo efetivamente taxas de corrosão. São úteis em soluções aquosas

neutras, principalmente para o aço. Alguns são muito conhecidos como os cromatos, nitritos e molibdatos.

Formadores de camada de conversão - formam um composto insolúvel na superfície metálica, sem necessariamente haver uma oxidação. São auxiliados pela presença de íons divalentes, tais como zinco, cálcio e magnésio. Os cátions diminuem a solubilidade dos compostos de ferro e interferem com a redução catódica do oxigênio na superfície do metal. Um dos exemplos mais comuns são os fosfatos, que atuam sobre aço, cobre, alumínio e zinco.

Inibidores neutralizantes

Os inibidores neutralizantes diminuem a concentração de íons H^+ , influenciando na reação de redução desses íons a gás hidrogênio. Esta reação também é importante em águas neutras em temperaturas acima da ambiente, pois em temperaturas elevadas aumenta a difusividade do íon H^+ . Além disso, em meios neutros à temperatura ambiente podem ocorrer reações locais elevando a concentração de H^+ .

Inibidores desativadores ou sequestrantes

Removem compostos químicos específicos presentes em pequenas concentrações. São utilizados, por exemplo, para remover O_2 da água de alimentação de caldeiras (hidrazina e sulfito de sódio), HCl proveniente da decomposição de alguns hidrocarbonetos clorados (aminas voláteis, dioxano, metilbutinol), HCl em sistemas não aquosos (óxido de etileno).

Miscelâneos

São compostos que interferem com processos que, em última análise, resultam em corrosão.

Biocidas - inibem o crescimento de bactérias em sistemas de resfriamento. Estas bactérias são de tipos variados, sendo que as mais conhecidas são as redutoras de sulfato. Tais bactérias, é sabido, estimulam a corrosão.

Inibidores de formação de escamas - Previnem a formação de escamas em superfícies de transferência de calor, formando precipitados moles e não aderentes na superfície metálica

1.2.2 *Inibidores para aço em meios aquosos neutros*

Meios aquosos em estudos de corrosão podem ser considerados neutros em uma faixa de pH de 5,5 a 10. Nesta faixa de pH, os filmes formados ao ar são, em geral, estáveis²³. Em pHs menores, a superfície metálica fica isenta de óxido, sendo que neste caso os inibidores de adsorção são muito utilizados. Em soluções neutras a inibição normalmente ocorre devido a compostos que formam ou apenas estabilizam um filme superficial protetor²⁴.

Segundo a classificação de inibidores proposta por Dean et alii²², os inibidores que atuam efetivamente em meios aquosos neutros são os *formadores de barreira*, mais especificamente os oxidantes-passivadores e os formadores de camada de conversão. Entretanto, outros autores^{5,25} costumam classificar os

inibidores para soluções aquosas neutras como anódicos, catódicos ou mistos.

Dentre os inibidores anódicos mais utilizados para aço em soluções neutras estão cromatos, nitritos, molibdatos, fosfatos, boratos, silicatos, etc. Estes inibidores atuam mantendo e, possivelmente, acelerando o crescimento do filme preexistente formado ao ar²³. O ânion inibidor, em conjunto com o oxigênio dissolvido também atua na manutenção e reparo do filme de óxido formado. O primeiro passo necessário parece ser a adsorção do íon inibidor, seguido pelo crescimento do filme de óxido por um mecanismo similar ao encontrado no ar seco. Yao²⁶ garante a existência do processo de adsorção mesmo sobre superfícies metálicas cobertas de óxido baseado em medições do calor de adsorção de amins alifáticas feitas sobre superfícies oxidadas, que mostrou ser levemente maior do que para superfícies na forma reduzida.

Em alguns casos, como no caso do cromato²⁷, observa-se a incorporação do ânion inibidor na película de óxido. Para outros inibidores, como o nitrito e benzoato este efeito não é observado.

É importante distinguir, dentre os inibidores anódicos, os que são efetivos na ausência de oxigênio, dos que necessitam da presença do mesmo. Pryor e Cohen²⁸ testaram vários inibidores anódicos e concluíram que apenas o nitrito e o cromato eram capazes de enobrecer o potencial na ausência de ar. Desta forma o oxigênio passa a ter papel importante, não só como despolarizador catódico, mas como participante efetivo na formação do filme de Fe_2O_3 na superfície metálica.

Os inibidores anódicos que necessitam da presença de oxigênio para atuarem são conhecidos como não oxidantes ou fracamente oxidantes, mas eles também num primeiro momento são adsorvidos sobre a camada de óxido preexistente. A quantidade de oxigênio necessária para que estes inibidores atuem é pequena e depende do ânion. Normalmente a quantidade de oxigênio dissolvido presente em soluções saturadas de ar é suficiente. A necessidade de oxigênio é explicada segundo Thomas²⁴, pela necessidade de oxidação dos compostos ferrosos a férricos que são mais insolúveis. Um aumento na oferta de oxigênio à superfície metálica é capaz de acelerar o processo de inibição e diminuir a concentração crítica do ânion inibidor.

Apesar da distinção feita entre oxidantes e não oxidantes, não existe uma relação direta entre a força oxidante e a capacidade inibidora. Oxidantes fortes como permanganato são inibidores muito fracos.

Dentre os inibidores classificados como formadores de camada de conversão, os fosfatos são o exemplo mais comum. Este tipo de inibidor é também classificado como catódico, uma vez que ele tende a formar compostos insolúveis, hidróxidos e sais, que se depositam sobre as áreas catódicas. Estes filmes restringem a difusão de oxigênio dissolvido para a superfície metálica. Um exemplo é a ação de íons zinco que reagem com hidroxilas formadas em sítios catódicos, formando um hidróxido de zinco insolúvel parcialmente protetor sobre este sítio²⁵. Fosfatos e silicatos também tem características semelhantes, formando filmes como $(ZnFe)HPO_4$ e $FeSiO_3$ ²². O cromato,

comumente classificado como inibidor oxidante-passivante, pode também ser considerado formador de camada de conversão, uma vez que ele é incorporado de tal forma ao filme que este é do tipo $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$.

a. *Molibdato de sódio*

O efeito inibidor da corrosão por molibdato de sódio sobre o aço tem sido investigado desde o início da década de 50²⁹. Inicialmente sua ação inibidora era comparada com a de outros ânions XO_4^- . Sua utilização em grande escala iniciou-se a partir da década de 80 devido a restrições ambientais ao cromato de sódio. O cromato, inibidor eficaz para metais ferrosos e não ferrosos em larga faixa de pH²⁰, hoje só é utilizado em sistemas de baixa concentração (menor que 20 ppm) e, em conjunto com outros inibidores.

O molibdato tem sido muito utilizado conjuntamente com outros inibidores em sistemas de refrigeração de águas. Robitaille e Bilek³⁰ fizeram um estudo comparativo de custos de tratamentos com formulações à base de molibdato e outros sistemas não cromato, observando que o molibdato é competitivo economicamente. O molibdato quando utilizado sozinho tem custo maior que tratamentos à base de cromato, mas é competitivo quando em formulações com outros inibidores.

Seus efeitos sinérgicos com outros inibidores tem sido muito estudados. Juntamente com nitrito de sódio mostrou-se bom inibidor para sistemas de lama de carvão³¹, para águas de refrigeração^{32,33,34}. Ele tem sido usado em conjunto com silicatos, amino fosfonatos, ortofosfatos, polifosfatos,

acrilatos, e outros inibidores em sistemas de refrigeração abertos³⁴. Em refrigerantes de motores tem sido utilizado conjuntamente com nitritos, nitratos, fosfatos, silicatos, benzoatos, aminofosfonatos e outros.

Na revisão feita por Vukasovitch e Farr³⁵ sobre o mecanismo de inibição por molibdato, tem-se que o molibdato é capaz de promover a formação do filme de óxido, aumentar a zona passiva a baixar a corrente passiva residual. Ele também reduz a corrente transpassiva e induz a repassivação dos pites. A transição ativo-passiva na presença de molibdato parece ocorrer, segundo os autores, devido à formação inicial de molibdato de ferro III que ajuda a polarizar o eletrodo.

Stranick³⁶ concluiu que o molibdato é incapaz de passivar o ferro em ambientes desaerados neutros e alcalinos, uma vez que não é um oxidante forte. Ele também observou que quanto maiores as concentrações de molibdato, menores eram as densidades de corrente críticas e mais nobres se tornavam os potenciais de pite. Essa relação inversa entre concentração de molibdato e densidade de corrente crítica, foi creditada à maior adsorção de molibdato sobre o filme de óxido de ferro o que reforçaria o filme através da incorporação do molibdato adsorvido ao mesmo. Bertarello³⁷ também encontrou que quanto maior a concentração de molibdato, mais anódico se torna o potencial de pite. A mesma autora verificou a atuação efetiva do inibidor a partir de 50 ppm em solução aquosa neutra.

Ainda segundo Stranick³⁶, o molibdato não é eficiente em soluções ácidas. Em pHs ácidos, haveria formação de isopolimolibdatos que devido a efeitos estéricos não seriam

facilmente adsorvidos nem incorporados ao filme. Além disso, em meio ácido ocorreria a formação de complexos de heteropolimolibdato férrico solúveis $(\text{FeMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)^{-3}$. Esta formação facilita a dissolução de íons Fe^{+++} e não permite a formação de um filme passivo. Ele ainda relata em sua revisão que, em sistemas passivados com molibdato, que terminem na região transpassiva, é comum encontrar molibdato dentro de pites. Este molibdato diminui o crescimento do pite e não permite que pites em formação alcancem a condição crítica para continuarem crescendo.

b. *Metavanadato de sódio*

Na revisão feita por Mercer²⁰, é citado que o principal uso dos vanadatos parece ser em plantas de remoção de CO_2 , onde a utilização de cromato apresenta problemas. Ainda segundo Mercer, foi publicado mais recentemente que o NaVO_3 é utilizado em soluções hidróxido de lítio-brometo de lítio em refrigeradores de absorção e em fervedores de alta temperatura.

Os vanadatos são citados como inibidores úteis na presença de alcanolaminas (utilizadas na absorção de substâncias ácidas (CO_2 , H_2S , COS e HCN) em correntes gasosas). As alcanolaminas são muito agressivas ao aço se gases ácidos estão dissolvidos nelas, sendo que o problema se acentua em superfícies de troca térmica³⁸.

Senna³⁹ observou que o metavanadato inibe a corrosão do aço em concentrações mínimas de 20 ppm, sendo que sua ação é prejudicada pela presença de frestas e bordas do corpo de prova. Sua ação pressupõe a presença de O_2 , deslocando o

potencial para dentro da zona passiva. É sensível à presença do íon cloreto, que provoca o rompimento do filme passivo. Da mesma forma que na presença de molibdato, o potencial de pite torna-se mais anódico com o aumento na concentração do inibidor.

c. Nitrito de sódio

É utilizado desde os anos 40. É classificado como inibidor anódico, é efetivo em baixas concentrações para aço, mas pode ser agressivo para zinco e alumínio. Também pode causar problemas em cobre e ligas. É um inibidor oxidante, isto é, é capaz de levar o potencial do aço para valores mais nobres mesmo em ausência de oxigênio²³; pode também passivar o aço já oxidado⁵. Sua ação é enfraquecida pela presença de íons agressivos, como cloretos, sulfatos e nitratos, quando presentes em determinadas concentrações. Se a concentração destes íons exceder uma determinada concentração crítica, ocorre ataque localizado^{20,23}. Segundo Boffard⁴⁰, ocorrerá ataque se a relação em peso entre o inibidor e a totalidade dos íons agressivos for menor que 1.

Quando ocorre corrosão mesmo em presença de nitrito, há redução do nitrito à amônia com conseqüente aumento no pH e queda na concentração de nitrito o que, por sua vez, aumenta a corrosão.

Nitrito é frequentemente usado sozinho, mas também é muito utilizado em formulações para sistemas de refrigeração conjuntamente com molibdato³⁴, fosfonatos³³, polifosfatos⁴¹, benzoatos²⁰, boratos²⁰.

Segundo Mercer²⁰, o mecanismo de inibição por nitritos envolve manutenção e reforço do filme natural formado ao ar na superfície metálica. Entretanto não é possível considerar que o nitrito faça parte do filme efetivamente como fazem cromatos, fosfatos e benzoatos. Isto porque estudos de difração eletrônica não observaram a presença do mesmo na composição do filme. Apesar disso, ele tem um efeito significativo ou na composição do filme ou na sua estrutura, uma vez que os filmes formados em presença de nitrito são mais estáveis que os formados na presença de benzoato, por exemplo. Quando uma amostra previamente inibida em solução de nitrito é colocada em meio não inibido e não agressivo, o potencial da mesma permanece em valores mais nobres, não caindo imediatamente para valores ativos.

d. *Polifosfatos*

Os polifosfatos são considerados inibidores catódicos^{5,21,42,43}, ou segundo alguns autores^{44,45}, inibidores mistos, pois interfeririam em ambas as reações, anódica e catódica. São usados em meios neutros aerados. Além disso são relativamente inócuos à saúde. Começaram a ser utilizados no final dos anos 30, para prevenir a deposição de carbonato de cálcio em águas de abastecimento públicas. Logo observou-se que inibiam a corrosão de metais ferrosos, mesmo em quantidades pequenas.

Uma grande variedade de polifosfatos é utilizada⁴³, sendo que os mais comuns são pirofosfato, tripolifosfato e

hexametáfosfato (este último comercialmente conhecido também como sal de Graham).

Seu mecanismo de ação consiste na formação de depósitos em sítios catódicos, sob as condições alcalinas existentes nestes sítios. Requerem a presença de cátions divalentes como Zn, Ca e Mg que precipitarão com os fosfatos²⁰. Em soluções neutras, a presença destes íons inibe a corrosão pela formação de escamas de calcário insolúvel na superfície metálica. Além disso eles diminuem a solubilidade dos compostos de ferro e interferem na redução catódica do oxigênio na superfície do metal²². Butler⁴³ considera os polifosfatos como agentes complexantes que formam partículas coloidais com íons divalentes. Estas partículas positivamente carregadas migram para os cátodos e constroem um filme auto-retardante, diminuem o potencial catódico e restringem o suprimento de oxigênio à superfície. Este filme é construído mais facilmente se traços de ferro estão presentes na água. O filme é considerado um fosfato duplo cálcio-ferro.

A relação ótima entre o polifosfato e os íons divalentes foi estudada por muitos pesquisadores^{25,40,43}, e depende da qualidade da água e da velocidade do meio.

Segundo Saha e Kurmaih⁴², existe a formação, devido a um processo de quimissorção, de complexos metal-inibidor cíclicos de 5 ou 6 membros. Além deste complexo metal inibidor, existe a formação de um complexo de cálcio que precipita sobre o metal e faz parte do filme protetor.

Sua efetividade aumenta com a movimentação da solução, mas diminui com o aumento da temperatura, uma vez que em temperaturas acima de 40°C há a reação de hidrólise para

ortofosfato. O ortofosfato não é efetivo como inibidor na concentração em que está sendo formado²⁵. Se íons divalentes estão presentes, ocorre deposição excessiva de fosfatos sobre superfícies de transferência de calor. Isto reduz sobremaneira a eficiência do equipamento de processo e pode causar corrosão localizada sob o depósito (células de concentração de oxigênio)³².

Nos tratamentos à base de fosfatos existe a possibilidade de ataque por pites na presença de íons cloretos, quando uma camada incompleta é formada⁴⁰.

Atuam sinergicamente com outros inibidores. Nestes casos a concentração necessária de polifosfato é bastante reduzida. São comumente usados com nitrito e molibdato^{32,41} e silicatos⁴³.

1.3 INFLUÊNCIA DA MOVIMENTAÇÃO DO MEIO NO PROCESSO CORROSIVO

1.3.1 *Regimes de escoamento*

Ao se analisar a influência da movimentação do meio fluido em processos de deterioração de metais, é muito importante caracterizar o movimento do fluido. Esta caracterização normalmente é feita pelo parâmetro adimensional conhecido como número de Reynolds⁴⁶, definido como o produto da velocidade pela dimensão característica do sistema dividido pela viscosidade cinemática do fluido.

$$Re = \frac{v * L}{\nu} \quad (10)$$

O número de Reynolds classifica os escoamentos em laminares e turbulentos. O escoamento laminar é assim chamado devido ao fluido escoar em lâminas e, somente haver mistura entre as lâminas em nível molecular. O escoamento turbulento tem natureza flutuante devido a pequenos pacotes de partículas que são transportados entre camadas. A transição entre os dois tipos de escoamento varia conforme a geometria do sistema. Para dutos circulares a transição ocorre quando o número de Reynolds atinge o valor de 2300, sendo a dimensão característica o diâmetro do duto.

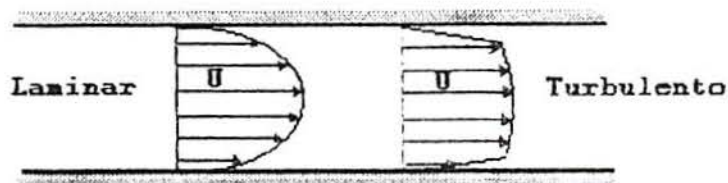


Fig. 3. - Distribuição de velocidades

FONTE: ROMEO ET ALII⁴⁷

3.2 *Transferência de quantidade de movimento - formação da camada limite*

O conceito de camada limite surgiu a partir dos estudos feitos por Prandtl⁴⁸ no início do século. Ele observou que a transferência de quantidade de movimento em um fluido em contato com um corpo sólido se faz sentir apenas em uma fina camada próxima ao corpo. Nesta camada as forças de fricção estabelecem um perfil de velocidades no fluido. Na região de fluido mais afastada do corpo sólido, as forças de fricção podem ser desprezadas e, portanto, a velocidade do fluido não sofre modificações.

A espessura da camada limite é arbitrariamente definida como a distância a partir da superfície onde a velocidade atinge 99% do valor da velocidade da corrente livre. Esta espessura não é constante uma vez que a transferência de quantidade de movimento vai adentrando no seio do fluido com o progresso do escoamento.

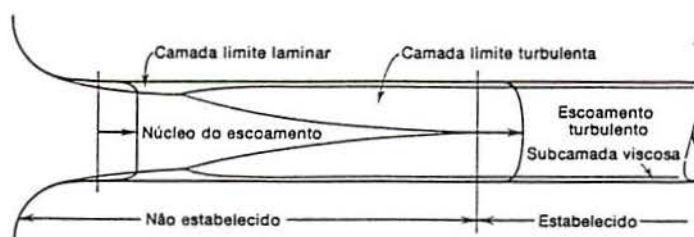


Fig. 4 - Formação da camada limite ao longo de um duto circular
 FONTE: VENNARD⁴⁹

Segundo Prandtl⁴⁸, até uma distância x do início do escoamento, o fluxo dentro da camada limite é laminar. Nesta região a camada limite é conhecida como camada limite laminar. Com o progresso do escoamento, o fluxo dentro da camada limite passa a ser turbulento. Nesta região existe uma fina camada de fluido onde o fluxo é laminar e os gradientes de velocidade são muito grandes.

1.3.3 Fator de atrito em escoamentos internos

Em escoamentos viscosos internos há perda de pressão devido à fricção entre a parede sólida e o fluido. Em escoamento laminar existe uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a perda de pressão na camada limite. Hagen-Poiseuille derivou uma equação (11) para a perda de pressão e com auxílio da Lei de Newton da Viscosidade obtém-se uma relação linear entre tensão de cisalhamento e velocidade média do escoamento (12).

$$\Delta P = \frac{8 \cdot \mu \cdot L \cdot v}{R^2} \quad (11)$$

$$T_o = \frac{4.u.v}{R} \quad (12)$$

von Kármán desenvolveu uma equação (13) para a tensão de cisalhamento em fluxo turbulento, utilizando um coeficiente adimensional chamado de fator de atrito de Fanning f .

$$T_o = f \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{2} \quad (13)$$

Nikuradse propôs a equação (14) para determinação de f em escoamento turbulento:

$$\text{- para tubos lisos} \quad (f)^{-\frac{1}{2}} = 4.0 \log_{10}\{Re(f)^{\frac{1}{2}}\} - 0.40 \quad (14)$$

Colebrook, por sua vez propôs as equações (15) e (16):

$$\text{- para tubos rugosos} \quad (f)^{-\frac{1}{2}} = 4.0 \log_{10}(D/e) + 2.28 \quad (15)$$

escoamento completamente turbulento

$$\text{- para escoamento de transição} \quad (16)$$

$$(f)^{-\frac{1}{2}} = 4 \log_{10}(D/e) + 2.28 - 4 \log_{10}\left[4.67 \frac{(D/e)}{Re(f)^{\frac{1}{2}}} + 1\right]$$

Estas equações são apresentadas na forma gráfica por Moody em Welty⁴⁶, na figura 5.

Através do equacionamento apresentado acima, observa-se que em escoamento laminar a fricção entre fluido e parede sólida é apenas uma função do número de Reynolds. Não há dependência da aspereza da parede.

O mesmo ocorre em escoamento turbulento, desde que a parede seja hidraulicamente lisa. Nos chamados escoamentos de transição, existe dependência da aspereza do conduto e do número de Reynolds. Nos escoamentos com alto número de Reynolds, ou seja, completamente turbilhonados, o fator de atrito depende unicamente da aspereza do conduto e não do Reynolds.

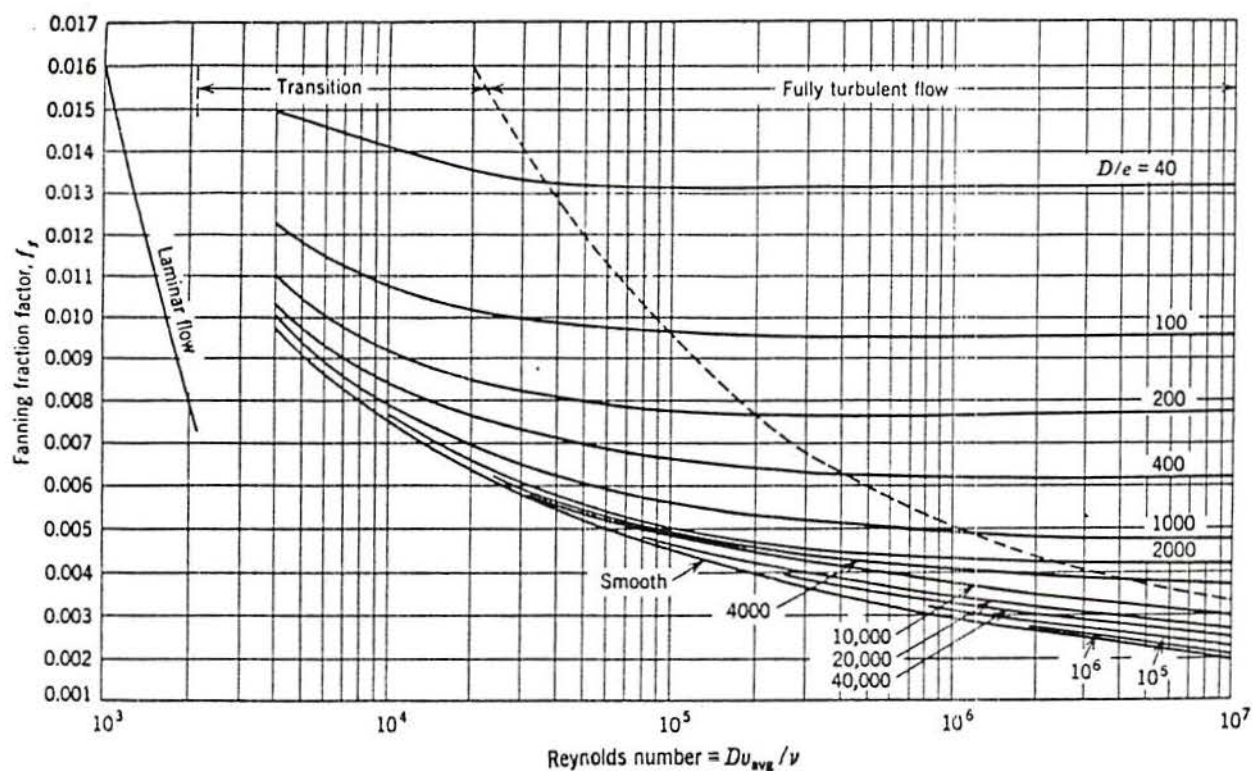


Fig. 5 - Fator de fricção de Fanning como uma função de Re e D/e

FONTE: WELTY⁴⁶

A queda de pressão perpendicular a uma parede lisa desaparece na subcamada laminar do fluxo turbulento, se as condições do fluxo são não perturbadas. Se o fluxo for perturbado, ou a rugosidade da parede for maior que a espessura da subcamada laminar, flutuações localizadas de pressão alcançam a superfície e podem causar dano mecânico. Estas variações de pressão causam tensões de cisalhamento adicionais na superfície metálica⁵⁰.

1.3.4 Processos de transferência de massa

O transporte macroscópico de massa, devido a diferenças de concentração e independente de qualquer corrente de convecção é chamado de *difusão molecular*⁴⁶. A relação conhecida como 1ª Lei de Fick, define a difusão de um componente (A) em um sistema isobárico e isotérmico. Se a difusão se dá na direção z , a equação é a seguinte:

$$J_{A,z} = - c D_{AB} \frac{dy_A}{dz} \quad (17)$$

Se o sistema tem uma velocidade constante na direção z , o fluxo molar na direção z é dado por:

$$N_{A,z} = - c D_{AB} \frac{dy_A}{dz} + Y_A (N_{A,z} + N_{B,z}) \quad (18)$$

O primeiro termo do lado direito da equação descreve o fluxo molar do componente A resultante do gradiente de concentração. O segundo termo se refere ao fluxo molar de A devido ao movimento do fluido.

O transporte de massa devido à convecção envolve um fluido em movimento e uma superfície ou dois fluidos em movimento relativamente imiscíveis. Este tipo de transferência de massa é função do fluido, mais especificamente de suas propriedades de transporte, bem como das características dinâmicas do fluxo.

Neste processo de transferência distinguem-se dois tipos de convecção: natural e forçada. Convecção natural deve-se a variações de densidade do fluido resultantes de pequenas

variações de concentração e de temperatura. A convecção forçada resulta da ação de um dispositivo externo, como uma bomba ou ventilador.

A equação que rege o processo convectivo de transferência de massa é dada por:

$$N_A = k_C \cdot \Delta c_A \quad (19)$$

O coeficiente de transferência de massa k_C é definido em termos da diferença de concentração do componente A e do fluxo molar. Entretanto, este coeficiente inclui características das regiões de fluxo laminar e turbulento onde o processo de transferência ocorre. Conforme apresentado no item 3.1, a presença da camada limite hidrodinâmica influi no processo de transferência de massa, uma vez que na subcamada laminar o processo de transferência se dá por difusão molecular e na camada externa, por convecção. A resistência controladora do processo convectivo de transferência é resultado da presença deste filme.

Assim como existe em um fluido em movimento uma camada limite hidrodinâmica, também há uma camada limite de concentração, no caso da ocorrência de transferência de massa entre a superfície sólida e o fluido em movimento.

A relação entre a espessura das duas camadas é dada pelo parâmetro conhecido como número de Schmidt. Este número é uma relação entre a difusividade de momentum e a difusividade de massa.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} = \frac{\text{difusividade de momentum}}{\text{difusividade de massa}} \quad (20)$$

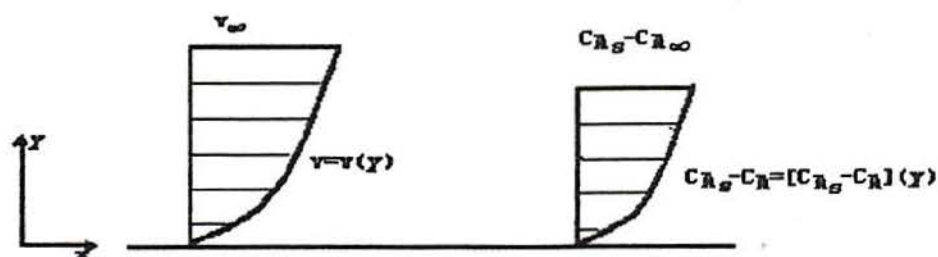


Fig. 6 - Perfis de velocidade e concentração para um fluido escoando sobre uma superfície sólida.

FONTE: WELTY⁴⁶

Outro parâmetro importante na análise da transferência de massa convectiva é o número de Sherwood Sh . Este parâmetro pode ser entendido como uma relação entre a resistência a transferência de massa molecular e a transferência de massa convectiva.

$$Sh = \frac{k_c \cdot L}{D_{AB}} \quad (21)$$

1.3.5 Influência da velocidade do meio no processo corrosivo

Uhlig⁷ em sua revisão analisa a influência da velocidade de águas naturais sobre a corrosão de tubos de aço. Ele cita casos em que a velocidade da água até 2,4 m/s aumenta as taxas de corrosão. Em velocidades muito elevadas, a taxa de corrosão pode ser até 30 vezes maior que em baixas velocidades.

Na mesma revisão, Uhlig cita investigadores que encontraram uma velocidade crítica acima da qual a taxa de corrosão do ferro diminui com o aumento da velocidade.

Romeo⁵¹ e colaboradores citam a influência da subcamada laminar na taxa de corrosão, analisando também a influência do tempo na mesma.

Em trabalho posterior⁴⁷, Romeo e colaboradores observaram que a velocidade não é critério para comparação de resultados de testes de corrosão se as condições são hidraulicamente diferentes. No mesmo trabalho, foram ainda feitas algumas deduções a partir da mecânica de fluidos:

- em tubos lisos em fluxo turbulento com o mesmo nº de Reynolds, a taxa de corrosão será proporcional à primeira potência da velocidade;
- em tubos rugosos em fluxo laminar, a corrosão aumentará com o aumento da turbulência, que cresce com a velocidade;
- o número de Reynolds não é critério de similaridade em processos de corrosão no caso de fluxo turbulento em tubos rugosos.

Fontana & Greene⁹ relacionaram a influência da velocidade com o tipo de controle do processo de corrosão. Nos casos em que o controle é devido à polarização por ativação, a velocidade ou a agitação do meio não influem na taxa de corrosão. Se o processo é controlado por difusão do reagente catódico, então a taxa de corrosão aumentará com a velocidade. Isto ocorre se um oxidante está presente em quantidades muito pequenas. Se o metal é facilmente passivável, a taxa de corrosão aumentará com a velocidade, até uma velocidade crítica. Acima desta velocidade, o metal é passivado e a taxa de corrosão diminui. Se as velocidades são

extremamente altas, a corrosão volta a aumentar devido a danos mecânicos (corrosão-erosão).

Heitz⁵⁰ assegura que o fluxo de líquido influencia os passos químicos e eletroquímicos da corrosão da seguinte forma:

- suprimento dos reagentes ou remoção dos produtos por transferência de massa;
- ação erosiva da superfície metálica por remoção de camadas superficiais, camadas passivas, ou metal base, assim produzindo uma superfície mais reativa, que leva à formação de novas camadas;
- formação de macrocélulas induzidas pelo fluxo;
- estabilização das camadas superficiais, aumentando sua aderência.

Royuela e Otero⁵² estudaram o efeito da velocidade da água sobre tubulações de cobre e verificaram que a velocidade máxima deve ser de 1,5 m/s. Observaram inclusive variação nas taxas de corrosão em função da posição vertical ou horizontal das amostras tubulares⁵³.

Lee⁵⁴ e colaboradores observaram que metais expostos à água do mar a velocidades elevadas, têm seus potenciais modificados e pode até haver inversão na tabela galvânica. O aço carbono se torna mais nobre com o aumento da velocidade da água do mar.

A influência do fluxo no potencial de pite do níquel em solução de NaCl foi estudado por Postlethwaite⁵⁵. Ele observou que a velocidade não afeta o potencial de pite, entretanto influencia a transição dos pites embrionários para pites desenvolvidos. Se houver fluxo, há mais facilidade de

repassivação do pite embrionário, pois o fluxo arrasta a solução ácida necessária para o desenvolvimento do pite.

Sabe-se que a movimentação do meio fluido também tem influência sobre a corrosão sob tensão de alguns metais. O aço AISI 304 sensitizado em solução de Na_2SO_4 ácida e em água pura a 250°C aumenta sua resistência à corrosão sob tensão com o aumento da velocidade de fluxo. Na mesma solução em pH alcalino, não há influência da velocidade⁵⁶.

Butler⁴³ identificou os processos de transferência de massa que ocorrem no fluido, diferenciando o processo de transferência que ocorre dentro da camada limite daquele que ocorre no seio do fluido. Dentro da camada limite predomina a difusão iônica ou molecular, fora desta camada, a difusão convectiva. Conclui, portanto, que a velocidade global do ataque em uma reação controlada pela difusão será determinada pela espessura da camada limite difusional e pelo coeficiente de difusão. Butler coloca ainda que em fluxo turbulento a taxa de corrosão é dependente da qualidade da água.

Mahato e colaboradores⁵⁷ propuseram um modelo baseado em duas resistências em série para difusão. O oxigênio dissolvido no seio da solução deve se difundir através do filme de fluido e depois através do filme poroso de produtos de corrosão. A resistência que é o filme poroso é preenchida com um fluido estagnado, através do qual o oxigênio deve passar por difusão molecular. A reação catódica ocorre na superfície da parede do tubo, e como tem baixa energia de ativação ocorre rápida e irreversivelmente.

Em trabalho posterior⁵⁸, os mesmos pesquisadores classificaram o processo de transferência de massa como não estacionário. Isto se deve à variação contínua na natureza e espessura do produto de corrosão, que por sua vez influencia a camada amortecedora próximo à parede. Ainda foi estudada a influência da temperatura no processo corrosivo da água sobre o aço doce. Verificou-se que a temperatura influencia na medida em que afeta:

- as velocidades de reação;
- a solubilidade do oxigênio na água;
- a taxa de transferência do oxigênio dissolvido através do filme de líquido e camada de produto de corrosão e,
- a natureza do produto de corrosão.

Effird⁵⁹ estudou a corrosão de ligas de cobre em água do mar. Em seu trabalho ele verificou que é muito difícil de aplicar resultados de testes de velocidade em outros sistemas hidrodinâmicos, que não sejam aqueles do teste específico. Ele propôs um sistema com seção de escoamento retangular e fluxo paralelo à amostra. Com a dinâmica do fluxo conhecida, calculou a tensão de cisalhamento na parede. Em seu trabalho experimental, verificou a existência de uma tensão de cisalhamento crítica para ligas de cobre em água do mar que, quando excedida, propicia a retirada do produto de corrosão e aumento do ataque.

Syrett⁶⁰ e colaboradores verificaram que mesmo quando a análise é feita em função do número de Reynolds, existem aspectos que não são levados em conta. Estes aspectos dizem respeito à intensidade da turbulência, parâmetro que depende da

rugosidade da superfície, de protuberâncias, de curvas, buracos, etc. Concluem que relações entre taxa de corrosão e parâmetros hidrodinâmicos têm aplicação limitada, e sugerem que estudos de corrosão sejam feitos em equipamentos que permitam um máximo de caracterização de fluxo.

Mahato⁶¹ e colaboradores também analisaram o processo de transferência de massa sob a ótica de processo não estacionário, devido à:

- crescimento do produtos de corrosão na superfície;
- aumento da rugosidade da superfície;
- mudança nas propriedades físico-químicas dos produtos de corrosão e,
- mudança na mecânica do fluxo.

Foram testadas tubulações de aço comerciais em água natural. Todas as análises foram feitas a partir do crescimento do produto de corrosão e variação da rugosidade da superfície. Os resultados encontrados dizem que o coeficiente de transferência de massa na camada limite turbulenta é que controla o processo global de transferência de massa, nas condições estudadas.

Alkire e Callegari⁶² desenvolveram um modelo matemático para prever a faixa de velocidades na qual é possível a deposição de um filme de sal metálico que permita a repassivação do metal. Estudaram experimentalmente a repassivação do ferro em H_2SO_4 0.5M, através da presença de um filme de sulfato ferroso na superfície metálica. A repassivação ocorre em Reynolds máximos da ordem de 5000.

Silverman⁶³, na impossibilidade de resolver equações diferenciais que descrevessem a corrosão geral e localizada na presença de fluxo turbulento, utilizou parâmetros adimensionais. Através da utilização dos mesmos ele transformou todas as variáveis em diferenciais da mesma ordem de magnitude. As variáveis adimensionalizadas na análise foram comprimento, concentração, mobilidade iônica, coeficiente de difusão, diferença de potencial, velocidade e tempo. Ele obteve o número de Sherwood (coeficiente de transferência de massa) como uma função de Peclet (combinação dos números de Reynolds e Schmidt).

Ellison e Wen, citados por Sydberger⁶⁴, propuseram uma classificação para efeitos do fluxo sobre a corrosão, distinguindo 3 mecanismos diferentes:

- corrosão controlada por transferência de massa convectiva;
- corrosão controlada por transporte de fase;
- corrosão erosão.

Heitz⁵⁰ cita ainda a corrosão cavitação como influência do fluxo sobre a corrosão.

- Corrosão controlada por transferência de massa convectiva - Este mecanismo implica que a velocidade de corrosão está relacionada com o processo de transferência de massa convectiva na interface metal/fluido. Heitz apresenta correlação entre parâmetros adimensionais para fluxo turbulento na forma $Sh = a.Sc^b.Re^c$. Se o caso é de corrosão por oxigênio em um tubo coberto por uma camada de produtos de corrosão,

assume-se um modelo de controle misto e, obtém-se uma equação do tipo: $Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33}$.

Sedahmed⁶⁵ e colaboradores observam que as correlações que governam a transferência de massa em processos controlados pela difusão em soluções de alta viscosidade (alto Sc), são diferentes daquelas obtidas utilizando soluções de baixa viscosidade (baixo Sc).

- Corrosão controlada por transporte de fase - Ocorre em fluxo de fluidos multifásicos, onde é necessário que uma determinada fase molhe a superfície metálica para ocorrer a corrosão. É comum na produção, processamento e transporte de hidrocarbonetos, que frequentemente contém água líquida com produtos corrosivos dissolvidos⁶⁴.

- Corrosão erosão - Ação conjunta envolvendo corrosão e erosão na presença de substância corrosiva. Erosão é a perda progressiva de material original de uma superfície sólida devido à interação mecânica entre a superfície e o fluido. É tipicamente um processo não estacionário. Os processos de maior interesse prático são aqueles em que há uma segunda fase envolvida⁶⁴. Esta fase pode ser partículas sólidas ou mesmo bolhas gasosas (corrosão cavitação) que colidem diretamente com a superfície. Nestas colisões pode haver remoção mecânica dos produtos de corrosão ou, devido a colisões sucessivas, iniciar e propagar trincas que desprendam fragmentos metálicos. Este tipo de corrosão é mais intenso em regiões de fluxo perturbado,

onde as componentes da velocidade normais à superfície são maiores.

Poulson⁶⁶ em sua recente revisão, cita os parâmetros hidrodinâmicos comumente citados na literatura de corrosão. Ele analisa a velocidade, tensão de cisalhamento superficial, intensidade de turbulência e coeficiente de transferência de massa. O autor citado conclui que o parâmetro mais adequado na análise de corrosão em meios com fluxo é o coeficiente de transferência de massa.

1.4. TÉCNICAS DE ESTUDO DE INIBIDORES EM MEIOS EM MOVIMENTO

Os sistemas hidrodinâmicos utilizados em ensaios de corrosão podem ser de vários tipos: eletrodos tubulares, eletrodos de disco, eletrodos de disco e anel, eletrodos cilíndricos, etc.

A finalidade da utilização dos sistemas hidrodinâmicos no estudo da corrosão pode ser⁶⁷:

- decidir se um processo é ou não controlado pela transferência de massa;
- estabelecer condições de auto proteção dos sistemas contra a corrosão;
- obter parâmetros cinéticos e difusionais;
- concluir das diferenças de comportamento de um material quando utilizado em sistemas estacionários ou em sistemas de fluxo.

Os eletrodos tubulares quando utilizados em laboratório, normalmente o são em equipamentos de recirculação. Como vantagem, eles têm o fato de melhor reproduzirem a dinâmica de fluxo em condições de campo⁶⁸. Entretanto, necessitam de uma quantidade maior de solução, são mais difíceis de operar, principalmente se a solução é altamente corrosiva, ou se o sistema deve operar em temperaturas elevadas ou sob pressão. Existem também dificuldades para controlar com precisão a

temperatura e velocidade do sistema. A realização de medidas eletroquímicas é dificultada nestes sistemas⁶⁹.

Como normalmente os ensaios são longos (para se obter dados de perda de massa confiáveis), muitas vezes é útil trabalhar com vários eletrodos em série ou paralelo. Se os eletrodos estiverem em paralelo é necessário usar um controlador de velocidade para cada linha. Se estiverem em série, é possível usar eletrodos de vários diâmetros, a fim de em um mesmo ensaio obterem-se resultados com vários números de Reynolds diferentes. Dean⁶⁹, nesta mesma revisão cita casos em que cupons planos são colocados no centro de dutos. Nestes casos, é possível verificar a influência do aumento da espessura da camada limite ao longo do cupon. Entretanto, é difícil extrapolar resultados deste tipo de teste para outras geometrias.

Schmitt e colaboradores⁶⁸ indagam se é possível com o mesmo número de Reynolds, reproduzir a intensidade de turbulência encontrada nos ensaios de campo. O número de Reynolds, bem como os números de Schmidt e Sherwood, segundo eles apenas descrevem propriedades médias em uma superfície com rugosidade superficial média. No caso de corrosão localizada induzida pelo fluxo, segundo os autores, o que realmente interessa são as microturbulências nas imperfeições da superfície (cordão de solda, pequenas estrias, pequenos obstáculos, pites de corrosão).

A preparação da superfície metálica é um dos obstáculos à reprodução de condições de campo. Superfícies limpas são necessárias para se obter reprodutibilidade nos ensaios,

entretanto a técnica de limpeza também influencia no resultado. Segundo Mercer⁷⁰, a quantidade de inibidor necessária para proteger uma superfície usinada pode ser maior do que aquela necessária para proteger uma superfície lixada, apesar de ambas estarem limpas.

Os eletrodos rotatórios hoje são, provavelmente, o método mais empregado em laboratório para se estudar a influência do fluxo na corrosão. Os eletrodos podem ser na forma de disco (EDR), cilindro (ECR) ou disco e anel (EDAR). Dentre as inúmeras vantagens destes sistemas estão o baixo volume de solução necessário, a possibilidade de trabalhos sob pressão e temperatura elevadas, a fácil obtenção de diferentes velocidades e, principalmente, a capacidade de realização de medidas eletroquímicas durante o ensaio⁶⁹.

Dentre os problemas destaca-se o fato de que o motor deve ter uma velocidade estável, não produzir nenhuma espécie de vibração que perturbe o fluxo estabelecido. Deve-se também evitar a formação de vórtices na solução, pois perturbam o fluxo e permitem a entrada de ar no sistema. A formação de vórtices é um problema que limita a escolha dos diâmetros para os eletrodos de cilindro rotatório, não permitindo a utilização de cilindros de grande diâmetro.

Holser⁷¹ e colaboradores observam que este tipo de eletrodo tem características de distribuição uniforme de corrente e perfil de velocidades na direção axial claramente definido. É útil na elucidação de mecanismos de corrosão sensíveis à velocidade de fluxo, onde a hidrodinâmica e a transferência de massa tem efeito combinado na taxa de

corrosão. Estes eletrodos permitem obter uma larga faixa de condições de fluxo turbulentas, que de outro modo seriam difíceis de obter em campo.

O eletrodo de disco rotatório propicia um bom controle do processo de convecção⁷².

O eletrodo de disco e anel, consiste de um eletrodo inerte em forma de anel incorporado em um eletrodo de disco, o qual ele circunda. Este anel é utilizado para detectar espécies solúveis formadas durante o processo de corrosão. Medidas quantitativas podem ser feitas, desde que todos os produtos de corrosão sejam solúveis. Isto permite uma avaliação direta da corrosão sem interferência direta com o eletrodo. Se houver filme crescendo e produtos solúveis sendo formados, este tipo de eletrodo permite uma medida independente do processo de dissolução⁷².

Se houver necessidade de uma técnica para simular condições de alta velocidade, pode-se utilizar o sistema de colisão de jato submerso⁶⁹. Este equipamento consiste de um sistema de recirculação com o fluido passando através de um bocal para elevar o valor da velocidade e, colidir o jato resultante com a amostra. Este sistema é muito utilizado para sistemas particulados e permite avaliar simultaneamente diferentes regimes de fluxo. Os dados de corrosão são avaliados em função da tensão de cisalhamento na parede, para cada regime de fluxo⁷³. Dawson e colaboradores⁷³ obtiveram tensões de cisalhamento de 6 a 1300 Pascal em aparelho de colisão de jato, enquanto que em eletrodo de cilindro rotatório as tensões foram de 4 a 28 Pascal.

Existem alguns tipos de eletrodos que são normalizados⁷⁴ citados abaixo, para ensaios em águas de resfriamento, vapor condensado e sistemas de distribuição de água.

O primeiro destes métodos é chamado de teste da bobina(ou espiral) de arame. Foi desenvolvido para determinar a corrosividade de vapor condensado, mas também tem sido utilizado para águas potáveis e de resfriamento. Estas bobinas são instaladas no centro do duto, onde as velocidades são maiores que na região próxima à parede, e a disponibilidade de inibidor também. Este tipo de elemento também produz distúrbios no fluxo e não permite visualização clara dos produtos de corrosão. Entretanto, é um elemento de fácil colocação e retirada do sistema, permitindo a sua utilização em campo.

Um segundo método emprega cupons retangulares planos, que são colocados no centro de dutos. São utilizados para água de resfriamento, e estão sujeitos às mesmas considerações do método anterior.

Um terceiro método emprega amostras de tubos de parede fina do metal, que são isolados e pintados externamente (teste do nipel usinado). Este método se aproxima mais das condições de serviço do que os métodos anteriores. Estas amostras de tubos são inseridos em um tubo de maior diâmetro e conectados na tubulação por uniões. É utilizado para sistemas de distribuição de água e de resfriamento.

O último método recomendado pela norma citada acima é o USBM (Unites States Bureau of Mines). Utiliza anéis finos do metal da tubulação como amostras, e é recomendado para linhas de condensado.

2. MÉTODOS E MATERIAIS

2.1 *Materiais*

2.1.1 Corpos de Prova

Foram confeccionados 4 diferentes tipos de corpos de prova para os ensaios apresentados neste trabalho.

Corpos de prova para ensaios de imersão em meio estagnado

Estes corpos de prova foram cortados a partir de chapa de aço carbono, com composição apresentada na tabela 1. Foram cortados nas dimensões de 50mm x 20 mm, aproximadamente, com 2 mm de espessura.

Os corpos de prova tiveram os cantos arredondados em lixadeira elétrica, foram furados na parte superior (a fim de serem suspensos) e lixados manualmente com lixas d'água nº^S 50, 150, 240, 420 e 600. Foram então desengraxados em percloroetileno, acetona e álcool e, posteriormente secados. Os corpos de prova foram preparados imediatamente antes de sua utilização.

Corpos de prova para medidas de potencial de corrosão x tempo

Estes corpos de prova foram preparados de maneira idêntica aos anteriores, até o fim da lixação manual. Após foi feito o contato elétrico com fio de cobre embutido em capilar de vidro. A região do fio de cobre em contato com o corpo de prova foi

isolada com resina epóxi bem como as extremidades do corpo de prova. O corpo de prova foi guardado em dessecador sob vácuo durante 24 horas a fim de permitir a cura da resina. Após a cura, o corpo de prova foi desengraxado com percloroetileno, acetona e álcool e secado.

Corpos de prova para ensaios de polarização potencioestática

Foram preparados de maneira idêntica aos corpos de prova dos ensaios de potencial x tempo. A única diferença foi a região de corpo de prova descoberta, que neste caso foi de apenas 1 cm² aproximadamente.

Corpos de prova tubulares

Foram cortados a partir de tubulações comerciais de aço preto com diâmetros nominais de 1/2, 3/4 e 1 polegada, com comprimento de 5 cm. Os corpos de prova foram usinados internamente imediatamente antes de sua utilização. Após foram desengraxados com percloroetileno, acetona e álcool e secados. Um dos corpos de prova foi furado próximo à extremidade, e o furo rosqueado internamente para permitir a adaptação de conexão para ligação com eletrodo de referência. A composição química dos tubos de aço é a apresentada na tabela 1.

2.1.2. Soluções

As soluções foram preparadas com água de abastecimento da cidade de Caxias do Sul, proveniente do sistema Faxinal. A composição química da água no período abrangido por este trabalho é apresentada na tabela 2. As análises foram

fornecidas pelo Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgotos de Caxias do Sul. A água foi coletada diretamente na Estação de Tratamento Parque da Imprensa, a fim de evitar alterações da qualidade da água no percurso da mesma até o laboratório.

elemento	teor em %	
	chapa	tubo
carbono	0,093	0,063
silício	0,054	0,047
manganês	0,364	0,283
enxofre	0,022	0,015
cromo	0,0017	0,0076
níquel	0,012	0,018
molibdênio	0,012	0,0065
vanádio	0,011	0,0006
tungstênio	0,0065	0,0066
fósforo	0,034	0,0012
cobre	0,026	0,062

Tabela 1 - Composição química das chapas de aço e dos tubos de aço carbono preto com costura

	valor mínimo	valor máximo	valor médio
turbidez (UNT)	0,40	1,95	0,70
cor (Pt.Co)	0,0	0,1	0,0
matéria orgânica(ppm)	0,3	1,3	0,7
ferro(ppm)	0,0	0,1	0,0
manganês(ppm)	0,0	0,1	0,0
alumínio(ppm)	0,0	traços	0,0
flúor(ppm)	0,8	1,1	0,9
cloro residual(ppm)	0,5	0,6	0,6
alcal. total(ppm)	2	12	6
CO ₂ dissolvido(ppm)	6	20	11
O ₂ dissolvido(ppm)	3,9	11,4	7,1
dureza(ppm de CaCO ₃)	8	13	11
cloretos(ppm)	1,1	9,5	5,4
sulfatos(ppm)	-	-	< 5
pH	4,3	6,1	5,9

Tabela 2 - Análise físico-química da água de abastecimento de Caxias do Sul

Os inibidores utilizados foram metavanadato de sódio, nas concentrações de 50, e 500 ppm, nitrito de sódio nas concentrações de 50 e 200 ppm, molibdato de sódio nas concentrações de 100 e 500 ppm e polifosfato de sódio nas concentrações de 500 e 1000 ppm.

<i>inibidor</i>	<i>concentração(ppm)</i>	<i>condutividade(us/cm)</i>	<i>pH</i>
NaVO ₃	50	75	5,9
NaVO ₃	500	460	6,6
NaNO ₂	50	139	6,9
NaNO ₂	200	406	6,8
Na ₂ MoO ₄	100	130	6,2
Na ₂ MoO ₄	500	589	6,7
Na(PO ₃) ₆	500	290	6,3
Na(PO ₃) ₆	1000	442	6,4

Tabela 3 - Valores médios de pH e condutividade das soluções utilizadas

2.1.3. Equipamentos

Foram utilizados os equipamentos abaixo descritos para obtenção dos dados experimentais deste trabalho:

- medidor de pH Digimed, modelo DMPH-2
- condutívimetro Digimed, modelo CD-21
- potenciostato fabricado pelo LACOR/UFRGS
- eletrodo de referência Ag/AgCl
- Milivoltímetro de alta impedância Intart
- contra-eletrodo de platina

2.2 Métodos

2.2.1 Testes de imersão

Foram feitos ensaios de imersão de chapas de aço nas diversas soluções de inibidores estudadas. Foram feitos testes também com água de abastecimento e água destilada para fins de comparação.

Os ensaios foram realizados em recipientes plásticos com capacidade de 500 ml, fechados não hermeticamente. As amostras foram suspensas através de um fio de nylon.

Os tempos de imersão para os ensaios variaram de 1 a 30 dias ininterruptos. A velocidade de corrosão foi medida a partir da diferença de massa das amostras antes do início do ensaio e após o término do mesmo. Antes da pesagem final, o produto de corrosão foi retirado com auxílio da solução de Clarke. Os testes foram realizados em triplicata, sendo que em alguns casos até nove amostras foram ensaiadas.

O potencial de corrosão da amostra foi medido no início e no final do ensaio.

2.2.2 Curvas de Polarização

As soluções estudadas foram submetidas a ensaios de polarização quasi-potenciostática. Antes do início do ensaio, o corpo de prova foi submetido a um potencial de $-1200\text{mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ durante 40 minutos. Após, o potencial foi varrido na velocidade de 40 mV a cada 2 minutos, até um potencial de $1000\text{mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$.

2.2.3. Curvas Potencial de Corrosão versus Tempo

O corpo de prova foi mergulhado em uma solução de inibidor durante 24 horas. Ao longo deste período, o potencial de corrosão foi monitorado com auxílio de um milivoltímetro de alta impedância.

2.2.4. Ensaios de corrosão em meio em movimento

Os ensaios em meio em movimento foram realizados em um módulo de recirculação construído para este fim.

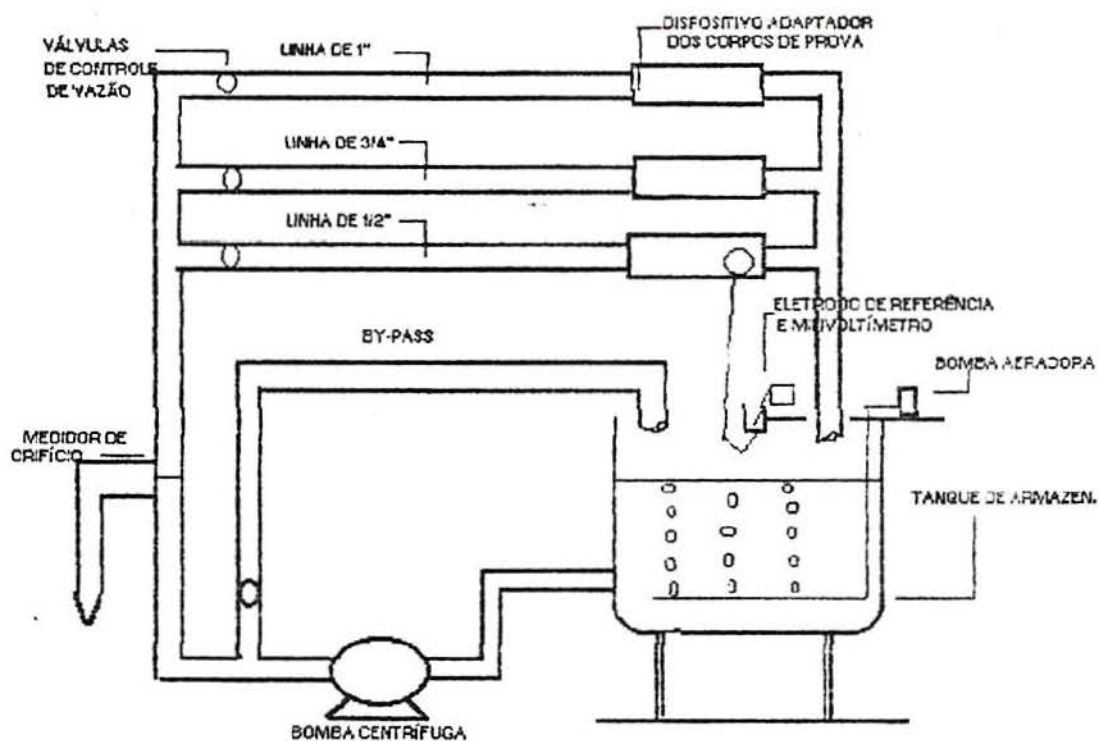


Fig. 7 - Módulo de recirculação para ensaios com meio em movimento

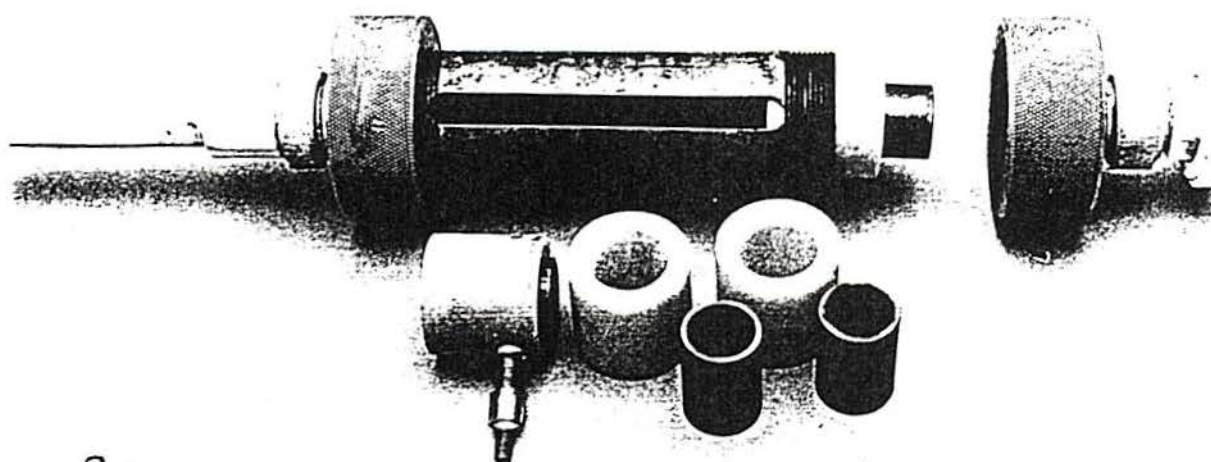
O módulo consiste em um tanque de armazenamento de cimento amianto, com capacidade de 150 litros, pintado internamente com tinta epóxi; bomba centrífuga com rotor em PVC; tubulações de

1, 3/4 e 1/2 polegada em PVC; válvulas para controle da vazão em PVC; medidor de orifício (previamente calibrado) adaptado a um manômetro de tubo em U, com mercúrio como líquido manométrico ; linha de by-pass em PVC; dispositivo adaptador dos corpos de prova.

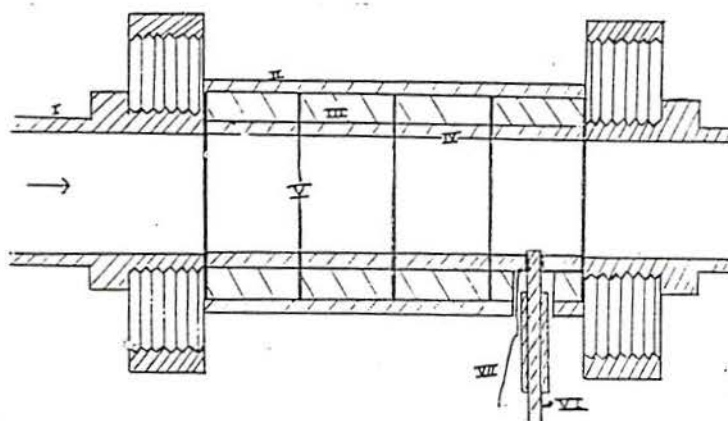
O dispositivo adaptador dos corpos de prova foi confeccionado externamente em aço e alumínio, de forma a ser rosqueado à tubulação(fig. 8). Internamente, ele continha anéis de polipropileno onde ficavam acomodados os corpos de prova, que eram separados por anéis de vedação de borracha. O diâmetro interno dos corpos de prova era o mesmo da tubulação de PVC, de forma a minimizar distúrbios no fluxo. Além disto, com o mesmo objetivo, a linha de PVC não continha qualquer acessório numa distância de aproximadamente 40 diâmetros a montante do dispositivo adaptador e 15 diâmetros a jusante.

O dispositivo continha 4 corpos de prova, sendo que 3 eram utilizados para medidas de perda de peso. O quarto corpo de prova era utilizado para medidas de potencial de corrosão. Para tanto, o mesmo era perfurado e neste furo, adaptado um pequeno dispositivo de acrílico ligado a uma mangueira plástica. Este sistema ligava o corpo de prova a um funil de vidro sinterizado dotado de torneira de vidro, onde ficava imerso o eletrodo de referência.

Durante todo o ensaio, uma bomba aeradora borbulhava ar dentro da solução, a fim de manter a solução saturada de oxigênio. Com o mesmo objetivo, as linhas de by-pass e de trabalho descarregavam a solução acima da superfície do tanque.



a



- I. Adaptador de polipropileno para conexão com linha de PVC
- II. Suporte de alumínio
- III. Suporte de polipropileno
- IV. Corpos de prova
- V. Anéis de vedação
- VI. Fio de cobre para conexão com milivoltímetro
- VII. Capilar de Luggin

b

Fig.8 - Dispositivo adaptador dos corpos de prova
8a - fotografia 8b - esquema

Para efetuar o ensaio, inicialmente a solução era preparada no próprio tanque com um volume de 100 litros de água coletados na própria estação de tratamento. Selecionava-se uma das linhas de trabalho, onde eram adaptados os corpos de prova; os corpos de prova eram desengraxados, secos, pesados e medidos imediatamente antes do ensaio; fechavam-se as outras linhas; selecionava-se a velocidade de escoamento através da deflexão do manômetro. Os ensaios tinham duração de 6 dias ininterruptos, durante os quais o potencial de corrosão e a

temperatura da solução eram monitorados. Ao fim deste período, os corpos de prova tinham o produto de corrosão retirado com auxílio de solução de Clarke e eram pesados.

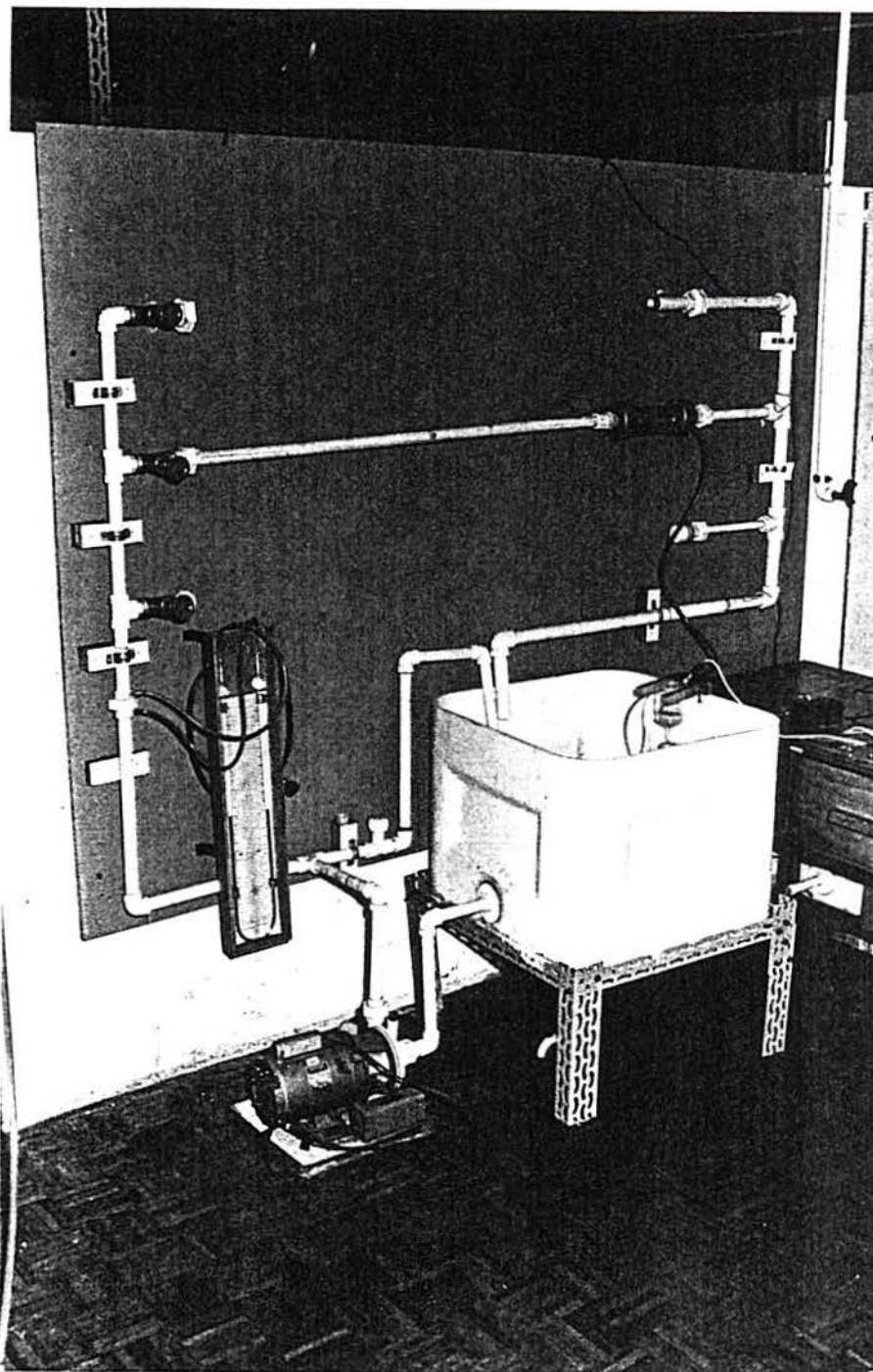


Fig. 9 - Vista do módulo de recirculação forçada

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 Testes de imersão

Inicialmente são apresentados os dados experimentais dos ensaios de imersão para água destilada e para água de abastecimento da cidade de Caxias do Sul, para efeitos de comparação.

3.1.1 *Água de abastecimento e água destilada*

Observou-se nos ensaios com água de abastecimento, que a corrosão iniciava sempre pelas bordas do corpo de prova e pelo furo. Os produtos de corrosão eram pouco aderentes e de cor marrom-esverdeada. Nos corpos de prova imersos por poucos dias, o produto de corrosão não se espalhou sobre toda a superfície. Entretanto, em tempos de imersão de 15 ou 30 dias, o corpo de prova ficou quase que completamente atacado.

A mesma forma de corrosão foi observada nos ensaios com água destilada, entretanto, o produto de corrosão tinha uma coloração mais alaranjada.

As taxas de corrosão obtidas dividindo-se a diferença de peso por toda a área geométrica do corpo de prova, em água de abastecimento, variaram de 13 a 21 mdd (miligramas por decímetro quadrado por dia).

Os valores mais elevados foram obtidos no 19 dia de imersão (fig. 11).

Em água destilada, as taxas de corrosão observadas variaram de 5,7 a 13,5 mdd, havendo uma grande dispersão de valores (fig. 10).

Em ambos os casos, água destilada e água de abastecimento, os potenciais de corrosão inicialmente ficaram em torno de $-260 \text{ mV}_{\text{EAg/AgCl}}$ e ao final do ensaio em torno de -550 mV .

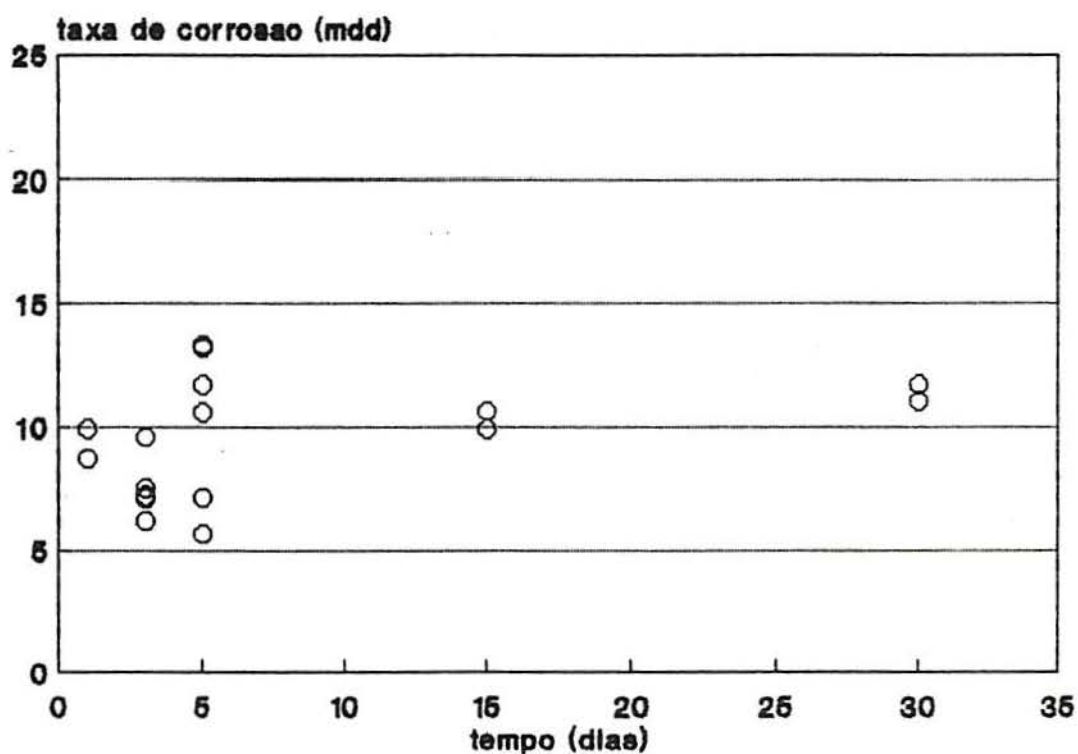


Fig. 10 - Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em água destilada

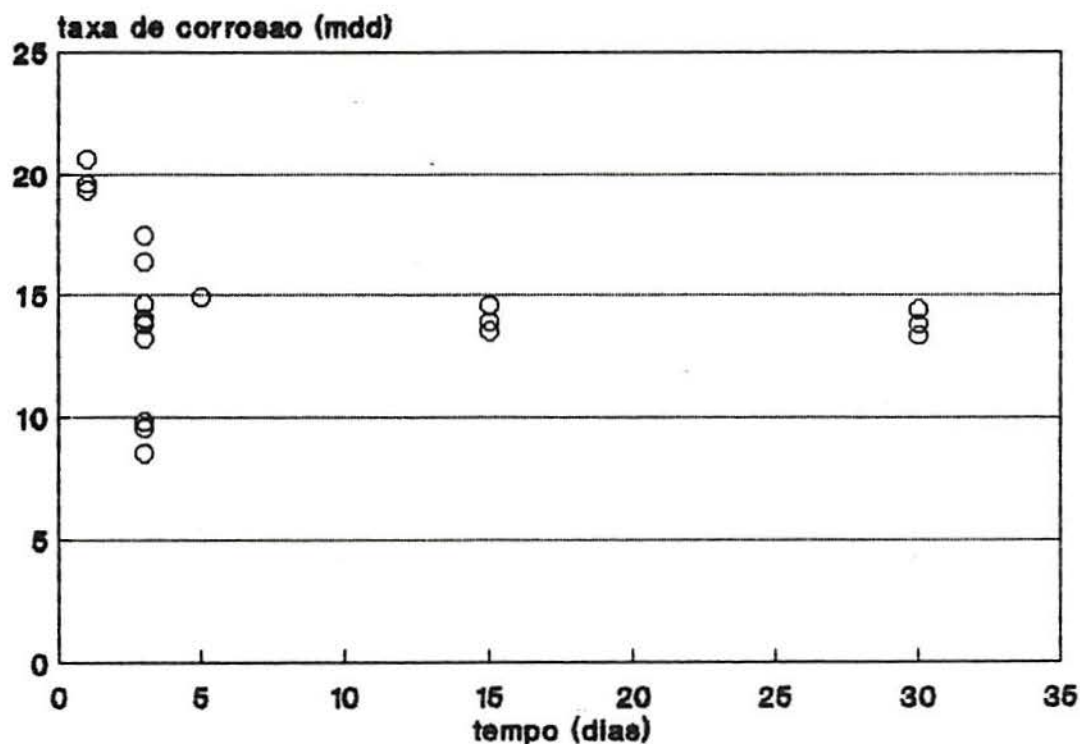


Fig. 11 - Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em água de abastecimento da cidade de Caxias do Sul

3.1.2 *Metavanadato de sódio*

As concentrações de metavanadato de sódio estudadas foram de 50 e 500 ppm.

Em concentração de 50 ppm, as taxas de corrosão variaram de 10 a 19 mdd, mostrando uma tendência a diminuir com o aumento do tempo de imersão (fig. 12). Os potenciais no início do ensaio ficaram em torno de -190 mV, enquanto que no final o valor parece ser dependente do tempo de imersão. Em amostras imersas durante 1 dia, o potencial final foi superior a -500 mV, enquanto que em tempos de imersão maiores ficou abaixo de -600mV.

O processo de corrosão iniciou novamente a partir das bordas e do furo, entretanto, o produto é preto e mais aderente do que na ausência de inibidor. Surgem pites em quase todas as amostras. Com o aumento do tempo de imersão inicia o surgimento de um produto de corrosão pouco aderente marrom, sobre a camada de óxido preta.

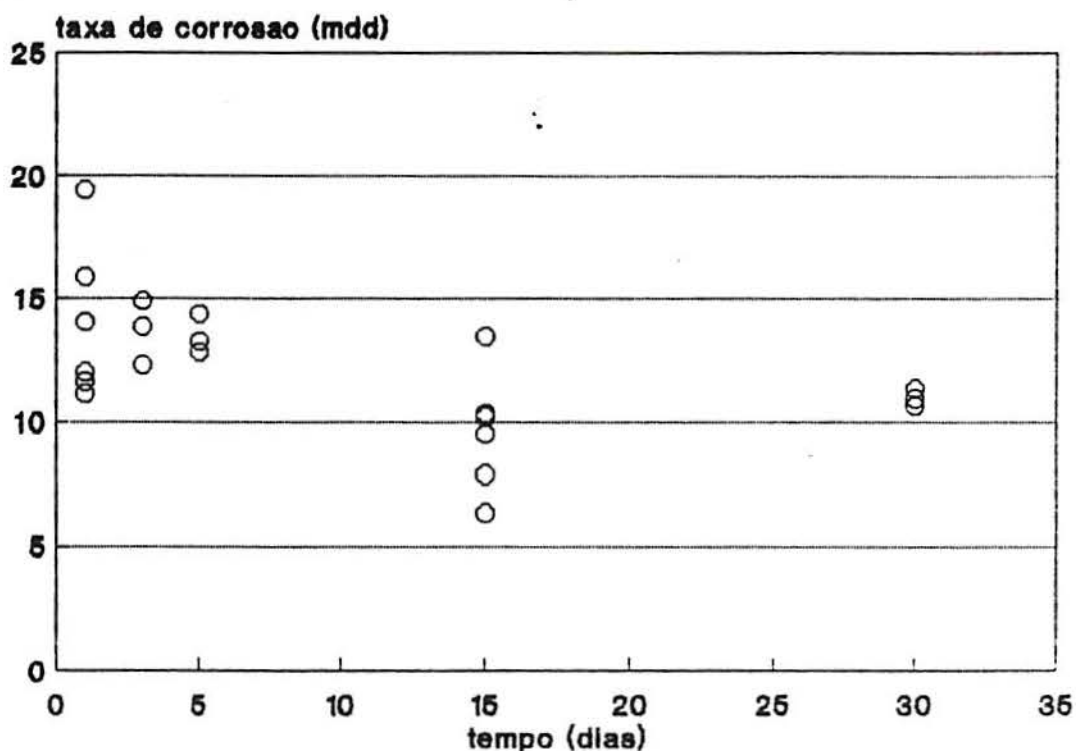


Fig. 12 - Taxa de corrosão em função do tempo para aço comum em solução de 50 ppm de metavanadato de sódio

Em concentrações de 500 ppm de inibidor, as taxas de corrosão mostraram um decréscimo significativo em função do tempo. Para 1 dia, o valor foi de 21 mdd, enquanto que para 30 dias o valor foi de 8 mdd (fig. 13). Em todos os ensaios, o potencial inicial ficou em torno de -150 mV, enquanto que o potencial final ficou abaixo de -600 mV. No ensaio de 30 dias de imersão os potenciais de corrosão das três amostras foram levados para a zona passiva (250 mV).

O produto de corrosão encontrado foi escuro e bastante aderente, não observaram-se pites.

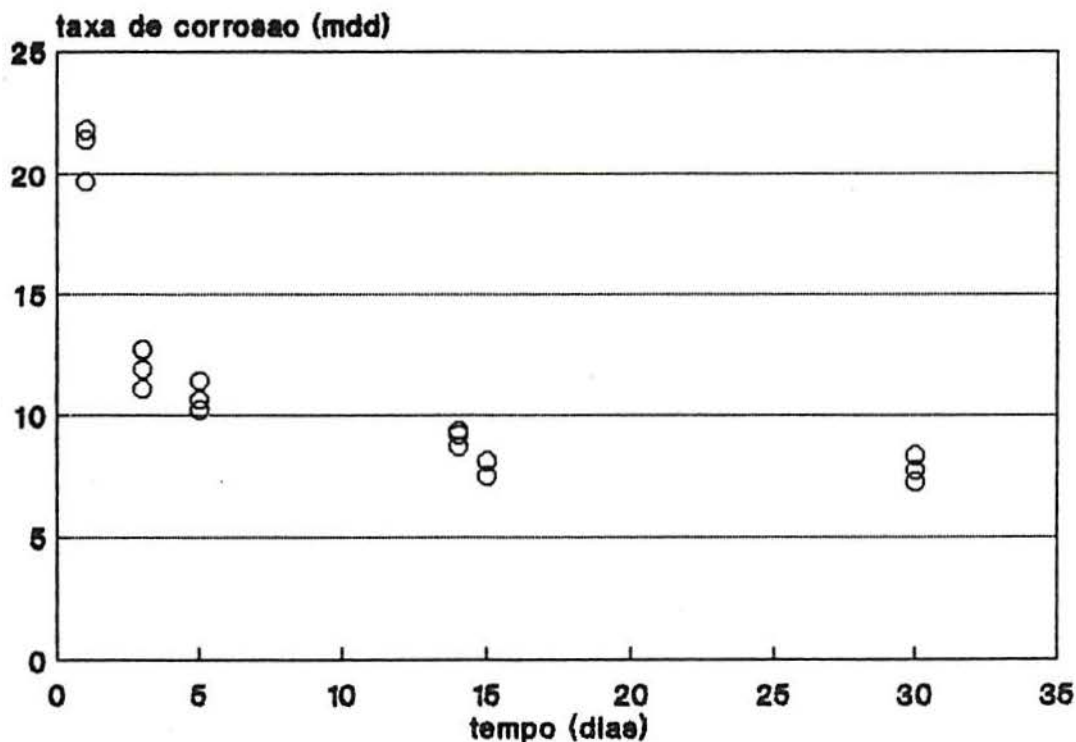


Fig. 13 - Taxa de corrosão em função do tempo para aço comum em solução de 500 ppm de metavanadato de sódio.

3.1.3 Molibdato de sódio

Os ensaios de imersão de amostras de aço em solução de molibdato de sódio foram feitos nas concentrações de 100 e 500 ppm.

As taxas de corrosão foram bastante baixas na concentração de 500 ppm, menores que 5 mdd para todos os tempos de imersão; sendo que em 30 dias de imersão, as três amostras não foram atacadas e, em 15 dias, o ataque foi desprezível (fig. 14).

Em todos os ensaios nesta concentração, o potencial final foi levado para valores mais positivos, dentro da faixa passiva: -118 a -019 mV. O potencial de corrosão inicial permaneceu na faixa de -180 mV

Nas amostras onde houve corrosão, a mesma iniciou a partir do furo. O produto observado existia em pequena quantidade, era escuro e bastante aderente.

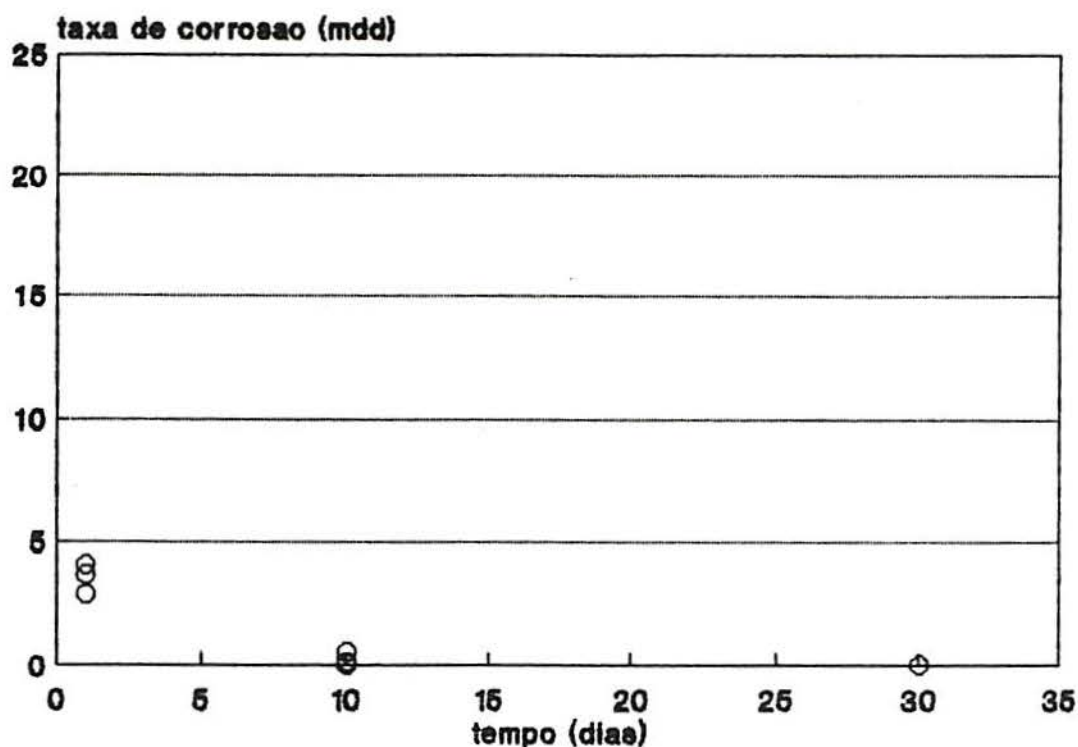


Fig. 14 - Taxa de corrosão em função do tempo para aço comum em solução de 500 ppm de molibdato de sódio.

Para a concentração de molibdato de sódio 100 ppm, as taxas de corrosão ficaram abaixo de 6 mdd até 10 dias de imersão. Em 30 dias de imersão, as taxas de corrosão ficaram em torno de 15 mdd, enquanto que uma amostra não foi atacada (fig. 15).

Os potenciais de corrosão ao final dos ensaios nas amostras atacadas, baixaram para valores tão negativos quanto -580 mV em 30 dias de imersão e -240 mV para 10 dias de imersão. Nas amostras não atacadas, ele ficou em torno de -50 mV.

Os produtos de corrosão encontrados nesta solução, foram semelhantes aos encontrados em 500 ppm de molibdato.

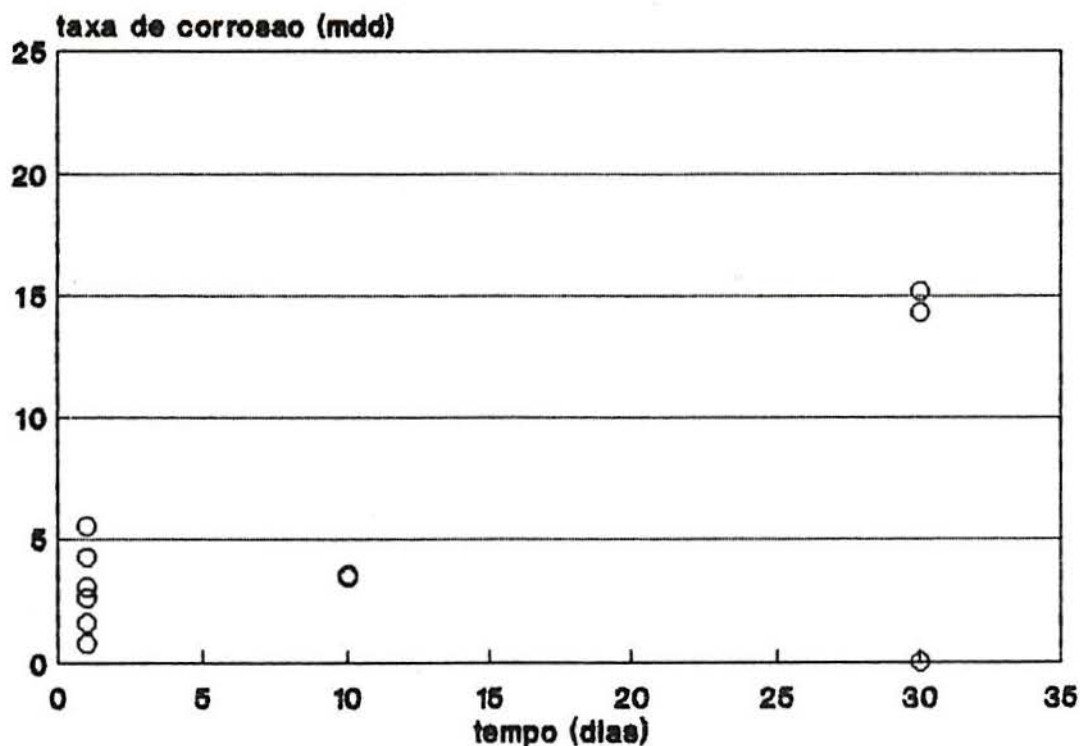


Fig. 15 - Taxa de corrosão em função do tempo para aço comum em solução de 100 ppm de molibdato de sódio.

3.1.4 Nitrito de sódio

Foram estudadas soluções de nitrito nas concentrações de 50 e 200 ppm.

Na concentração de 50 ppm, as taxas de corrosão cresceram com o tempo de imersão, sendo menores que 14 mdd. Em 200 ppm, houve um decréscimo sensível nas taxas de corrosão, sendo que as taxas medidas foram menores que 8 mdd (fig. 16 e 17).

Observou-se que o potencial de corrosão tornava-se mais negativo quanto mais tempo a amostra permanecia em imersão. Para 1 dia de imersão, o potencial ficou em torno de -130 mV, para 30 dias, ficou abaixo de -600mV.

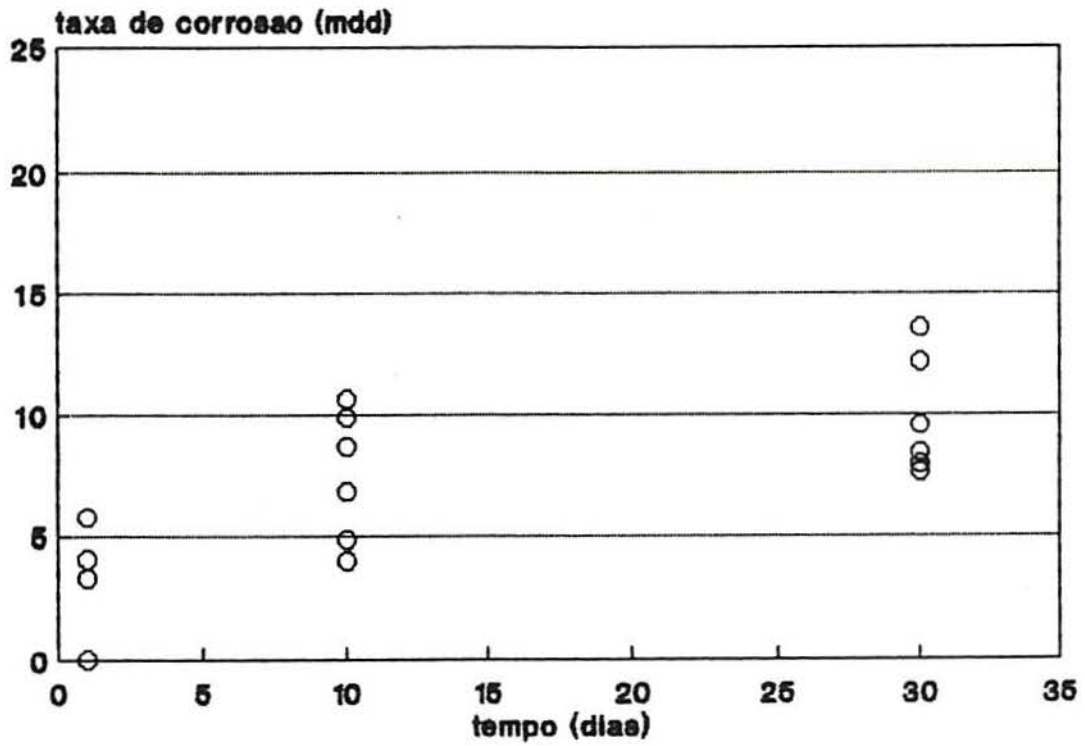


Fig. 16 - Taxa de corrosão em função do tempo para aço comum em solução de 50 ppm de nitrito de sódio.

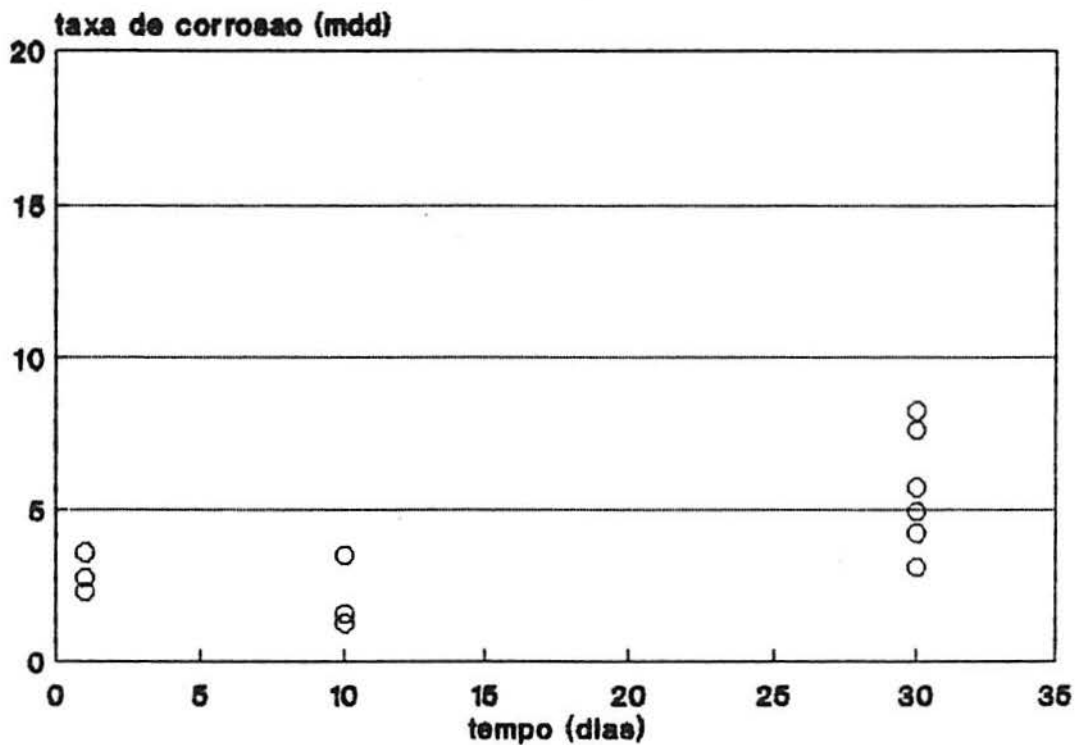


Fig. 17 - Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em solução de 200 ppm de nitrito de sódio.

A corrosão iniciou nas bordas e no furo, e foram observados dois tipos de produtos. Um produto avermelhado pouco aderente apresentou-se nas bordas e, na superfície, um filme preto mais aderente.

3.1.5. Polifosfato de sódio

Na concentração de 500 ppm, o polifosfato de sódio mostrou pouca reprodutibilidade para 1 dia de imersão. Em tempos superiores observou-se um decréscimo na taxa de corrosão em relação à água sem inibidor. Em 1000 ppm, também houve dispersão de dados, mas as taxas de corrosão obtidas não alcançaram valores tão elevados como os obtidos em 500 ppm (fig. 18 e 19).

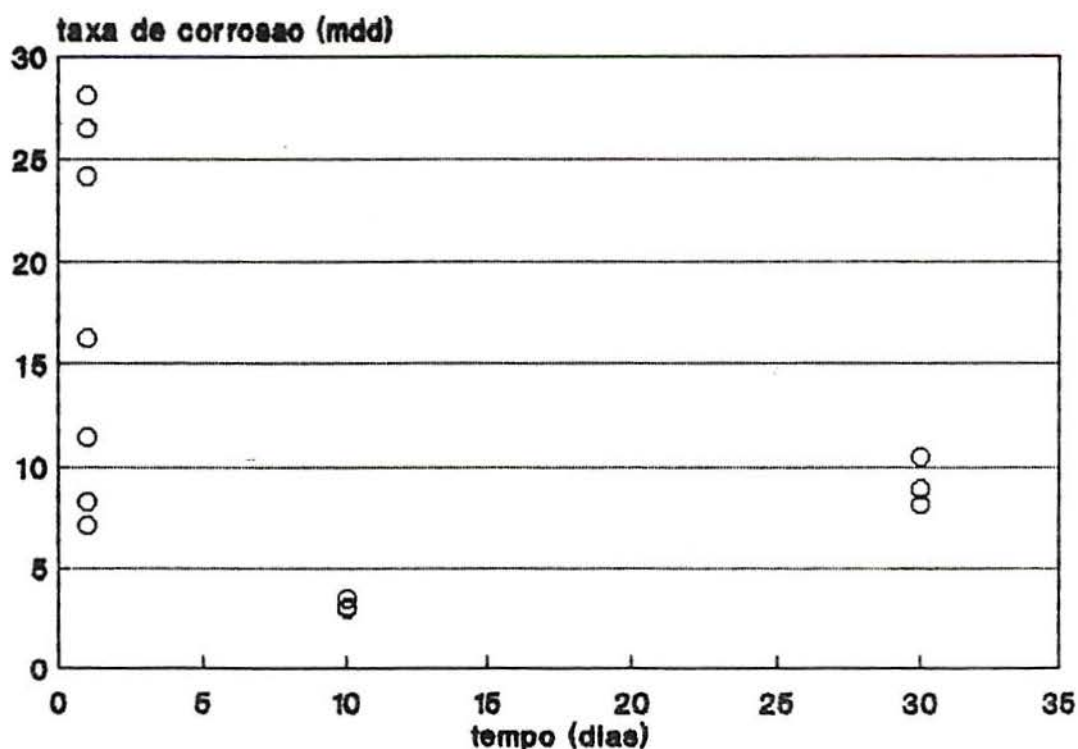


Fig. 18 - Taxa de corrosão em função do tempo para o aço comum em solução de 500 ppm de polifosfato de sódio

Os potenciais de corrosão ao final do ensaio foram ficando mais negativos com o aumento do tempo de ensaio. Em ambas as concentrações houve corrosão localizada bastante intensa

Nestes ensaios a corrosão começou a partir das bordas e do furo. O produto de corrosão era de cor marrom e razoavelmente aderente.

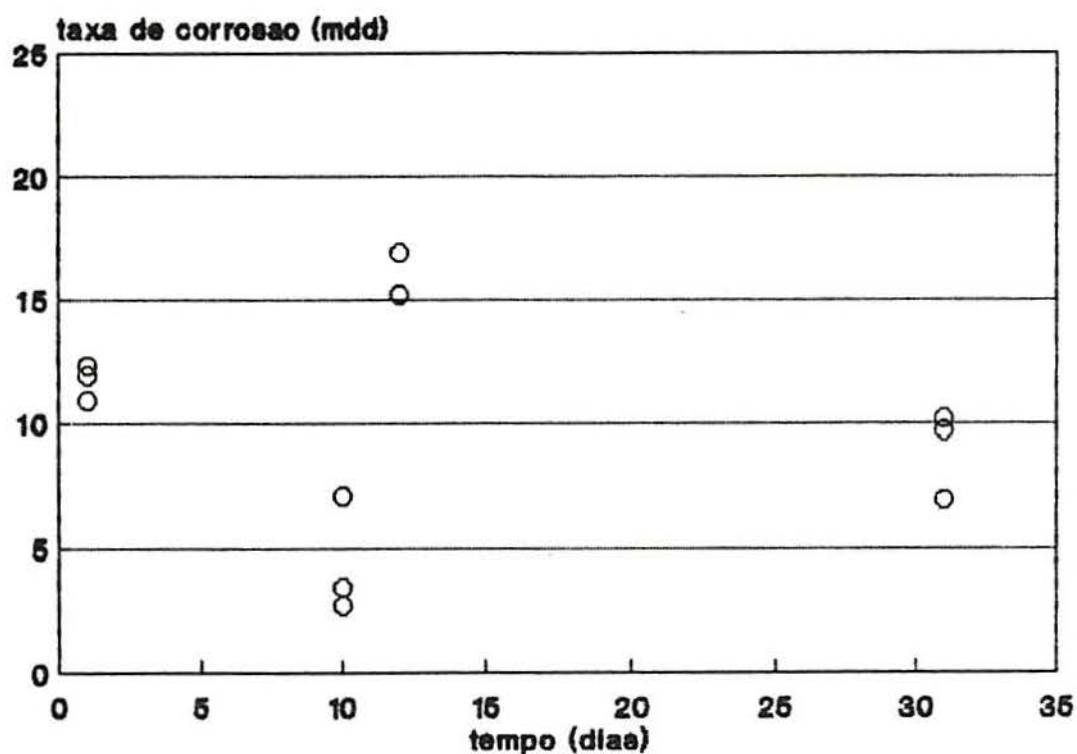


Fig. 19 - Taxa de corrosão em função do tempo para aço comum em solução de 1000 ppm de polifosfato de sódio.

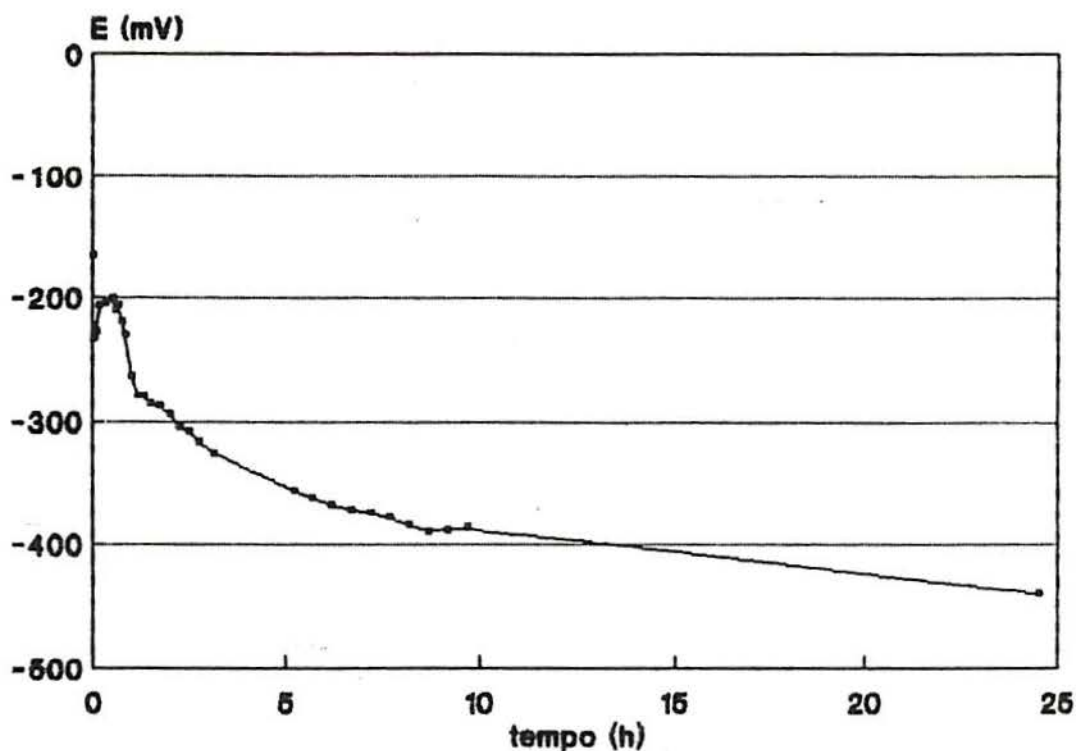
3.2 Curvas Potencial de Corrosão versus Tempo

3.2.1 *Água de abastecimento e água destilada*

Em água de abastecimento, o potencial da amostra de aço foi levado a -440 mV após 24 horas de imersão. A corrosão tornou-se visível a partir de 70 minutos de imersão, espalhando-se em todo o corpo de prova no final do ensaio (fig. 20).

3.2.2. *Metavanadato de sódio*

Nas concentrações estudadas, o metavanadato de sódio mostrou comportamento anódico (fig. 21). Em todos os ensaios, as amostras não sofreram ataque corrosivo.



eletrodo de referência (Ag/AgCl)

Fig. 20 - Curva potencial de corrosão em função do tempo para aço comum em água de abastecimento de Caxias do Sul

3.2.3 *Molibdato de sódio*

O molibdato de sódio nas concentrações estudadas, teve seu potencial elevado para valores mais anódicos (fig. 22). As amostras ensaiadas não sofreram ataque corrosivo no período de teste.

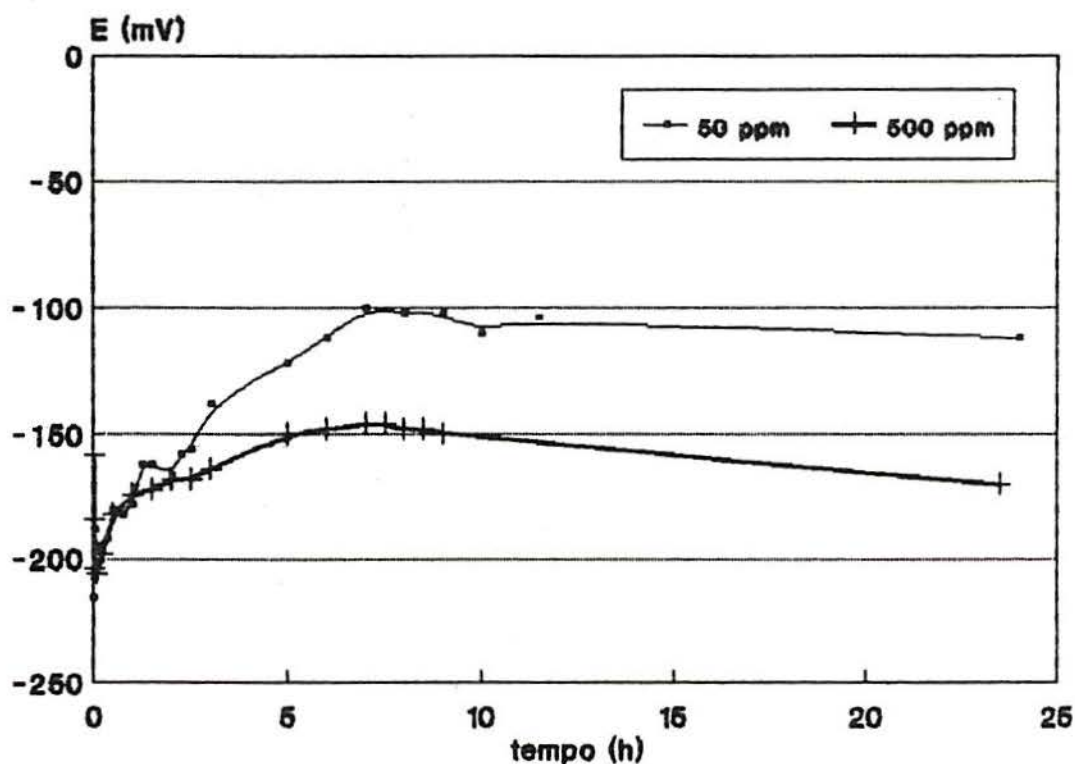
3.2.4. *Nitrito de sódio*

O nitrito de sódio mostrou comportamento diferenciado nas concentrações estudadas. Na concentração de 200 ppm, comportou-se como inibidor anódico, como esperado. Entretanto, em 50

ppm, o potencial foi levado a valores mais catódicos em todos os ensaios realizados (fig. 23). As amostras submetidas ao teste não sofreram qualquer espécie de ataque.

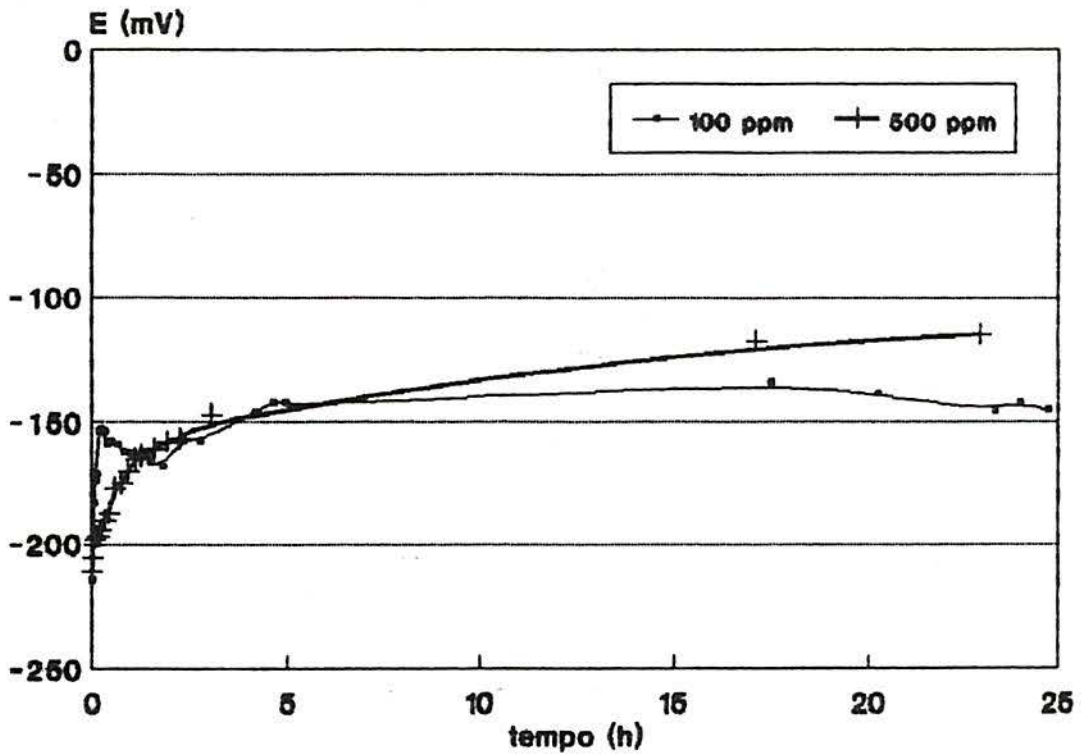
3.2.5. Polifosfato de sódio

O polifosfato de sódio mostrou um decréscimo acentuado do potencial de corrosão nas primeiras horas do ensaio. A partir de então, o potencial manteve-se aproximadamente constante até o fim do mesmo (fig. 24). As amostras não sofreram qualquer tipo de ataque.



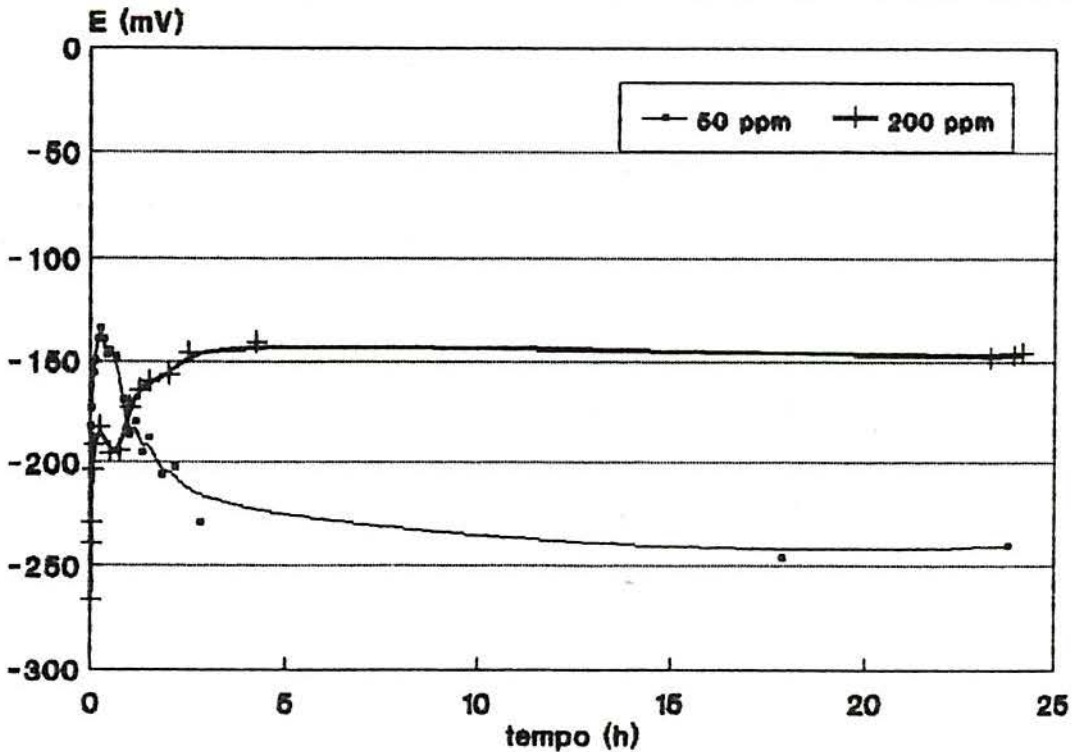
eletrodo de referência Ag/AgCl

Fig. 21 - Curva potencial de corrosão em função do tempo para aço comum em soluções de 50 e 500 ppm de metavanadato de sódio.



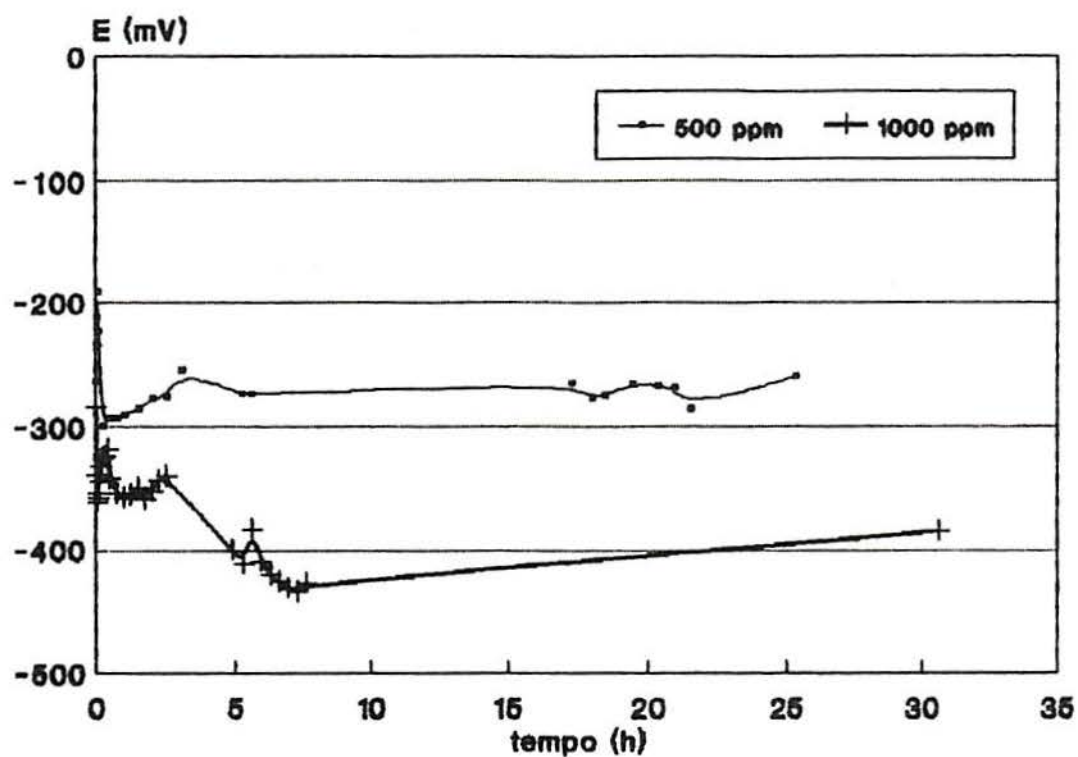
eletrodo de referência Ag/AgCl

Fig. 22 - Curva potencial de corrosão em função do tempo para aço comum em soluções de 100 e 500 ppm de molibdato de sódio.



eletrodo de referência Ag/AgCl

Fig. 23 - Curva potencial de corrosão em função do tempo para aço comum em soluções de 50 e 200 ppm de nitrito de sódio.



eletrodo de referência Ag/AgCl

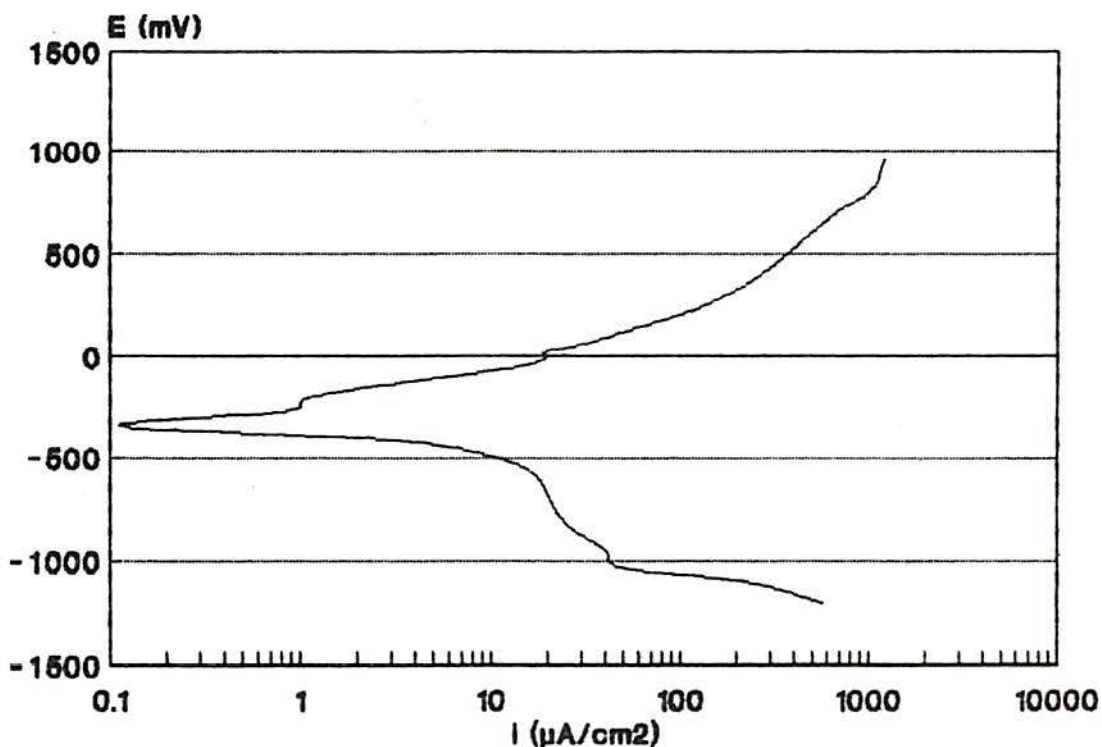
Fig. 24 - Curva potencial de corrosão em função do tempo para aço comum em soluções de 500 e 1000 ppm de polifosfato de sódio.

3.3 Curvas de Polarização quasi-Potenciostáticas

3.3.1 Água de abastecimento

A curva de polarização para água de abastecimento (figura 25) mostra um potencial de corrosão da ordem de -350 mV, com uma pequena tendência à estabilização da corrente em -250 mV. A partir deste potencial a corrente cresceu continuamente.

A corrosão torna-se visível a partir de 160 mV, sendo que ao final do ensaio, a peça está completamente coberta por produtos de corrosão.



eletrodo de referência Ag/AgCl

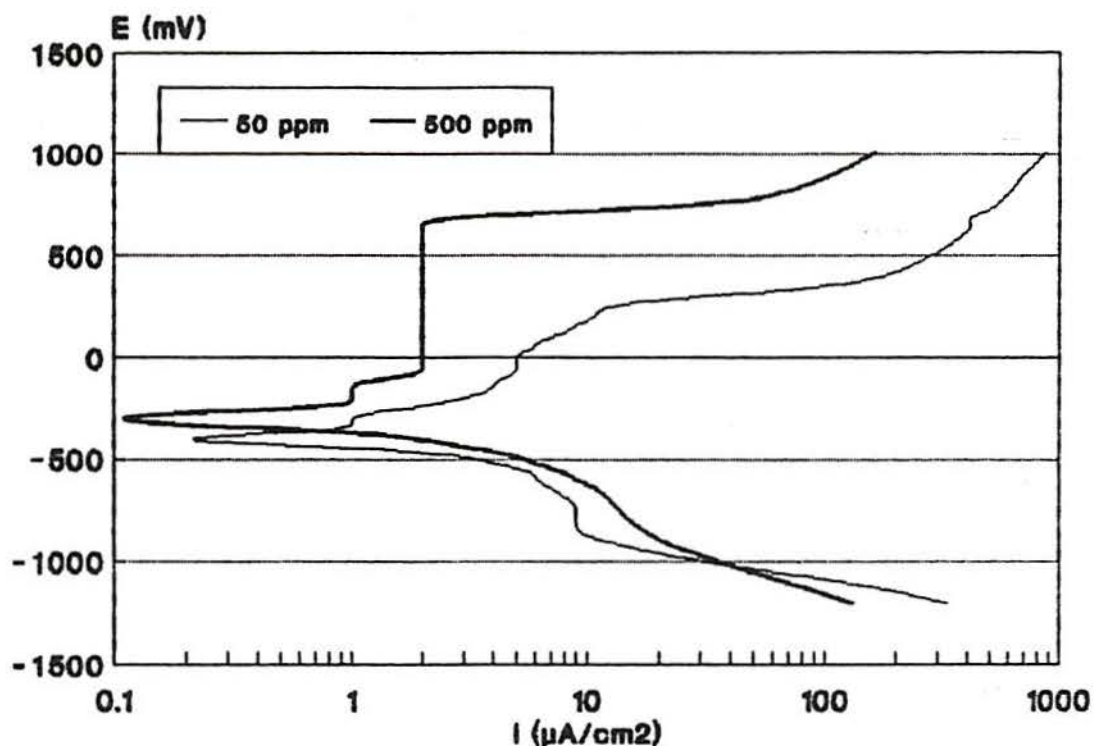
Fig. 25 - Curva de polarização potencioestática anódica para o aço comum em água de abastecimento de Caxias do Sul

3.3.2. *Metavanadato de sódio*

Na concentração de 50 ppm (fig. 26), não houve uma zona clara de corrente passiva. Houve uma região pouco definida a partir de -100 mV, onde a corrente teve uma pequena estabilização. Em 240 mV o produto de corrosão ficou visível, iniciando por pequenos pontos escuros, até a peça ficar totalmente recoberta por um filme pouco aderente.

Em 500 ppm, observou-se uma zona de corrente passiva bem definida na região de -250 a 650mV. A partir deste potencial observou-se a formação de pontos de corrosão na superfície. O

produto final de corrosão foi semelhante ao obtido em solução de 50 ppm.

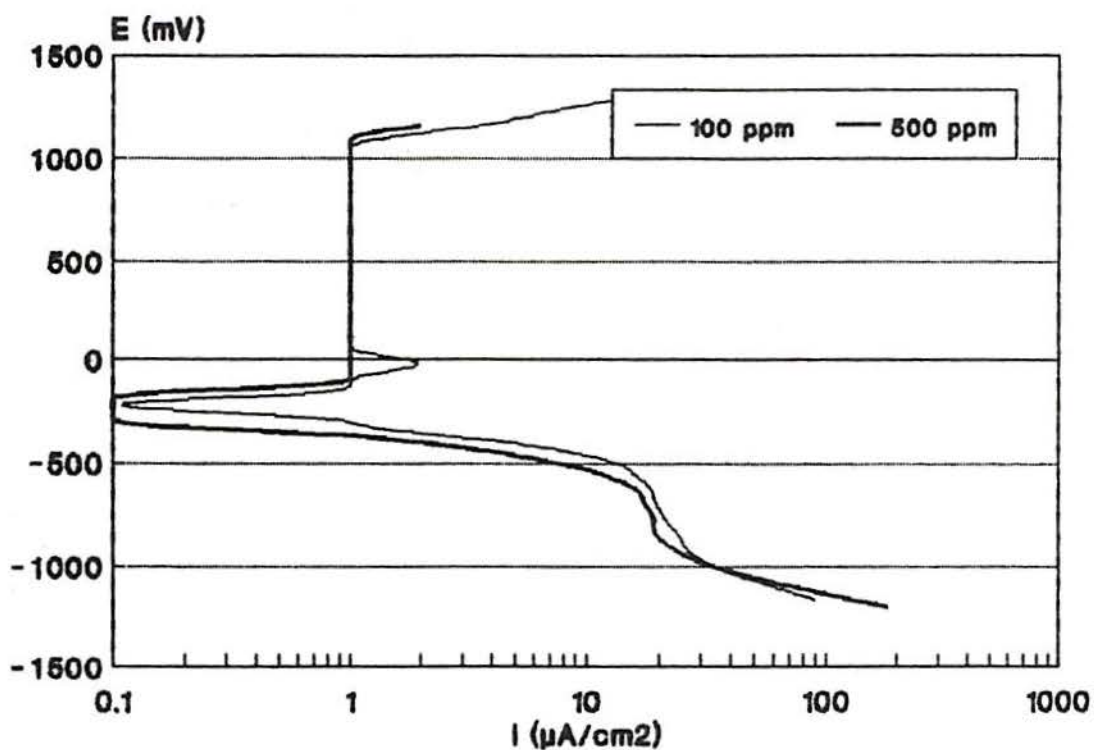


eletrodo de referência (Ag/AgCl)

Fig. 26 - Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para aço comum em soluções de 50 e 500 ppm de metavanadato de sódio.

3.3.3. Molibdato de sódio

As soluções de molibdato de sódio mostraram comportamentos semelhantes nas concentrações de 100 e 500 ppm (fig. 27). Ambas apresentaram zona de corrente passiva de aproximadamente -100mV até o potencial de evolução de O_2 . Nestes ensaios as amostras não sofreram qualquer tipo de ataque.



eletrodo de referência Ag/AgCl

Fig. 27 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas para aço comum em soluções de 100 e 500 ppm de molibdato de sódio.

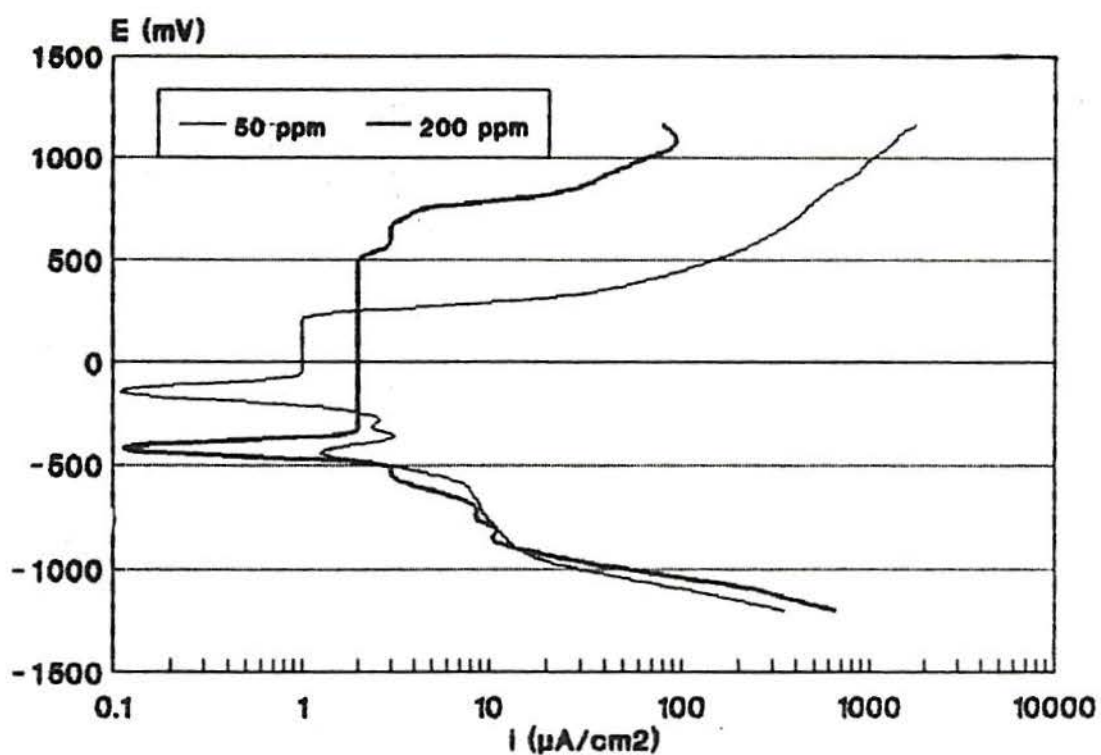
3.3.4. Nitrito de sódio

O aço em solução de nitrito de sódio 50 ppm (fig. 28) mostrou uma zona de corrente limite bastante estreita, de -50 a +200mV. Em 200 ppm, esta zona se estende de -400 a 500 mV. Observou-se também que em concentração de 200 ppm, o potencial de corrosão foi levado para valores mais catódicos. As peças não ficaram recobertas com produtos de corrosão, apenas apresentaram pontos de corrosão na junção metal-resina.

3.3.5 Polifosfato de sódio

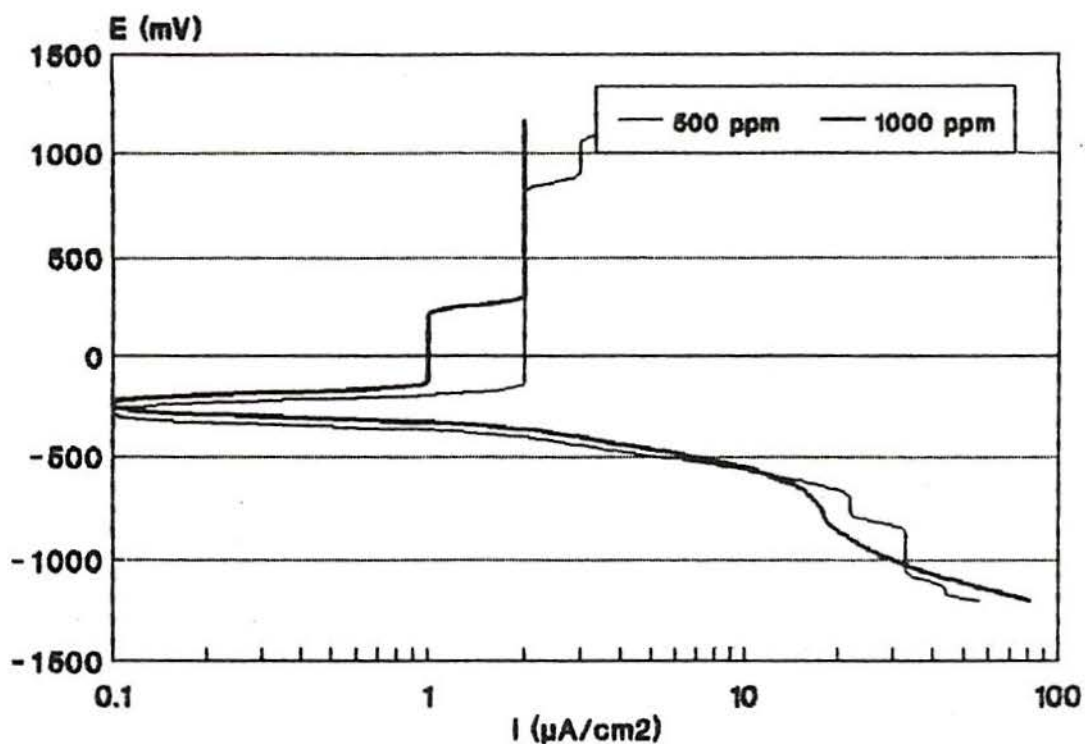
As curvas de polarização potenciostáticas anódicas para o aço em solução de 500 e 1000 ppm de polifosfato de sódio são

apresentadas na figura 29. Em 500 ppm, a zona de corrente limite se estende -100 mV a 800 mV, enquanto que para 1000 ppm, ela vai de -100 até 1200 mV. Em ambas as concentrações as amostras não sofreram qualquer tipo de ataque corrosivo.



eletrodo de referencia Ag/AgCl

Fig. 28 - Curvas de polarização potencioestáticas anódicas para aço comum em soluções de 50 e 200 ppm de nitrito de sódio.



eletrodo de referência Ag/AgCl

Fig. 29 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas para o aço comum em soluções de 500 e 1000 ppm de polifosfato de sódio.

3.4 Ensaio em meio em movimento

Foram ensaiados os seguintes inibidores e concentrações:

NaVO_3 - 50 e 500 ppm

Na_2MoO_4 - 500 ppm

NaNO_2 - 200 ppm

$\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ - 500 ppm

Cada concentração de inibidor acima foi ensaiada em 3 velocidades diferentes: 3,8 , 2,1 e 0,5 m/s. Estas velocidades correspondem a números de Reynolds abaixo:

0,5 m/s - faixa de Reynolds de 13670 a 15900

2,1 m/s - faixa de Reynolds de 49800 a 63700

3,8 m/s - faixa de Reynolds de 70400 a 82800

3.4.1 Água de abastecimento

Em todos os ensaios com água de abastecimento, os potenciais de corrosão das amostras foram levados a valores mais anódicos, aproximadamente -250 mV, no decorrer do ensaio (fig. 30).

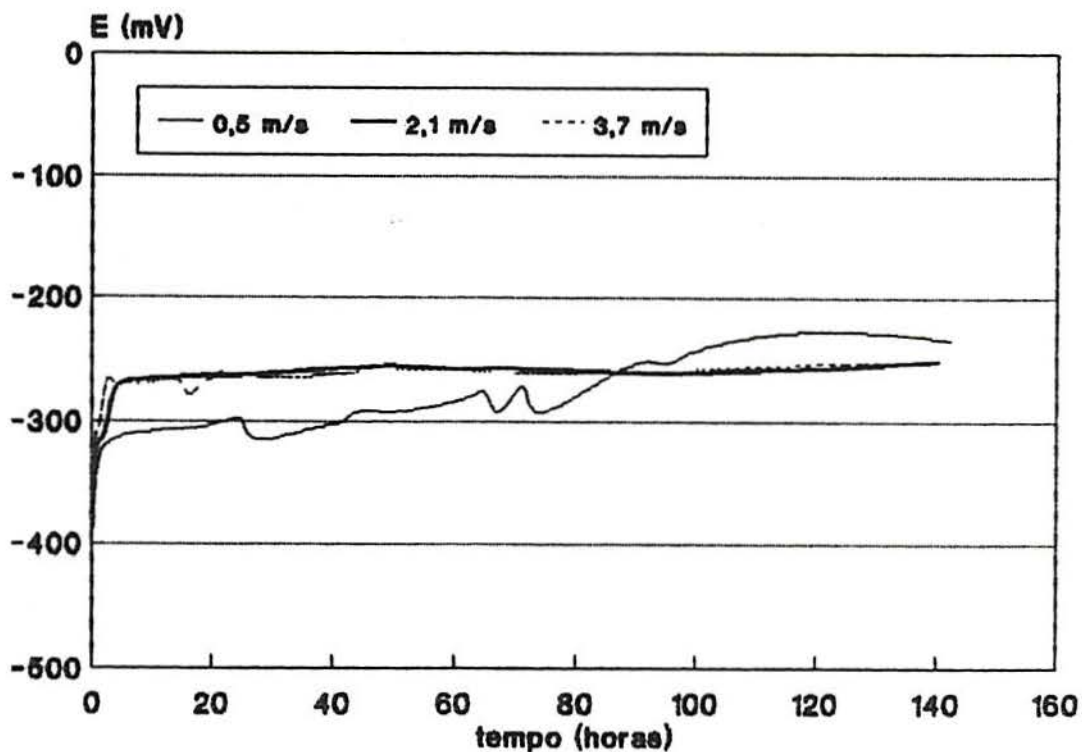


Fig. 30 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades e fluxo em água de abastecimento de Caxias do Sul.

Foram observados pequenos pontos de produtos de corrosão espalhados pela superfície das peças. Este produto é áspero ao toque e aderente, e está aleatoriamente distribuído na superfície. Não foram observadas diferenças quali ou quantitativas entre as diferentes velocidades.

As taxas de corrosão obtidas para as três velocidades são apresentadas na tabela abaixo:

velocidade (m/s)	0,5	2,1	3,7
taxas de corrosão após 140 horas de ensaio (mdd)	13,2 13,4 13,8	13,1 9,2 9,6	9,2 10,3 7,6

Tab. 4 - Taxas de corrosão obtidas para os eletrodos tubulares de aço comum ensaiados a diferentes velocidades de fluxo em água de abastecimento da cidade de Caxias do Sul.

Foi realizada uma curva de polarização potencioestática no tanque de recirculação, com uma peça de aço preparada conforme item 2.1.1. A curva foi feita após 4 dias de funcionamento ininterrupto do sistema, com o objetivo de verificar a aeração do meio, através da intensidade de corrente catódica. A curva obtida é mostrada na figura 31. Verifica-se que a intensidade da corrente catódica é da mesma ordem de grandeza daquela observada em meio estagnado (fig. 25).

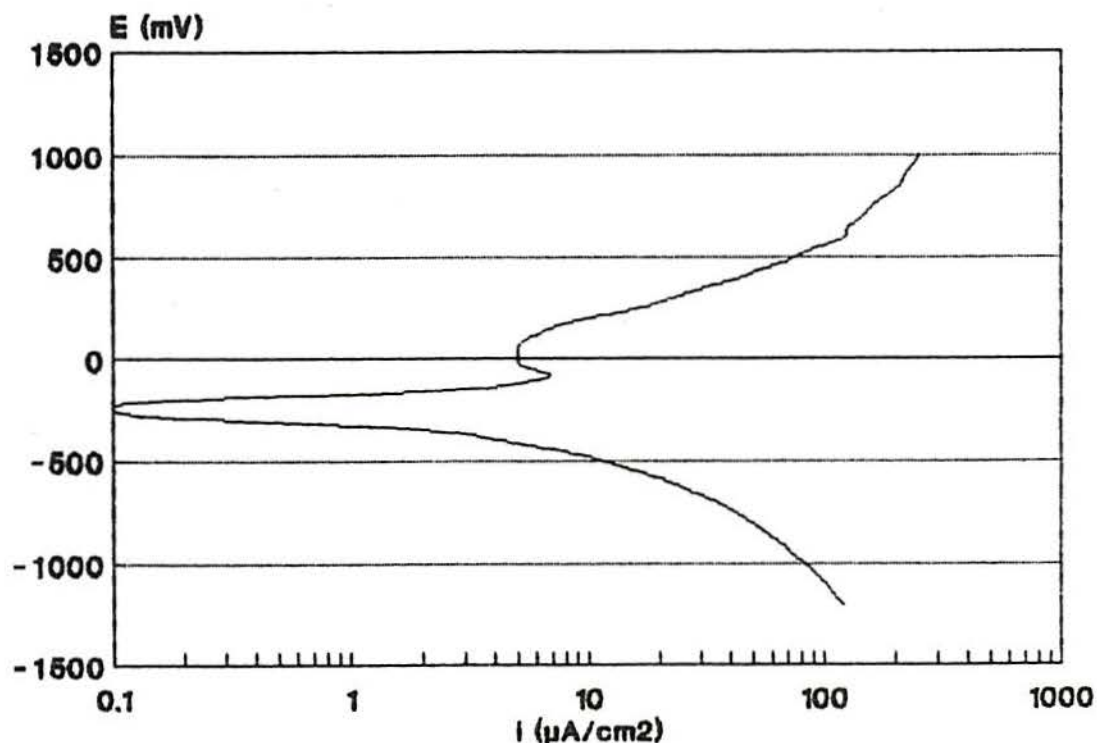


Fig. 31 - Curva de polarização potencioestática realizada no tanque de recirculação, em água de abastecimento, após 4 dias ininterruptos de ensaio.

3.4.2 Metavanadato de sódio

50 ppm - Nesta concentração observou-se nas três velocidades ensaiadas um aumento rápido do potencial de corrosão das amostras nas primeiras horas do ensaio (fig. 32). Após o mesmo foi decrescendo nas velocidades de 0,5 e 2,1 m/s, enquanto que na velocidade mais elevada, 3,8 m/s, o potencial de corrosão elevou-se continuamente até o final do ensaio.

Os produtos de corrosão observados foram de cor amarela distribuídos sobre a peça e também sobre o cordão de solda. O produto de corrosão não apresentava aspecto uniforme, concentrava-se em alguns pontos circulares ou estrias longitudinais.

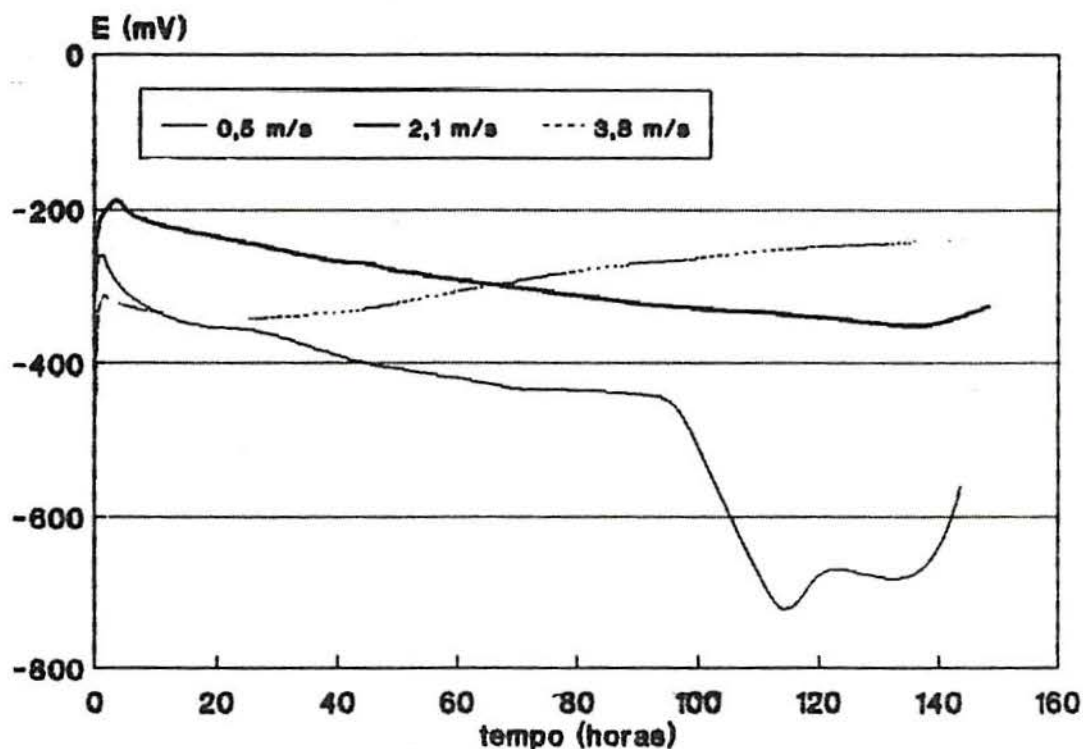
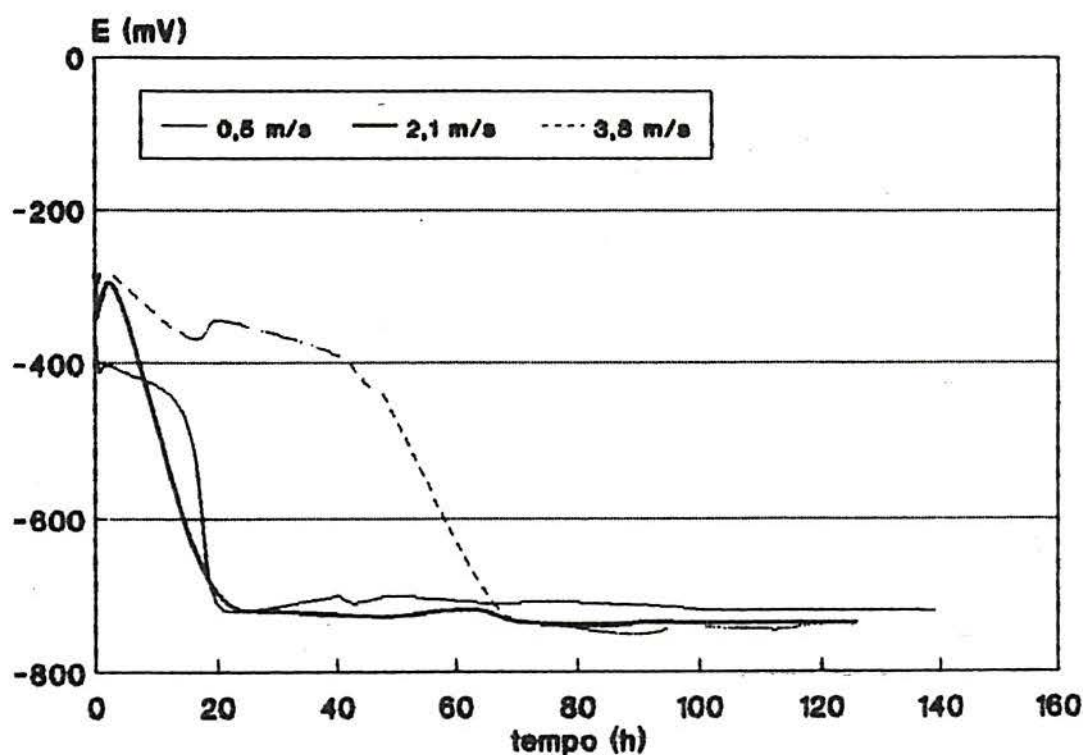


Fig. 32 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em solução de 50 ppm de metavanadato de sódio.

500 ppm - Nesta concentração, em todas as velocidades de escoamento, o potencial de corrosão decresceu para valores bem negativos. O decaimento do potencial de corrosão na velocidade mais elevada foi mais lento que nas velocidades mais baixas (fig. 33).



eletrodo de referência Ag/AgCl

Fig. 33 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em solução de 500 ppm de NaVO_3 .

O produto de corrosão observado foi de cor amarela, formando estrias transversais no corpo de prova. Este produto foi de fácil remoção. Após limpeza com escova, permaneceu produto de corrosão de cor escura formando estrias longitudinais sobre a peça. Este filme só pode ser retirado com auxílio da solução de Clarke.

velocidade(m/s)	0,5	2,1	3,8
taxas de corrosão(mdd)	4,4	4,7	6,9
após 140 h de ensaio	4,4	6,3	5,7
para NaVO ₃ 50 ppm	4,0	7,8	
taxas de corrosão(mdd)	29,8	54,8	59,6
após 140 h de ensaio	25,6	54,9	60,8
para NaVO ₃ 500 ppm	28,4	51,8	52,4

Tab.5 - Taxas de corrosão obtidas para os eletrodos tubulares de aço comum ensaiados em diferentes velocidades de fluxo em soluções de 50 e 500 ppm de metavanadato de sódio.

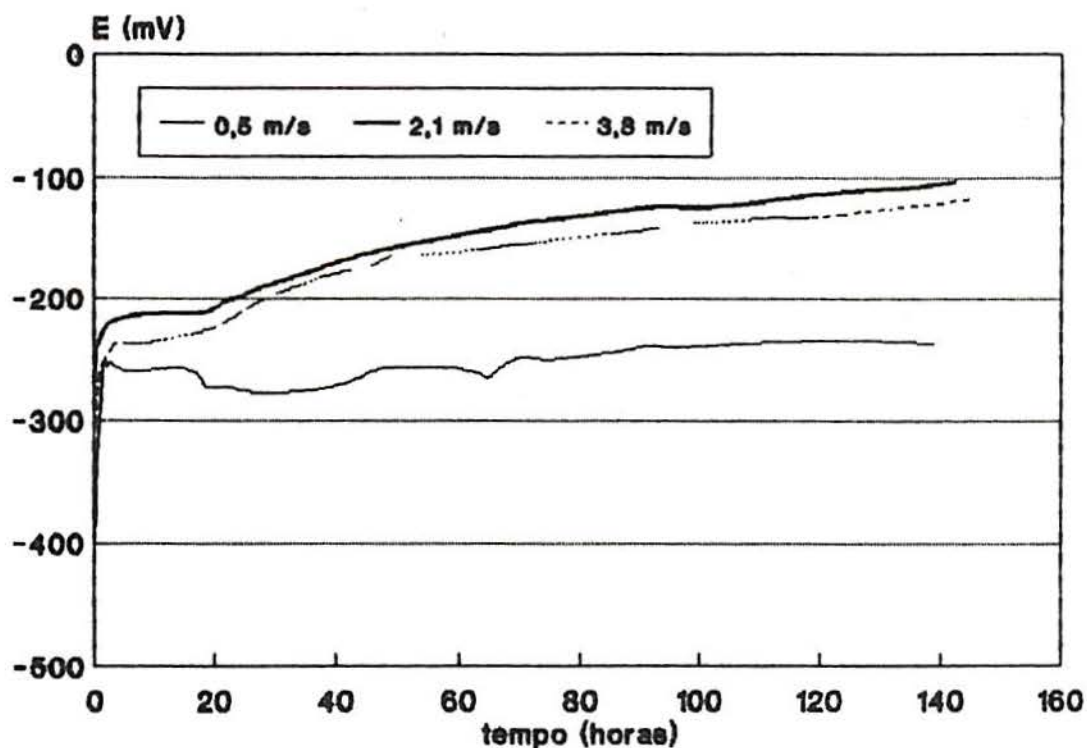
3.4.3 Molibdato de sódio

Este inibidor foi ensaiado na concentração de 500 ppm nas diversas velocidades. O potencial de corrosão em todos os testes teve seu valor elevado no decorrer do ensaio. Nos ensaios em velocidades de 3,8 e 2,1 m/s, o potencial foi elevado para valores em torno de -110 mV; enquanto que na velocidade de 0,5 m/s, o potencial ficou em -230 mV no final do teste (fig. 34).

As amostras apresentaram produto de corrosão apenas nas bordas e no cordão de solda, mas em pequena quantidade.

velocidade(m/s)	0,5	2,1	3,8
taxa de corrosão(mdd)	4,1	1,6	3,1
após 140 h de ensaio	3,1	5,5	2,9
	3,2	2,7	3,6

Tab. 6 - Taxas de corrosão obtidas para os eletrodos tubulares de aço comum ensaiados a diferentes velocidades de fluxo em solução de 500 ppm de molibdato de sódio.



eletrodo de referência Ag/AgCl

Fig. 34 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em solução de 500 ppm de molibdato de sódio.

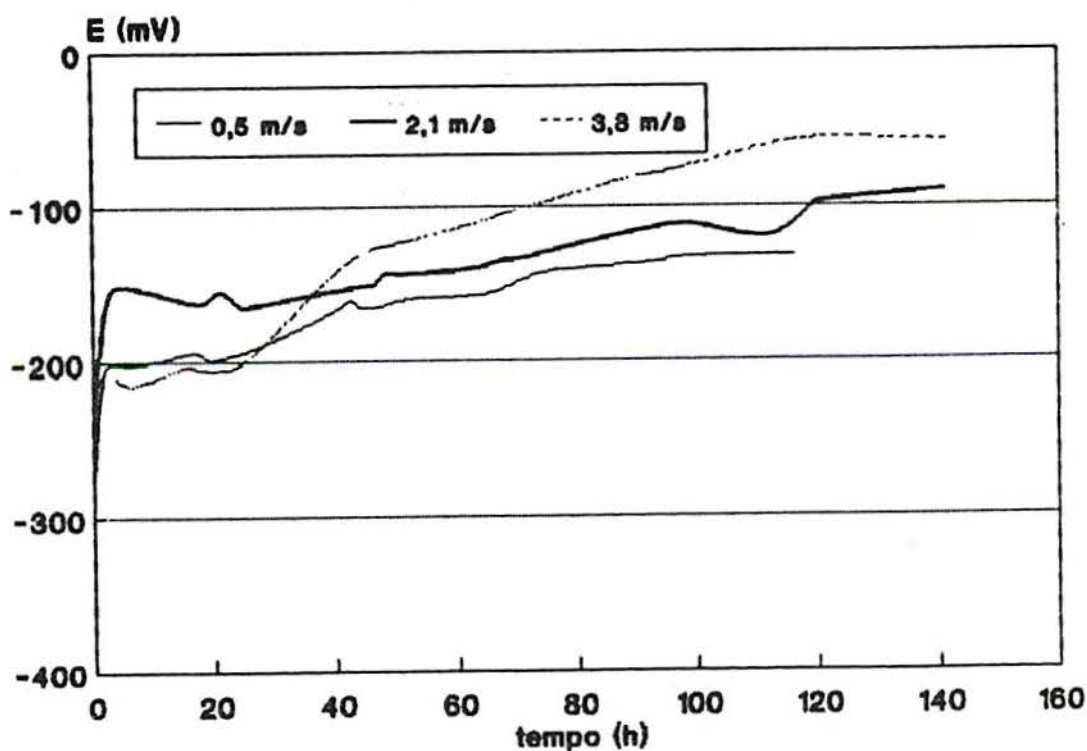
3.4.4. Nitrito de sódio

A concentração utilizada nos ensaios a diferentes velocidades de fluxo, foi de 200 ppm. Em todos os ensaios o potencial de corrosão foi levado para valores mais anódicos com o tempo. O potencial final foi tanto mais elevado quanto maior a velocidade do meio (fig. 35).

As amostras não apresentaram produtos de corrosão, estando a superfície interna das mesmas brilhante após o ensaio.

velocidade(m/s)	0,5	2,1	3,8
taxa de corrosão(mdd)	1,4	0,8	1,2
após 140 h de ensaio	2,8	0,7	2,1
	1,9	1,9	1,1

Tab. 7 - Taxas de corrosão obtidas para os eletrodos tubulares ensaiados a diferentes velocidades de fluxo em solução de 200 ppm de nitrito de sódio.



eletrodo de referência Ag/AgCl

Fig. 35 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em solução de 200 ppm de nitrito de sódio.

3.4.5 Polifosfato de sódio

Este inibidor foi ensaiado a diferentes velocidades do meio na concentração de 500 ppm. Em todas as velocidades

testadas, o potencial de corrosão foi levado para valores mais positivos no decorrer do teste. Observou-se também que os potenciais de corrosão iniciais foram mais negativos que os obtidos nos ensaios com outros inibidores, em torno de -580 mV iniciais (fig. 36).

Observou-se a formação de um filme de produtos de corrosão escuro e muito aderente. Sob esta camada foi observada corrosão localizada na forma de estrias ao longo da peça e, também sulcos de tamanho considerável nas bordas do corpo de prova. Nas velocidades de 2,1 e 3,8 m/s, houve a formação de lama no tanque de recirculação. Na velocidade de 0,5 m/s não houve formação de lama e o ataque localizado foi menos intenso.

velocidade(m/s)	0,5	2,1	3,8
taxa de corrosão(mdd)	59,0	116,6	83,5
após 140 h de ensaio	53,5	99,4	90,1
	54,0	107,7	100,3

Tab. 8 - Taxas de corrosão obtidas para os eletrodos tubulares de aço comum ensaiados a diferentes velocidades de fluxo em solução de 500 ppm de polifosfato de sódio.

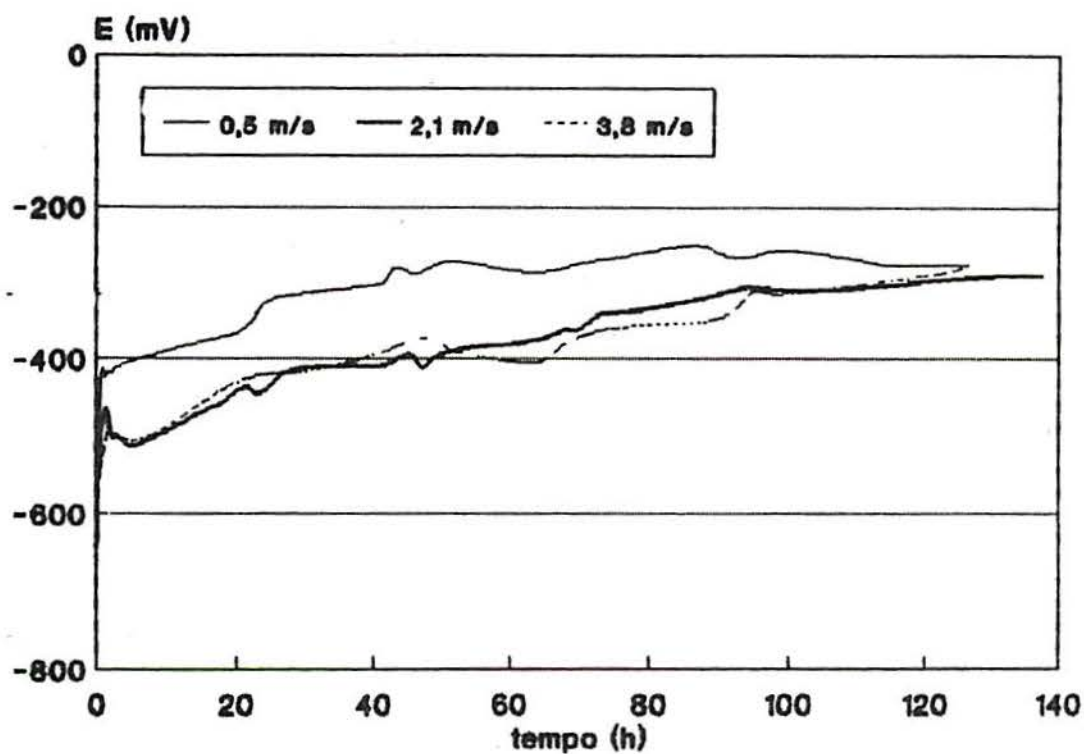


Fig. 36 - Variação do potencial de corrosão em função do tempo para amostras de aço comum submetidas a diferentes velocidades de fluxo em solução de 500 ppm de polifosfato de sódio.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 ÁGUA DE ABASTECIMENTO E ÁGUA DESTILADA

Os ensaios de imersão mostraram que a velocidade de corrosão é maior em água de abastecimento do que em água destilada. Este fato era esperado, uma vez que a água de abastecimento contém íons agressivos não encontrados na água destilada, como sulfatos e cloretos. Entretanto, a quantidade destes íons não é elevada na água utilizada (menos que 10 ppm). Duas características importantes da água utilizada são seu baixo pH e sua baixa dureza, ambos fatores que podem acelerar o processo corrosivo.

Apesar da dispersão encontrada nos resultados dos ensaios de imersão, observa-se que até 3 dias de imersão, as taxas de corrosão do aço em água de abastecimento são aproximadamente 100% maiores que em água destilada. Em ensaios de 5 dias ou mais de imersão, a diferença cai para aproximadamente 50% ou menos.

A dispersão de resultados em ensaios de imersão tem causa principalmente na preparação superficial dos corpos de prova. Este assunto foi revisado com propriedade por Senna³⁹.

Nos ensaios com água de abastecimento a diferentes velocidades de fluxo observou-se um decréscimo das taxas de corrosão. Esta diminuição pareceu ser maior, quanto maior a velocidade. Além disto, o potencial de corrosão foi levado para valores mais anódicos (-380 para -250 $mV_{Ag/AgCl}$). O comportamento do potencial foi contrário ao observado em meio estagnado.

Estes resultados fazem crer que a corrosão do aço tem sua velocidade controlada pela migração do O_2 através da camada de produtos de corrosão. Camada esta formada mais rapidamente devido ao aumento da velocidade de fluxo que propicia uma rápida difusão do O_2 do seio da solução até a superfície metálica.

Nos ensaios em meio estagnado a difusão é lenta, uma vez que as únicas correntes de convecção presentes devem-se à variações de densidade ou de temperatura⁴³. Se as variações de temperatura não são significativas, as variações de densidade devido à evaporação de água na superfície podem causar estas correntes. Elas podem também ser induzidas pelo próprio movimento dos produtos de corrosão devido à ação da gravidade.

Nos ensaios em meio com fluxo, a difusão é muito mais rápida pois é auxiliada pela movimentação do fluido escoando. O oxigênio na região completamente turbilhonada do escoamento (região central) tem concentração homogênea. Na região próxima à superfície metálica existe a camada limite. Nesta região as velocidades são mais baixas e o gradiente de velocidades é bastante pronunciado; existindo também um gradiente de concentração de oxigênio, pois há um consumo do mesmo devido à

reação catódica que está ocorrendo na superfície metálica. O oxigênio deve atravessar esta região por difusão convectiva e, como as velocidades são baixas, as correntes de convecção são baixas também. Além disto, logo que houver a presença de uma camada de produto de corrosão, o oxigênio deve atravessá-la por difusão para alcançar a superfície metálica.

Segundo Mahato e colaboradores⁵⁸, os fatores que limitam a chegada do oxigênio à superfície metálica são a espessura da região de baixa velocidade, chamada de camada limite, e a espessura e porosidade do produto de corrosão.

Quanto maior a velocidade, esta camada limite torna-se menos espessa, diminuindo a resistência ao fluxo de oxigênio para as áreas catódicas⁵⁷. Este aumento da velocidade da reação catódica pode permitir a formação de uma camada de produtos de corrosão razoavelmente protetora, o que mantém as taxas de corrosão em valores não muitos elevados e eleva o potencial de corrosão do aço. Entretanto, o aumento da velocidade muitas vezes tem o efeito contrário, elevando as taxas de corrosão.

Sydneyberger⁶⁴ diz que para um sistema aço carbono-água aerada, um aumento na velocidade de fluxo resulta em uma camada mais fina de produto de corrosão, mas mais aderente e mais densa. Portanto, o resultado líquido de um aumento na velocidade de fluxo pode ser um decréscimo na taxa de corrosão.

4.2 MOLIBDATO DE SÓDIO

Stranick³⁶ observou que quanto maior a concentração de molibdato, menor a corrente passiva e mais nobres são os potenciais de pite, formando um filme cada vez mais protetor. A

diferença no comportamento do aço, nas concentrações de 100 e 500 ppm, não pode ser observada nos ensaios de polarização, entretanto foi observada nos ensaios de imersão.

Duas concentrações de molibdato foram testadas em meio estagnado (100 e 500 ppm). Na concentração de 500 ppm foram encontrados os melhores resultados nos ensaios de imersão: taxas de corrosão abaixo de 5 mdd e potenciais de corrosão do aço na zona passiva ao final do ensaio.

Este comportamento pode ser creditado, segundo Stranick³⁶, ao reforço do filme devido à maior incorporação de molibdato adsorvido dentro do filme de óxido de ferro ou pela maior disponibilidade do molibdato adsorvido para consertar defeitos do filme passivo.

O mesmo comportamento do potencial de corrosão foi observado nos ensaios potencial de corrosão versus tempo, caracterizando o comportamento anódico do inibidor.

Nos ensaios de polarização potenciostática observou-se uma zona passiva bastante extensa em ambas concentrações. O aumento de corrente só foi observado em 800 mV, devido à reação de evolução do oxigênio.

As taxas de corrosão observadas nos ensaios em meio com fluxo foram todas abaixo de 5 mdd. Entretanto, os valores encontrados não permitiram observar uma relação entre as três velocidades ensaiadas e as taxas de corrosão obtidas.

Segundo Mercer⁷⁰, não há como assegurar boa reprodutibilidade da inibição nos procedimentos de teste. As dificuldades se devem à complexidade dos fatores controladores da corrosão e sua inibição. Estes fatores incluem a condição

superficial do metal, temperatura, movimento e composição do ambiente.

A comparação das taxas de corrosão observadas nos ensaios em meio estagnado e em meio em movimento não pode ser feita com propriedade. Um dos motivos é que a preparação da superfície de ambas as amostras não é feita de maneira idêntica. Para os ensaios em meio estagnado, as amostras são lixadas, enquanto que as amostras tubulares são usinadas internamente. Neste último caso, a superfície tem maior rugosidade.

Mercer⁷⁰ afirma que superfícies usinadas podem necessitar de uma maior quantidade de inibidor para a mesma proteção obtida para uma amostra lixada.

Thomas²⁴ também afirma que superfícies rugosas de ferro necessitam de concentrações críticas maiores de ânions inibidores do que superfícies lisas.

A temperatura é outro fator que pode ter estimulado a dispersão de resultados, uma vez que não foi controlada durante o ensaio. Como o sistema é de recirculação forçada, houve um acréscimo sensível da temperatura no 1º dia de ensaio, mantendo-se razoavelmente constante a partir de então. As temperaturas do fluido variaram em todos os ensaios realizados (com todos os inibidores) de 13 a 32°C. Em média as temperaturas ficaram em torno de 25°C.

Sabendo-se que a solubilidade do oxigênio diminui com o aumento da temperatura e, devido ao consumo do mesmo, utilizou-se uma bomba aeradora para manter a solução saturada em oxigênio. Com o mesmo objetivo, a tubulação de retorno da

solução ao tanque de armazenamento foi cortada acima da linha da água, permitindo mais borbulhamento de ar na solução teste.

A fim de verificar se a solução teste após alguns dias de ensaio ainda mantinha uma concentração razoável de oxigênio dissolvido, apesar da temperatura elevada da mesma foi realizado um ensaio de polarização potencioestática: levantou-se uma curva de polarização quasi-potencioestática no tanque de recirculação com amostra plana como nos outros ensaios de polarização. A temperatura do meio após 4 dias de circulação contínua estava em 37°C (mais elevada do que em qualquer ensaio realizado). Apesar da elevada temperatura, as correntes catódicas obtidas foram da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas em ensaios em meio estagnado, garantindo uma concentração razoável de oxigênio dissolvido (figura 31).

Nos ensaios com o meio em movimento observou-se que o potencial de corrosão final das amostras tornou-se tanto mais anódico quanto maior a velocidade de teste. Semelhante comportamento foi observado por Mahato⁵⁷ nos testes de corrosão de amostras de ferro e aço em água a diferentes velocidades.

Uchida⁷⁵ trabalhando com aço em sistemas de água de resfriamento também observou um enobrecimento no potencial do aço em função do aumento da velocidade de fluxo

4.3 NITRITO DE SÓDIO

Das concentrações testadas de nitrito de sódio (50 e 200 ppm), apenas a concentração mais elevada mostrou um sensível decréscimo nas taxas de corrosão para todos os tempos de imersão.

A concentração de 50 ppm de nitrito de sódio não foi suficiente para garantir o comportamento anódico do inibidor. No ensaio de medida do potencial de corrosão em função do tempo, o potencial foi levado para valores mais anódicos apenas nos 30 minutos iniciais; após o potencial decresceu, mas sem haver ataque visível da superfície metálica.

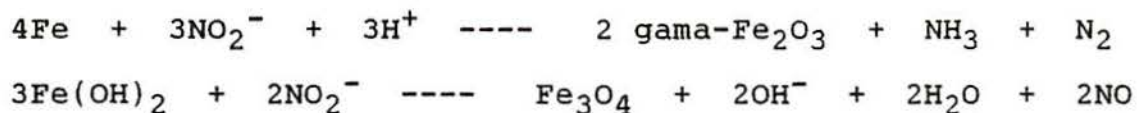
A zona passiva obtida em ensaios de polarização potencioestáticos nesta concentração também foi pequena (aproximadamente 300 mV). Na concentração de 200 ppm de inibidor, o esperado comportamento anódico do mesmo foi observado; bem como um aumento sensível da zona de corrente passiva no ensaio de polarização potencioestática. Em ambas as concentrações houve aumento da corrente passiva nos ensaios de polarização, devido à quebra do filme protetor com surgimento de pites na superfície metálica.

O nitrito de sódio requer uma concentração mínima que depende da quantidade de íons agressivos existentes na água (cloretos e sulfatos). Segundo Boffard⁴⁰, ocorre ataque ao aço carbono quando a relação em peso entre o inibidor e a quantidade de íons agressivos é menor que 1.

Al-Borno e colaboradores⁴¹ em sua revisão, citam que em sistemas de resfriamento são comuns concentrações de 500 a 1000 ppm de nitrito. No trabalho destes autores, foi encontrado que para proteger aço em água de abastecimento, que continha 200 ppm de íons agressivos, foram necessárias concentrações de 200 a 500 ppm de inibidor.

Na mesma revisão, Al-Borno cita autores que encontraram que o óxido presente sobre o aço em presença de nitrito

consiste principalmente de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; sendo possivelmente formado através da adsorção do íon nitrito seguida da oxidação. As prováveis reações são as descritas abaixo:



Segundo Mercer²⁰, o mecanismo pelo qual os nitritos inibem a corrosão deve envolver reforço e manutenção do filme formado ao ar sobre a superfície metálica. Ele não participa diretamente da estrutura do filme de óxido, mas deve ter efeito sobre a estruturação ou composição do mesmo.

Apesar da baixa concentração de íons agressivos (menor que 15 ppm), o nitrito de sódio em concentração de 50 ppm não mostrou-se muito eficaz, permitindo taxas de corrosão de até 14 mdd em 30 dias de imersão (semelhantes às obtidas em água sem presença do inibidor).

A concentração de 200 ppm de nitrito de sódio foi escolhida para os ensaios em meio em movimento. Nestes ensaios houve um decréscimo sensível das taxas de corrosão (menores que 2,8 mdd). Devido aos baixos valores encontrados não foi possível observar qualquer relação entre taxa de corrosão e velocidade de fluxo.

Os valores baixos de taxa de corrosão em uma superfície usinada (menores que para uma superfície lixada), indicam que a preparação da superfície não tem efeito considerável sobre a capacidade protetora do nitrito de sódio. Este fato também foi observado por Thomas²⁴.

Entretanto, como nos ensaios com molibdato de sódio, o nitrito de sódio presente na solução teste levou o potencial do aço a valores tanto mais anódicos quanto maior a velocidade do meio.

4.4 POLIFOSFATO DE SÓDIO

Este inibidor não mostrou bons resultados na inibição da corrosão do aço em água de abastecimento, nas concentrações de 500 e 1000 ppm. A reprodutibilidade nos ensaios de imersão realizados foi pequena. Isto provavelmente ocorreu devido ao pronunciado ataque localizado observado em ambas as concentrações.

Nas medidas de potencial de corrosão em função do tempo, em meio estagnado, o polifosfato mostrou comportamento catódico mais acentuado, pois houve decréscimo no potencial ao longo do ensaio.

A discussão sobre o mecanismo de inibição do aço por polifosfatos foi apresentada por vários autores^{41,42,43,45}.

Moriarty⁴⁵ acredita que os polifosfatos têm propriedades anódicas e catódicas, podendo ser considerados inibidores mistos. Eles atuam como inibidores catódicos pela formação de partículas coloidais positivamente carregadas formadas com cálcio, magnésio e ferro. Este filme proporciona uma barreira à difusão de oxigênio, decrescendo a taxa da reação catódica.

A autora citada encontrou um filme de produtos de corrosão sobre a superfície metálica, cuja parte interna era composta predominantemente por FeOOH , com pequena quantidade de FePO_4 . A parte externa, sendo composta por fosfato de ferro e cálcio,

providenciaria a barreira à difusão do oxigênio e condução de elétrons, caracterizando a inibição catódica. A parte interna do filme, aumentaria a adesão do filme de fosfato à superfície do aço, reduzindo a dissolução do ferro; caracterizando assim o comportamento anódico do inibidor.

Butler⁴³ assegura que existem efeitos anódicos e catódicos, mas que os últimos são predominantes. O efeito catódico ocorreria devido à migração das partículas coloidais positivamente carregadas ao cátodo, onde constróem um filme auto-retardante. Este filme restringiria o suprimento de oxigênio à superfície, diminuindo a corrente catódica.

Os efeitos anódicos ocorreriam pelo fato do filme conter ferro, bem como cálcio e fosfato; além disso, o filme é construído mais rapidamente se traços de ferro estão presentes na água. O autor acredita que o filme seja um fosfato duplo de cálcio e ferro de baixa solubilidade (menor que 0,1 ppm em pH de 5 a 9).

Saha e Kurmaih⁴² trabalhando com aço em águas de resfriamento, chegaram à conclusão de que o polifosfato age neste meio por quimissorção, formando anéis complexos metal-inibidor de 5 ou 6 membros. Estes complexos depositam (quimica ou eletroquimicamente) sobre áreas anódicas ou catódicas e polarizam a cela de corrosão. Além do complexo metal-inibidor, o complexo cálcio-inibidor também depositará sobre o metal e será parte do filme protetor. Segundo os autores, o complexo cálcio-inibidor sozinho não é suficientemente protetor; ele suplementa a capacidade inibidora do complexo ferro-inibidor, provavelmente através da formação de filmes mais impermeáveis.

Em todos os mecanismos propostos acima fica evidente a importância da presença de íons divalentes como o cálcio na solução. É importante lembrar que a água de abastecimento utilizada é considerada branda, pois sua dureza, em ppm de CaCO_3 , não ultrapassa 13 ppm. Assim, o baixo desempenho do inibidor pode ser creditado à ausência de íons cálcio em concentração adequada para formação do filme protetor.

Nos ensaios de polarização potencioestática, ambas as concentrações estudadas mostraram uma zona de corrente passiva bastante extensa, sendo que o aumento da corrente se deu em potenciais elevados ($800 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$), provavelmente devido à reação de evolução de oxigênio.

Na concentração de 500 ppm, na qual este inibidor foi testado em meio com fluxo, as taxas de corrosão aumentaram consideravelmente em relação aos ensaios em meio estagnado. As menores taxas ocorreram na menor velocidade ensaiada (0,5 m/s), enquanto que foram próximas, mas 100% maiores, nas velocidades mais elevadas (2,1 e 3,8 m/s).

A formação de lama e o ataque localizado também foram mais intensos com o aumento da velocidade.

Outro fator de extrema importância foi a inversão no comportamento do potencial de corrosão do aço. Enquanto que em meio estagnado o potencial decrescia; em meio com fluxo, o potencial foi levado para valores mais nobres em função do tempo.

A variação no comportamento do potencial, e os valores encontrados para as taxas de corrosão, sugerem que o mecanismo

de inibição do polifosfato é altamente dependente da velocidade do meio e da presença de íons divalentes em solução.

Como foi citado anteriormente que o polifosfato tem características de inibidor misto, pode-se presumir que em meio estagnado, na "ausência" de íons divalentes, o efeito predominante seja o catódico. Neste caso o filme formado teria formado uma barreira razoavelmente eficaz para a difusão do oxigênio até a superfície metálica.

Já em meio com fluxo, também na "ausência" de íons divalentes, o efeito predominante seria o anódico, ou seja, a formação de um óxido de ferro hidratado sobre a superfície metálica. A baixa concentração de íons divalentes não permitiria a formação de um filme de fosfato de cálcio-ferro suficientemente protetor. O filme formado, apesar de aderente, permitiu a corrosão localizada sob o mesmo, provavelmente devido à sua porosidade. Houve também formação de lama nas velocidades de 2,1 e 3,8 m/s.

Al-Borno⁴¹ observou formação de lama e ataque sob o depósito para concentrações de 35 ppm de polifosfato. Observou ainda que quanto maior a quantidade de fosfato, houve mais formação de lama e ataque localizado do aço.

Segundo Butler⁴³, a formação do filme não é afetada por variações na temperatura ou pH, mas ele assegura que a velocidade de formação é função da taxa de suprimento de fosfato à superfície metálica. Isto significa que o aumento de velocidade facilita a formação do filme protetor.

No presente trabalho pode-se observar que o aumento da velocidade não melhorou o desempenho do inibidor, pelo

contrário, prejudicou. Provavelmente houve uma maior oferta de fosfato à superfície, entretanto, o filme formado não foi suficientemente aderente, sendo arrastado pela corrente de fluido. Isto explicaria uma formação de lama em maior quantidade nas velocidades mais elevadas e, também, o aumento na taxa de corrosão.

Uma outra característica do polifosfato de sódio ensaiado em meio com fluxo, foi o baixo potencial de corrosão inicial do aço. Enquanto os outros inibidores levavam o potencial do aço a valores entre -200 e -400 mV_{Ag/AgCl} no início do ensaio, o polifosfato levou o potencial de corrosão inicial do aço a valores próximos a -600 mV.

Se os processos de adsorção são dependentes do potencial, segundo sugerem autores citados por Mercer²³ em sua revisão, é possível que no caso do polifosfato, não tenha sido alcançado o potencial mínimo necessário para adsorção do inibidor.

O aumento observado da taxa de corrosão com a velocidade, sugere que a mesma seja limitada pela dissolução dos produtos de corrosão que posteriormente difundem-se. Outra possibilidade seria o controle do processo corrosivo por difusão de O₂, uma vez que o aumento de velocidade propicia uma oferta maior deste reagente à superfície metálica. Poderia ainda o processo ser controlado por ambos os fatores citados acima. Este seria um caso de *corrosão acelerada pelo fluxo*.

Dean⁶⁹ observa que em situações de corrosão acelerada pelo fluxo, a mesma não é uniforme. São comuns estrias ou pites em forma de V, devido a pequenas asperezas da superfície.

Schmitt e colaboradores⁶⁸ afirmam que o que realmente afeta a corrosão induzida pelo fluxo são as microturbulências nas imperfeições da superfície, que podem ser muito pequenas. Estudos nesta linha mostraram que estrias tão pequenas quanto 1 mm de largura e 0,3 de profundidade, podem resultar em severo ataque localizado, dependendo das condições.

Dawson e colaboradores²³ seguem a mesma linha ao afirmar que o principal fator em corrosão afetada pelo fluxo, deve-se aos turbilhões que penetram as camadas limite de velocidade e de concentração. Eles também afirmam que como a tensão de cisalhamento é maior numa superfície coberta com produtos de corrosão do que numa superfície polida, há um limite para a espessura do filme. Isto ocorreria porque as ligações coesivas dentro do filme e adesivas entre o filme e o substrato são balanceadas pela tensão de cisalhamento produzida pela dinâmica do fluido.

Segundo Glass⁷⁶, quando a corrosão é controlada por transferência de massa convectiva onde o processo anódico é o passo determinante, a morfologia refletirá a distribuição de transferência de massa local na interface metal/fluido. No caso de fluxo completamente desenvolvido ao longo de uma superfície metálica lisa, a perda metálica será uniforme, enquanto que quaisquer perturbações no fluxo causarão pites rasos ou estrias em áreas de alta transferência de massa localizada.

Nos ensaios realizados com este inibidor em meio com fluxo foram observadas estrias e, também, corrosão localizada bastante intensa nas regiões próximas às bordas do corpo de prova. Isto pode se dever ao fato de que, apesar dos cuidados

na construção do módulo de recirculação, não foi possível garantir um fluxo completamente desenvolvido.

Na construção do módulo tomou-se o cuidado de colocar os corpos de prova em posição distante mais de 40 diâmetros a jusante de qualquer perturbação de fluxo; além disso, manteve-se os mesmos a uma distância mínima de 15 diâmetros a montante destas mesmas perturbações (joelhos e outras conexões). Entretanto, pequenas perturbações no fluxo podem ter ocorrido devido à conexão dos corpos de prova à linha de PVC e, também, à separação entre os corpos de prova, feita com anéis de borracha.

Apesar dos cuidados para que o fluxo estivesse completamente desenvolvido hidrodinamicamente, não foi permitido que a camada limite de concentração se desenvolvesse ao longo de todos os corpos de prova. Isto ocorreu porque não foi construída uma seção de aproximação em aço, para que o fluxo pudesse se desenvolver em termos de transferência de massa, e também devido aos anéis de vedação entre os corpos de prova que quebram o desenvolvimento da camada limite de concentração.

4.5 METAVANADATO DE SÓDIO

O metavanadato de sódio foi ensaiado em concentrações de 50 e 500 ppm em meio estagnado, e também em meio com fluxo.

Em 50 ppm, nos ensaios de imersão em meio estagnado, o metavanadato não mostrou ser um inibidor muito eficiente, pois as taxas de corrosão não diminuíram sensivelmente em relação a

água sem inibidor. Também foram observados pites em todas as amostras.

Nos mesmos ensaios, agora em concentração de 500 ppm, os resultados foram melhores. As taxas de corrosão decresceram a valores da ordem de 8 mdd em 30 dias de imersão e não foram observados pites.

Nos ensaios de potencial de corrosão em função do tempo, em meio estagnado, o metavanadato mostrou comportamento anódico, elevando os potenciais do aço para valores mais nobres.

Nos ensaios de polarização potencioestáticos, na concentração de 50 ppm não houve formação de uma zona de corrente passiva definida. Apareceram pites já no potencial de 240 mV_{Ag/AgCl}. Em 500 ppm o desempenho do inibidor foi melhor. A zona de corrente limite estendeu-se de -250 a 650 mV_{Ag/AgCl}, a partir de então iniciando-se a corrosão localizada.

Resultados semelhantes foram encontrados por Senna³⁹, que trabalhou com aço em água destilada arejada contendo cloretos. Nas concentrações de 50 e 500 ppm de inibidor adicionadas de 10 ppm de cloretos (equivalente ao teor médio de cloretos na água utilizada neste trabalho), os potenciais de pite foram bastante semelhantes, bem como as correntes passivas.

O comportamento do aço em solução de metavanadato 50 ppm em meio com fluxo foi diverso do encontrado em meio estagnado. Em meio com fluxo as taxas de corrosão baixaram sensivelmente (menores que 8 mdd). Os potenciais de corrosão baixaram durante o ensaio, apesar de terem subido nas primeiras horas do mesmo. Este comportamento foi observado nas velocidades de 0,5 e 2,1

m/s. Na velocidade de 3,8 m/s, o potencial do aço foi elevado lentamente até o final do ensaio.

Em solução de 500 ppm, o aço teve seu potencial levado para valores mais negativos; sendo este decréscimo tanto mais lento quanto maior a velocidade do meio. As taxas de corrosão encontradas nesta concentração foram bem mais altas que as em água sem inibidor.

Senna³⁹ observou em alguns casos a passivação do aço em concentrações tão baixas quanto 20 ppm de metavanadato, concluindo que o mesmo se caracteriza como inibidor oxidante. Entretanto, observou também que a atuação do mesmo está ligada à presença de oxigênio; na ausência do mesmo, o vanadato não conseguiria deslocar o potencial de corrosão do aço para dentro da zona passiva, não formando um filme protetor. Portanto, conclui que o vanadato parece ser fracamente oxidante para o ferro.

A ação inibidora do metavanadato parece ser fortemente dependente da movimentação do meio. Na concentração de 50 ppm, apesar dos potenciais do aço terem caído para valores mais negativos nas velocidades mais baixas, as taxas de corrosão foram menores que em meio estagnado. É possível que, neste caso, um aumento na oferta de oxigênio à superfície metálica, devido ao aumento da velocidade, favoreceu a formação do filme passivo mais protetor.

Em 500 ppm, o processo corrosivo foi intensificado com o aumento da velocidade. Neste caso, é possível que o vanadato atue como despolarizador catódico, intensificando a reação

anódica³⁹. Isto ocorre com outros inibidores anódicos como silicato^{21,28}, tungstato²⁸ e molibdato³⁷.

Segundo Uhlig⁷, quando há um aumento na condutividade eletrolítica da solução, as áreas anódicas e catódicas podem operar mais afastadas umas das outras. Isto faz com os produtos das reações anódicas e catódicas combinem em local mais afastado da superfície do ferro e precipitem como uma camada menos protetora.

Em todas as concentrações e velocidades ensaiadas para o vanadato, observou-se um aumento no potencial nas primeiras horas do ensaio e, uma posterior diminuição do mesmo até o final do ensaio. Este comportamento poderia ser explicado considerando-se que o vanadato passiva a superfície metálica a partir da formação de um filme de sal metálico. Segundo Alkire⁶², na presença de fluxo o filme pode se danificar localmente por colisão de partículas, cavitação ou depassivação espontânea. Nestes casos, a proteção é mantida somente se a pequena região danificada é capaz de repassivar-se na presença de fluxo de fluido. Se o primeiro passo para a repassivação é a precipitação de um filme de sal metálico, a velocidade alta do fluido poderia impedir a repassivação.

CONCLUSÕES

* O aumento da velocidade da água de abastecimento enobrece o potencial do aço, baixando as taxas de corrosão.

* O aumento da velocidade da água de abastecimento adicionada de nitrito ou molibdato de sódio, nas concentrações estudadas, enobrece o potencial do aço; entretanto, não exerce influência significativa sobre as taxas de corrosão.

* Em meios com fluxo, a ação do inibidor polifosfato de sódio sobre o aço, parece ser predominante anódica, levando o potencial do mesmo para valores mais positivos; enquanto que em meio estagnado, parece ser catódica, levando o potencial para valores mais negativos. Em ambos os casos, a ação inibidora do polifosfato não é eficaz, provavelmente devido à ausência de quantidade adequada de íons divalentes em solução. É um caso de corrosão acelerada pelo fluxo.

* A velocidade do fluxo influencia de forma diversa a ação do metavanadato de sódio sobre o aço, dependendo da concentração do inibidor. Baixas concentrações de inibidor são mais eficientes em meio com fluxo, provavelmente porque necessitam de um maior fornecimento de oxigênio à superfície metálica, o que é favorecido com o aumento da velocidade de fluxo. Altas concentrações de inibidor são mais eficientes em meio estagnado provavelmente porque neste caso, o filme passivo pode ser formado com menor concentração de oxigênio. Entretanto, a estrutura deste filme parece não ser mantida em meios com

fluxo, onde não se observa a repassivação de pontos danificados do mesmo.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- * Melhoramento do módulo de recirculação adaptando uma seção de aproximação de aço, para obtenção de uma camada limite de concentração. Nesta mesma linha poderia ser medida a tensão de cisalhamento na parede metálica com auxílio de um micromanômetro;
- * Utilização de um método eletroquímico (como, por exemplo, polarização linear), para obtenção de taxas de corrosão instantâneas;
- * Modificação do processo de acabamento superficial dos corpos de prova tubulares, de forma que os resultados possam ser melhor comparados com os obtidos em amostras planas lixadas;
- * Utilização de tubos de aço sem costura, para evitar turbulências nas regiões próximas à superfície;
- * Construção de um sistema que permitisse ensaios em velocidades mais baixas, em uma região de escoamento laminar;
- * Realização de ensaios em sistema com temperatura controlada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - BOCKRIS, J. O'M.; DRAZIC, D.; DESPIC, A.R. The Electrode Kinetics of the Deposition and Dissolution of Iron. *Electrochimica Acta*, 4:325-61, 1961.
- 02 - LORBEER, P. & LORENZ, W.J. The kinetics of Iron Dissolution and Passivation in Solutions Containing Oxygen. *Electrochimica Acta*, 25:375-81, 1980.
- 03 - HILBERT, F.; MIYOSHI, Y.; EICHKORN, G.; LORENZ, W. Correlation between the kinetics of iron dissolution and passivation of iron. *Journal of the Electrochemical Society*, 118: 1919-27, 1971.
- 04 - SKORCHELLETTI, V.V. *Theory of metal corrosion*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1976.
- 05 - RAMANATHAN, L.V. *Corrosão e seu controle*. São Paulo, Hemus, 1988.
- 06 - WEST, J.M. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. London, Van Nostrand Reinhold, 1971.
- 07 - UHLIG, H.H. *Corrosion Handbook*. New York, John Wiley, 1958.
- 08 - VETTER, K.J. *Electrochemical Kinetics - Theoretical and Experimental Aspects*. New York, Academic Press, 1967.
- 09 - FONTANA, M.G. & GREENE, N.D. *Corrosion Engineering*, New York, McGraw-Hill, 1967.
- 10 - UHLIG, H.H. Passivity in Metals and Alloys. *Corrosion Science*, 19:777-91, 1979.
- 11 - ARMSTRONG, R.D. & THIRSK, H.R. The Effect of Thin Anodic Films on metal Dissolution. *Electrochimica Acta*, 17: 171-75, 1972.
- 12 - SATO, N. An Overview on the Passivity of Metals. *Corrosion Science*, 31:1-19, 1990.
- 13 - GALVELE, J.R. *Corrosion*. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos - Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C., 1979.
- 14 - NAGAYAMA, M. & COHEN, M. The anodic oxidation of iron in a neutral solution. II. Effect of ferrous ion and pH on the behavior of passive iron. *Journal of the Electrochemical Society*, 110:670-79, 1963.
- 15 - SATO, N. *General Theory of Passivity*. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energia Atômica, 1977.

- 16 - LEACH, J.S.L. & PEARSON, B.R. Crystallization in Anodic Oxid Films. *Corrosion Science*, 28:43, 1988.
- 17 - KRUGER, J; LONG, G.G.; ZHANG, Z.; TANAKA, D.K. The Use of X-Ray Absorption Spectroscopic Techniques to Study the Influence of Alloying Elements on Passive Films. *Corrosion Science*, 31:111-20, 1990.
- 18 - GRAHAM, M.J.; BARDWELL, R.G.; MITCHELL, D.F.; MacDOUGALL, B. Composition and Growth of Anodic Oxide Films on Iron. *Corrosion Science*, 31:139-48, 1990.
- 19 - TSURU, T.; FUJII, E.; HARUYAMA, S. Passivation of Iron and its Cathodic Reduction Studied with a Rotating Ring-Disk Electrode. *Corrosion Science*, 31: 655-60, 1990.
- 20 - MERCER, A.D. Types of inhibitors used em neutral aqueous solutions. In: *Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Ferrara, 1990. pp.449-69.
- 21 - PUTILOVA, I.N.; BALEZIN, S.A.; BARANNIK, V.P. *Metallic Corrosion Inhibitors*. New York, Pergamon Press, 1960.
- 22 - DEAN JR., S.W.; DERBY, R.; VON DEM BUSSCHE, G.T. Inhibitors Types. *Materials Performance*, 20:47-51, 1981.
- 23 - MERCER, A.D. Some Views on the Corrosion Mechanisms of Inhibitors in Neutral Solutions. *Materials Performance*, 29:45-9, 1990.
- 24 - THOMAS, J.G.N. The Mechanism of Corrosion Prevention by Inhibitors. In: *Corrosion and Corrosion Control*. SHREIR, L.L., ed., vol.2., p. 18:35-56. New York, John Wiley, 1963.
- 25 - MERCER, A.D. Corrosion Inhibition: Principles and Practice. In: *Corrosion and Corrosion Control*. SHREIR, L.L., ed., vol. 2., p. 18:9-33. New York, John Wiley, 1963.
- 26 - YU YAO, Y.F. Heats of Adsorption of Amines, Hydrocarbons, and Water Vapor on Reduced and Oxidized Iron Surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 67:2055, 1963.
- 27 - McCAFFERTY, E. Mechanisms of Corrosion Control by Inhibitors. In: *Corrosion Control by Coating*. LEIDHEISER JR., H., ed., Princeton, Science Princeton, 1979.
- 28 - PRYOR, M.J. & COHEN, M. The inhibition of iron by some anodic inhibition. *Journal of Electrochemical Society*, 100: 203-15, 1953.
- 29 - ROBERTSON, W.D. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition. *Journal of the Electrochemical Society*, 98:94, 1951.
- 30 - ROBITAILLE, C.R. & BILEK, J.G. Molybdate cooling-water treatments. *Chemical Engineering*, 20:77-80, 1976.

- 31 - SASTRI, V.S.; BEAUPRIE, R.; DESGAGNE, M. Molybdate as a pipeline corrosion inhibitor for coal-water slurry systems. *Materials Performance*, 25:45-7, 1986.
- 32 - AL-BORNO, A.; ISLAM, M.; KHRAISHI, R. Multicomponent Corrosion Inhibitor System for Recirculating Cooling Water Systems (Based on Nitrite, Molybdate, and Inorganic Phosphate). *Corrosion*, 45:970-5, 1989.
- 33 - GREAVES, B. & EVERITT, D.M. Low nitrite inhibitor treatment for cooling systems. *Materials Performance*, 25:45-50, 1986.
- 34 - VUKASOVITCH, M.S. Applications for the Versatile Molybdate Inhibitor. *Materials Performance*, 29:48-51, 1990.
- 35 - VUKASOVICH, M.S. & FARR, J.P.G. Molybdate in Corrosion Inhibition - A Review. *Polyhedron*, 5:551-9, 1986.
- 36 - STRANICK, M.A. The Corrosion Inhibition of Metals by Molybdate. Part I. Mild Steel. *Corrosion*, 40:296-302, 1984.
- 37 - BERTARELLO, D. Estudo da inibição do aço carbono ABNT 1006 em soluções aquosas neutras de molibdato de sódio, à temperatura ambiente. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS, 1991. Dissertação de Mestrado.
- 38 - COLLIE, M.J., ed. *Corrosion Inhibitors: Developments since 1980*. Park Ridge, Noyes Data, 1983.
- 39 - SENNA, M.J.H. Estudo da inibição da corrosão do aço ABNT 1006 em soluções aquosas neutras de metavanadato de sódio, à temperatura ambiente. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS, 1990. Dissertação de Mestrado.
- 40 - BOFFARDI, B.P. Corrosion Control of Industrial Cooling Water Systems. *Materials Performance*, 23:17, 1984.
- 41 - AL-BORNO, A; ISLAM, M.; HALEEM, R. Synergistic Effects Observed in Nitrite-Inorganic Phosphate Inhibitor Blends. *Corrosion*, 45:990-5, 1989.
- 42 - SAHA, G. & KURMAIH, N. The Mechanism of Corrosion Inhibition by Phosphate-Based Cooling System Corrosion Inhibitors. *Corrosion*, 42:233-5, 1986. Technical Note.
- 43 - BUTLER, M.A.G. & ISON, A.I.M.H.C.K. *Corrosion and its Prevention in Waters*. Londres, Leonard Hill, 1966.
- 44 - SCULLY, J.C. *Fundamentos de la Corrosión*. Madrid, Alhambra, 1968.
- 45 - MORIARTY, B.E. *Surface Studies of Corrosion Inhibitors in*

- Cooling Water Systems. *Materials Performance*, 29:45-8, 1990.
- 46 - WELTY, J.R.; WILSON, R.E.; WICKS, C.E. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*. New York, John Wiley, 2^a ed, 1976.
- 47 - ROMEO, A.J; SKRINDE, R.T.; ELIASSEN, R. Effects of Mechanics of Flow on Corrosion. *Journal of the Sanitary Engineering Division*. In: *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, paper 1702, 1958.
- 48 - PRANDTL, L. Über Flüssigkeitsbewegung bei sehr kleiner Reibung. In: *Proc. Third Intern. Mathematical Congress*. Heidelberg 1904, pp. 484-91.
- 49 - VENNARD, J.K. & STREET, R.L. *Elementos de Mecânica dos Fluidos*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 5^a ed., 1978.
- 50 - HEITZ, E. Chemo-Mechanical Effects of Flow on Corrosion. *Corrosion*, 47:135-45, 1991.
- 51 - ELIASSEN, R.; PEREDA, C.; ROMEO, J.; SKRINDE, R.T. Effects of pH and Velocity on Corrosion of steel Water Pipes. *Journal of American Waters Workers Association*, agosto, pp.1005-18, 1956.
- 52 - ROYUELA, J.J. & OTERO, E. Corrosión de tuberías en sistemas de distribución de agua fría. II Parte. Cobre. *Rev. Iber. Corros. y Prot.* XIX:215-26, 1988.
- 53 - OTERO, E. & ROYUELA, J.J. Corrosión de tuberías en sistemas de distribución de agua fría. Parte I. Acero galvanizado. *Rev. Iber. Corros. y Prot*, XIX:173-184, 1988.
- 54 - LEE, T.S.; THIELE, E.W.; WALDORF, J.H. The effect of seawater velocity on corrosion potentials of materials. *Materials Performance*, 23:44-6, 1984.
- 55 - POSTLETHWAITE, J.; HUBER, B.; MAKEPEACE, D. Hydrodynamic Effects During Electrochemical and Exposure Pitting Tests with Passive Films. *Corrosion*, 42: 1986.
- 56 - SHIN, S.H. & SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Effect of Fluid Flow on the Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel in Pure Water and 0,01 N Na₂SO₄ Solutions Differing in pH. *Corrosion*, 43:286-90, 1987.
- 57 - MAHATO, B.K.; VOORA, S.K.; SHEMILT, L.W. Steel pipe corrosion under flow conditions - I. An isothermal correlation for a mass transfer model. *Corrosion Science*, 8: 173-93, 1968.
- 58 - MAHATO, B.K.; STEWARD, F.R.; SHEMILT, L.W. Steel pipe corrosion under flow conditions - II. Mass transfer correlation with temperature effects. *Corrosion Science*, 8: 737-49, 1968.

- 59 - EFIRD, K.D. Effect of Fluid Dynamics on the Corrosion of Copper-Base Alloys in Sea Water. *Corrosion*, 33:3-8, 1977.
- 60 - SYRETT, B.C. & WING, S.S. Effect of Flow on Corrosion of Copper-Nickel Alloys in Aerated Sea Water and in Sulphide-Polluted Sea Water. *Corrosion*, 36:73-85, 1980.
- 61 - MAHATO, B.K.; CHA, C.Y.; SHEMILT, L.W. Unsteady state mass transfer coefficients controlling steel pipe corrosion under isothermal flow conditions. *Corrosion Science*, 20:421-41, 1980.
- 62 - ALKIRE, R. & CALLEGARI, A. Formation of Salt Films during Anodic Metal Dissolution in the Presence of Fluid Flow. *Journal of Electrochemical Society*, 130:1252-9, 1983.
- 63 - SILVERMAN, D.C. Dimensionless Groups in the Modeling and Prediction of Corrosion Process. *Corrosion*, 41:679-87, 1985.
- 64 - SYDBERGER, T. Flow dependent corrosion: mechanisms, damage characteristics, and control. *British Corrosion Journal*, 22:83-8, 1987.
- 65 - SEDAHMED, G.H.; ABDEL-NABY, B.A.; TANTAWY, S.G. Diffusion controlled corrosion of pipelines under turbulent flow conditions. *British Corrosion Journal*, 25:205-8, 1990.
- 66 - POULSON, B. Advances in Understanding Hydrodynamic Effects on Corrosion. *Corrosion Science*, 35: 655-65, 1993.
- 67 - FONSECA, I. Os sistemas hidrodinâmicos em estudos de corrosão. *Corrosão e Proteção de Materiais*, 8:29-36, 1989.
- 68 - SCHMITT, G.A.; BRUCKOFF, W.; BLUMMEL, G. Flow Loop Versus Rotating Probes - Experimental Results and Service Applications. *Materials Performance*, 30:85-90, 1991.
- 69 - DEAN, S.W. Velocity-Accelerated Corrosion Testing and Predictions - An Overview. *Materials Performance*, 29:61-67, 1990.
- 70 - MERCER, A.D. Test methods for corrosion inhibitors. *British Corrosion Journal*, 20:61-70, 1985.
- 71 - HOLSER, R.A.; PRENTICE, G.; POND Jr., R.B., GUANTI, R. Use of Rotating Cylinder Electrodes to Simulate Turbulent Flow Conditions in Corroding Systems. *Corrosion*, 46: 764-9, 1990.
- 72 - SYKES, J.M. 25 Years of progress in electrochemical methods. *British Corrosion Journal*, 25:175-83, 1990.
- 73 - DAWSON, J.L.; SHIH, C.C.; MILLER, R.G.; PALMER, J.W. Inhibitor Evaluations Under Controlled Hydrodynamic Shear.

Materials Performance, 30:43-51, 1991.

- 74 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Methods): D2688-79. Philadelphia, Pa.
- 75 - UCHIDA, T.; NISHIYAMA, T.; KAWAMURA T. Influence of dissolved ions and flow velocity on corrosion inhibition of carbon steel in cooling water systems. Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. ferrara, N.S., Sex V. Suppl. N. 9, 1990.
- 76 - GLASS, G.K. The effect of a change in surface conditions produced by anodic and cathodic reactions on the passivation of mild steel. Corrosion Science, 26:441-54, 1986.