

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais.
PPGE3M

**ESTUDO DA CORROSÃO DE UM AÇO CARBONO ATRAVÉS DA ANÁLISE DE
RUÍDO ELETROQUÍMICO**

Conrado Pedro Uribarri Carro

**Dissertação para Obtenção do Título de Mestre
em Engenharia**

Porto alegre
2015

CONRADO PEDRO URIBARRI CARRO

Engenheiro Metalúrgico

ESTUDO DA CORROSÃO DE UM AÇO CARBONO ATRAVÉS DA ANÁLISE DE RUÍDO
ELETROQUÍMICO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do sul, realizado no Laboratório de Metalurgia Física do departamento de Metalurgia, como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Professor Dr. Thomas Gabriel Rosauro Clarke

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

ESCOLA DE ENGENHARIA

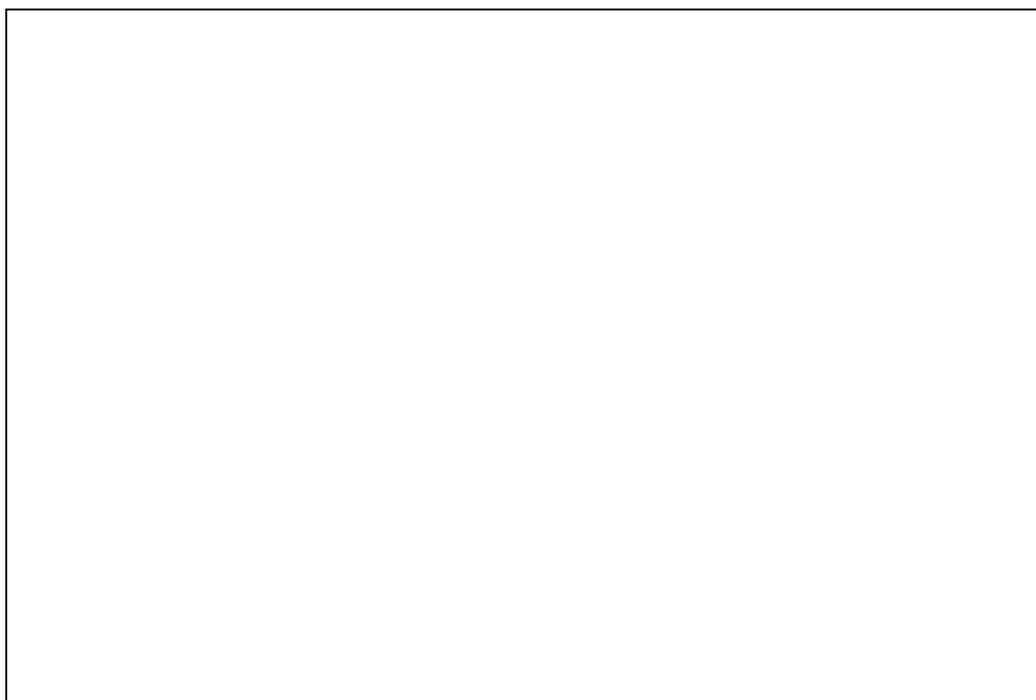
Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva filho

Vice-Diretor: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coodenador: Prof. Dr. Afonso Reguly



CONRADO PEDRO URIBARRI CARRO

ESTUDO DA CORROSÃO DE UM AÇO CARBONO ATRAVÉS DA ANÁLISE DE RUÍDO
ELETROQUÍMICO

Este trabalho foi analisado e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Graciela, a meu irmão Javier e a minha namorada Júlia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), pela oportunidade de realizar o mestrado acadêmico.

Agradeço ao professor Thomas Gabriel Rosauo Clarke pela orientação oferecida.

A todos os integrantes do grupo GEND que me auxiliaram em meu trabalho, em especial a Filipe Silveira, Pedro Gazola e Rodrigo Praetzel.

Ao apoio técnico do grupo de corrosão do LAMEF, em especial a Ricardo Feyh, Priscila flores e Tiago Falcade.

Ao Laboratório de Corrosão (LACOR), por ter auxiliado na realização de ensaios de corrosão.

Agradeço a minha namorada Júlia pela paciência durante estes últimos meses de dedicação ao trabalho.

RESUMO

Dutos flexíveis são estruturas utilizadas na indústria do petróleo em aplicações off-shore. O aspecto construtivo destes componentes compreende várias camadas metálicas e poliméricas, sendo que a camada mais externa (polimérica), forma uma barreira contra o ambiente marinho. Quando há o rompimento da camada polimérica externa, a integridade do duto é afetada pelo contato das partes metálicas com a água do mar. Este estudo compreende uma fase de projeto que visa o desenvolvimento de uma ferramenta automatizada de reparo, aplicada em danos na camada externa polimérica em dutos flexíveis. Dentro do âmbito do projeto, o objetivo do trabalho é avaliar a proposta de aplicar uma resina epoxídica para vedação do dano a ser reparado, e o emprego de etilenoglicol como substância capaz de controlar a corrosão das camadas metálicas do *riser* flexível. Existindo dificuldades em caracterizar os processos de corrosão dentro das circunstâncias projetadas, no presente trabalho foram avaliadas duas situações: o comportamento eletroquímico e de adesão resultantes da aplicação de uma resina epóxi (N-2680), sobre aço úmido com água do mar sintética e etilenoglicol; e o comportamento eletroquímico da corrosão de arames de riser em misturas contendo: etilenoglicol/água do mar sintética e etilenoglicol/água deionizada. As características de adesão da resina foram obtidas através de ensaio de força de adesão em tração, e câmara de névoa salina. Os estudos do comportamento eletroquímico dos sistemas foram realizados através da técnica de ruído eletroquímico. Os resultados dos testes de adesão revelaram que, adesão da resina epóxi N-2680 é fortemente afetada pela presença de fase líquida sobre a superfície do aço durante a aplicação. A modificação da corrosividade das misturas contendo etilenoglicol e água deionizada foi observada, a partir da modificação de frequência de corte nos gráficos de densidade espectral de potência do ruído eletroquímico. Em misturas contendo etilenoglicol e água do mar sintética, através de análise microscópica, observou-se a presença de corrosão localizada nos arames de riser em proporções específicas.

ABSTRACT

Flexible risers are used in the oil industry in offshore applications. The constructive aspect of these components comprises several metallic and polymeric layers, wherein the outermost layer (polymeric), forms a barrier against the marine environment. When there is a failure of the outer polymeric layer, the pipe integrity is affected by contact of metal parts with seawater. This study comprises a design phase that aims at developing an automated repair tool, applied in damage on the polymeric outer layer of flexible pipe. Within the scope of the project, the objective of this research is to evaluate the proposal to apply an epoxy resin to seal the damage to be repaired, and the use of ethylene glycol as a substance capable of controlling the corrosion of the metal layers of the flexible riser. Existing difficulties in characterizing the corrosion processes within the projected circumstances, in this work were evaluated two situations: the electrochemical and adhesion behavior in the case of application of an epoxy resin (N-2680), on damp steel with synthetic seawater and ethylene glycol; and the electrochemical behavior of corrosion riser wires in mixtures containing: ethylene glycol/synthetic seawater and ethylene glycol/deionized water. The resin adhesion characteristics were obtained through bond strength test, and salt spray chamber. Studies of the electrochemical behavior of the systems were performed by electrochemical noise technique. The results of adhesion tests showed that the epoxy resin is strongly affected by the liquid phase on steel surface during application. The modification of corrosivity of mixtures containing ethylene glycol and deionized water was observed from the cutoff frequency change, when analyzed via power spectral density of the electrochemical noise. In mixtures containing ethylene glycol and synthetic sea water, by means microscope analysis, showed the presence of localized corrosion in the riser wires in specific proportions

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Modelo 3D da ferramenta RISERBOT. Fonte: Magalhães et al (2015).....	02
Figura 2.1	Desenho ilustrativo da utilização offshore de riser flexíveis. Fonte: Off Shore Energy Today.....	06
Figura 2.2	Típica composição de um riser flexível unbonded. Fonte: adaptado de NOV DYNAMIC FLEXIBLE RISERS.....	07
Figura 2.3	Mecanismos de falha ou dano em risers flexíveis. Fonte: Adaptado, BAI 2011.....	10
Figura 2.4	Riser apresentado rasgo na camada polimérica externa evidenciando a armadura de tração, a imagem da direita revela excessiva corrosão devido a <i>splash zone</i> . Fontes: CARNEVAL (2006) esq.; BAI (2014)dir.....	12
Figura 2.5	Heterogeneidades na superfície do ferro. Fonte: Adaptado de Roberge (1999).....	16
Figura 2.6	Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O-Cl ⁻ em relação com curvas de polarização, revelando: corrosão generalizada (1), formação de pites (2), região de pseudo-passivação (3) e região de passivação (4). Fonte: Pourbaix, 1972.....	17
Figura 2.7	Esquema de um tipo de configuração de medição de ruído eletroquímico. Fonte: adaptado de Czichos <i>et al</i> (2011).....	22
Figura 2.8	O espectro da uma nota estável: fundamental e sobretons. Fonte: James (2011)...	25
Figura 2.9	Espectro de uma colisão: todas as frequências estão presentes. Fonte: James (2011).....	25
Figura 2.10	Exemplo de PSD do ruído da corrente. Fonte: (DAWSON <i>et al</i> ,1996).....	28
Figura 2.11	Sequência de series no tempo geradas utilizando o método de espectral de Fourier. (WARTON et al, 2003).....	30
Figura 2.12	a) transiente obtido sinteticamente simulando corrosão de pite metaestável. b) PSD do ruído da corrente revelando a frequência de corte e o decaimento “roll-off” da	31
Figura 3.1	Esquema da metodologia do trabalho.....	34
Figura 3.2	Corpos de prova preparados para a aplicação da resina e ensaio de força de adesão.....	37
Figura 3.3	Corpos de prova com o molde de silicone acoplado, para moldagem da resina nos corpos de prova.....	38

Figura 3.4	Amostra preparada para ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	40
Figura 3.5	Corpos de prova preparados para o ensaio de ruído eletroquímico do potencial...	41
Figura 3.6	Desenho com as dimensões do corpo de prova, medidas em mm.....	42
Figura 3.7	Corpo de prova utilizado para o ensaio de medição do ruído do potencial.....	42
Figura 3.8	Interface do software de aquisição elaborado em Labview, para os ensaios de ruído eletroquímico.....	43
Figura 3.9	Sistema de três eletrodos idênticos utilizado nas medições.....	44
Figura 3.10	Esquema do sistema de medição do ruído eletroquímico para aquisição da resistência ao ruído eletroquímico.....	47
Figura 4.1	Curva tensão deformação da tinta N-2680.....	48
Figura 4.2	Superfície de fratura dos corpos de prova, e a presença de porosidade apontada por setas.....	49
Figura 4.3	Resultado do ensaio de adesão das amostras na condição “a”.....	51
Figura 4.4	Resultados do ensaio de adesão das amostras na condição B.....	53
Figura 4.5	Resultado do ensaio de adesão na condição B.....	54
Figura 4.6	Resultado do ensaio de adesão na condição C.....	55
Figura 4.7	Média da força de adesão para as três condições A, B e C.....	56
Figura 4.8	Amostra D submetida a ensaio de névoa salina a) Região do entalhe e formação de produtos de corrosão, microscopia ótica 200x; b) O aspecto da morfologia do entalhe através de MEV em 20x.....	58
Figura 4.9	Espectro EDS da “região I”.....	59
Figura 4.10	Microscopia de varredura eletrônica em 200x de aumento na região do entalhe, condição D.....	59
Figura 4.11	Espectro EDS da região II da condição D	60
Figura 4.12	Amostra E submetida a ensaio de névoa salina a) Região sem presença de oxidação, e formação de estruturas translúcidas por microscopia ótica 200x; b) O aspecto da morfologia dos óxidos através de MEV em 150x.....	61
Figura 4.13	Espectro EDS da região degradada da condição E.....	63
Figura 4.14	a) Superfície metálica apresentando formação de estruturas não identificadas; b) Espectro EDS da região.....	64

Figura 4.15	Superfície metálica apresentando formação de estruturas não identificadas. a)10x e b)1000x.....	60
Figura 4.16	Amostra na condição F submetida a ensaio de névoa salina a) Região com presença de oxidação sobre o metal próximo ao entalhe, microscopia ótica 10x; b) Região da interface metal/revestimento apresentando produtos de corrosão de coloração amarelada, MO (10x).....	65
Figura 4.17	Espectro EDS da região degradada da condição F.....	66
Figura 4.18	Superfície oxidada de uma amostra da condição F, não exposta a névoa salina.....	66
Figura 4.19	Resultado da medição do ruído do potencial nas condições G, H e I.....	68
Figura 4.20	Aspecto dos transientes do RE na condição G. a) Região-I; b) Região -II; c) Região-III.....	70
Figura 4.21	Condição G para os períodos de tempo: 0h-1h, 1h-2h, 2h-3h, 3h-4h, 4h-5h, 5h-6h.....	71
Figura 4.22	Desenho do tipo de forma de corrosão filiforme. Fonte: Adaptado de McFertty (2012).....	73
Figura 4.23	Aspecto dos transientes do ruído do potencial na condição H. a) Região-I; b) Região-II; c) Região-III.....	74
Figura 4.24	Condição H para os períodos de tempo: 0h-1h, 1h-2h, 2h-3h, 3h-4h, 4h-5h, 5h-6h.....	75
Figura 4.25	Aspecto do RE do potencial na condição I a) Região-I; b) Região-II; c) Região-III.....	77
Figura 4.26	PSD na condição I para os períodos de tempo: 0h-1h, 1h-2h, 2h-3h, 3h-4h, 4h-5h, 5h-6h.....	77
Figura 4.27	Condição G, H e I: períodos nos quais a corrosão apresentou o mesmo comportamento.....	78
Figura 4.28	Medições de ruído do potencial para as misturas 0 a 100% EG.....	78
Figura 4.29	Desvio padrão e RMS das misturas 0 a 100% EG, nos sistemas AE.....	79
Figura 4.30	DSP das misturas AE: 0%EG, 10%EG, 20%EG, 30%EG, 40%EG, 50%EG, 60%EG, 70%EG, 80%EG, 90%EG e 100%EG.....	80
Figura 4.31	PSD das misturas AE, 0% e 40%EG. Evidenciando o aumento da frequência de corte.....	81

Figura 4.32	PSD das misturas AE, 0% e 40%EG. Evidenciando o aumento da frequência de corte.....	82
Figura 4.33	Misturas AE, mostrando o efeito do teor de EG na frequência de corte (representado por setas).....	83
Figura 4.34	Ruído do potencial das misturas SE, ao longo de 1 hora de imersão, aquisição a 6Hz.....	84
Figura 4.35	Ruído da corrente das misturas SE, ao longo de 1 hora de imersão, aquisição a 4Hz.....	85
Figura 4.36	Ruído do potencial para a mistura SE, contendo 20%EG, adquirido a 4hz.....	85
Figura 4.37	Ruído da corrente para a mistura SE, contendo 20%EG, adquirido a 4hz.....	86
Figura 4.38	Superfície das amostras corroídas em 20%MEG, em magnificação de 50x.....	87
Figura 4.39	Superfície da amostras corroída em 20%MEG, na região da borda com a baquelite, em magnificação de 50x.....	87
Figura 4.40	Análise microscópica da superfície do aço após o ensaio com 20% de EG (a)200x e (b) 500x.....	88
Figura 4.41	(a) Amostra 20%EG apresentando uma região “azul” severamente atacada (MO, 50x); (b) MEV da mesma região se diferencia por possuir um aspecto branco da área deteriorada. 50X (c) Amostra 20%EG em 1000x, apresentando inclusões (regiões escuras de formato circular), e sulcos na superfície formando uma espécie de veios.....	89
Figura 4.42	PSD da mistura 20% EG resultante de ataque localizado, a seta sinaliza o pico de amplitude em uma frequência específica, taxa de aquisição de 4Hz.....	90
Figura 4.43	PSD das misturas 0% EG a 60%EG, aquisição 6Hz.....	91
Figura 4.44	PSD das misturas 70% EG, 80% EG e 90% EG e 100%EG, aquisição a 6Hz.....	92
Figura 4.45	(a) Superfície da amostra corroída na mistura 10%EG 1000x (ótico); (b) Produtos de corrosão com formato globular indicado pela marcação circular, e pontos brancos dispersos. MEV (800x).....	93
Figura 4.46	EDS pontual sobre a região clara, por setas na figura 4.50b.....	93
Figura 4.47	EDS pontual sobre o produto de corrosão com formato globular mostrado na figura 4,50b.....	94
Figura 4.48	Mistura 30%EG com presença de corrosão localizada e, regiões com grande concentração de inclusões (regiões escuras circulares), 600x.....	94
Figura 4.49	EDS pontual sobre uma inclusão, observa-se a presença de Mn e S.....	95

Figura 4.50	Mistura 70%EG apresentando corrosão em torno de inclusões do aço. a) 100x e b) 2000x.....	95
Figura 4.51	Corrosão por pites na mistura 80%EG a)MO em 500x e b) MEV em 3000x.....	96
Figura 4.52	a) Mistura 90%EG apresentando ataque em região de presença de inclusões, 270x; (b) Ataque a partir de inclusão com 100%EG, 800x. (c) EDS revelando presença de enxofre e cloro sobre a inclusão.....	97
Figura 4.53	Espectro do Rn (linha preta) e de impedância eletroquímica (linha azul), do aço em 0%EG . A seta verde indica o valor que corresponde a $R_p + R_s$	98
Figura 4.54	Espectro do Rn para as misturas 0%EG(a) e 90%(EG).....	99
Figura 4.55	Espectro PSD do Rn para a mistura etilenoglicol puro.....	100
Figura 4.56	Presença de produtos de corrosão sobre a superfície do aço para a mistura.....	100
Figura 4.57	As imagens revelam diminuição da presença de produtos de corrosão sobre a superfície do aço para as misturas as misturas: a) 10%MEG; b) 40%MEG. (50x).....	101
Figura 4.58	Amostras corroídas em mistura com 70%EG(a), 80%EG(b) e 90% MEG(c).....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Materiais típicos empregados na fabricação de componente em risers flexíveis.....	8
Tabela 2.2	Composição química de aços carbono utilizados em riser flexíveis.....	9
Tabela 2.3	Defeitos na camada externa polimérica em riser em aplicação estática e dinâmica.....	10
Tabela 3.1	Especificações Etilenoglicol.....	36
Tabela 3.2	Condições do substrato das amostras para ensaio de adesão.....	38
Tabela 3.3	Condições do substrato das amostras para ensaio de névoa salina.....	39
Tabela 3.4	Condições do substrato das amostras para ensaio de ruído eletroquímico.....	41
Tabela 3.5	Composição química do arame de riser, elementos químicos em % de massa.....	44
Tabela 3.6	Misturas utilizadas nos ensaios de ruído eletroquímico.....	45
Tabela 3.7	Relação dos ensaios de ruído eletroquímico realizados.....	46
Tabela 4.1	Valores da tensão de ruptura do polímero em ensaio de tração.....	48
Tabela 4.2	Resultados do ensaio de adesão na condição A.....	52
Tabela 4.3	Resultados do ensaio de força de adesão na condição B.....	54
Tabela 4.4	Resultados dos ensaios de adesão na condição C.....	55
Tabela 4.5	Considerações dos resultados do ensaio de força de adesão em tração.....	57
Tabela 4.6	Resultados dos ensaios de névoa salina das condições D, E e F.....	67
Tabela 4.7	Resultados da análise da corrosão do aço em etilenoglicol.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	associação brasileira de normas técnicas
AFNOR	Association Française de Normalisation
AISI	American Iron and Steel Institute
API	AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE
ASTM	American Society for Testing and Materials
CO ₂	Dióxido de carbono
CONTEC	Comissão de Normas Técnicas Petrobrás
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EG	Etilenoglicol
FFT	Fast Fourier transformation
H ₂	Hidrogênio
H ₂ S	Ácido sulfídrico
HIC	<i>Hydrogen induced cracking</i>
ISO	INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION
O ₂	Oxigênio
PSD	Power Spectrum Density
RE	Ruído eletroquímico
RMS	Root mean square
Rn	Resistência ao ruído

SSC *Sulfur stress cracking*

ZRA Amperímetro de resistência zero

LISTA DE SIMBOLOS

δ	Raiz do valor quadrático médio.
σ	Desvio Padrão
ΔV	Diferença de potencial
V	volts
A	Ámpere
Hz	Hertz

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	01
1.1 OBJETIVOS	02
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1 O PROBLEMA DA CORROSÃO.....	04
2.2 RISERS FLEXÍVEIS.....	05
2.2.1 Falhas ou danos em riser flexível.....	08
2.2.2 Reparo do dano na camada externa polimérica.....	11
2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS FORMAS DE CORROSÃO.....	12
2.4 CORROSÃO DO FERRO EM MEIO AQUOSO.....	12
2.5 DIAGRAMA DE POURBAIX.....	15
2.6 CORROSÃO DO FERRO EM MISTURAS CONTENDO ETILENOGLICOL.....	16
2.7 RUÍDO ELETROQUÍMICO.....	19
2.7.1 Instrumentação Ruído eletroquímico.....	20
2.7.2 Ferramentas de análise do sinal.....	22
2.7.3 Processamento analógico.....	23
2.7.4 Processamento digital por Densidade espectral de Potência.....	23
2.7.5 Interpretação do RE	28
2.7.6 Análise do ruído eletroquímico por transformada Wavelet.....	32
2.7.7 Análise e interpretação do EDP.....	34
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.1 ETAPA-1.....	35
3.1.1 Materiais.....	35
3.1.2 Ensaio de tração.....	36
3.1.3 Força de adesão em tração.....	36
3.1.4 Névoa salina ASTM B117.....	37
3.1.5 Análise do ruído do ruído eletroquímico do potencial em defeito artificial.....	39
3.2 ETAPA-2.....	42

3.2.1 Materiais.....	42
3.2.2 Misturas.....	43
3.2.3 Ensaio de ruído eletroquímico.....	44
3.2.4 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	45
4.0 RESULTADOS.....	46
4.1 RESULTADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO.....	46
4.2 RESULTADOS DO ENSAIO DE FORÇA DE ADESÃO.....	47
4.2.1 Condição A.....	48
4.2.2 Condição B.....	50
4.2.3 Condição C.....	52
4.3 RESULTADOS DO ENSAIO DE NÉVOA SALINA.....	55
4.3.1 Condição D.....	55
4.3.2 Condição E.....	58
4.3.3 Condição F.....	62
4.4 ANÁLISE DO RE DO POTENCIAL EM DEFEITO ARTIFICIAL.....	65
4.4.1 Condição G.....	66
4.4.2 Condição H.....	70
4.4.3 Condição I.....	73
4.5 ENSAIOS DE RE DO POTENCIAL EM MISTURAS AE.....	76
4.5.1 Análise Temporal do ruído do potencial nas misturas AE.....	76
4.5.2 Análise estatística AE.....	77
4.5.3 Análise por DSP das misturas AE.....	77
4.6 ENSAIOS DO RE DO POTENCIAL E DA CORRENTE - MISTURAS SE.....	80
4.6.1 Análise no domínio do tempo das - Misturas SE	80
4.6.2 – Análise por PSD do ruído do potencia – Misturas SE.....	86
4.6.3 Resistência ao ruído – Misturas SE.....	96
5.0 CONCLUSÕES.....	100
6.0 REFERENCIAS BLIBLIOGRÁFICAS.....	102

1. INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo utiliza dutos flexíveis em aplicações off-shore para transportar uma variedade de fluídos durante os processos de extração de óleo e gás. O aspecto construtivo dos dutos flexíveis consiste na sobreposição de várias camadas, poliméricas e metálicas, que garantem a robustez da estrutura em ambiente marinho.

Cada camada no duto flexível possui uma característica e função específica. Sendo que a camada mais externa é fabricada a partir de polímeros, e tem como função principal a de impedir que a água do mar do meio externo acesse as camadas mais internas.

Um dos fatores que podem determinar a robustez deste tipo de duto, em operação, são as condições de corrosão das quais as camadas metálicas estão sendo submetidas. O aspecto da corrosão pode ser determinado pela característica e condição do fluído transportado internamente, ou então, pelo ingresso indesejado de água do mar resultante do rompimento da camada externa polimérica.

As camadas metálicas que garantem a integridade estrutural no duto flexível são fabricadas a partir de aço carbono, e devido a esta característica não possuem boas propriedades de resistência a corrosão em meio a água do mar. Portanto, no caso de rompimento da camada polimérica externa são necessárias medidas para combater a corrosão, e garantir a produtividade da estrutura.

Na literatura encontra-se que após o rompimento do polímero externo, os reparos em riser flexíveis efetuam-se através de procedimentos envolvendo a aplicação de uma vedação na área afetada. Em alguns casos, noticia-se o controle de corrosão através da administração de fluídos inibidores de corrosão envolvendo misturas contendo monoetilenogliciol, metanol e inibidores de corrosão. (JOEL, 2009).

No entanto, as informações são muito escassas a respeito dos procedimentos empregados, como também, na especificação dos materiais utilizados e na eficiência das técnicas de reparo.

Esta pesquisa está compreendida no projeto e desenvolvimento de uma ferramenta automatizada, denominada RISERBOT, capaz de efetuar reparos em meio submerso em caso de dano da camada polimérica externa. Um modelo em 3D da ferramenta é demonstrado na Figura 1.1, ilustrando o sistema acoplado sobre um duto flexível.

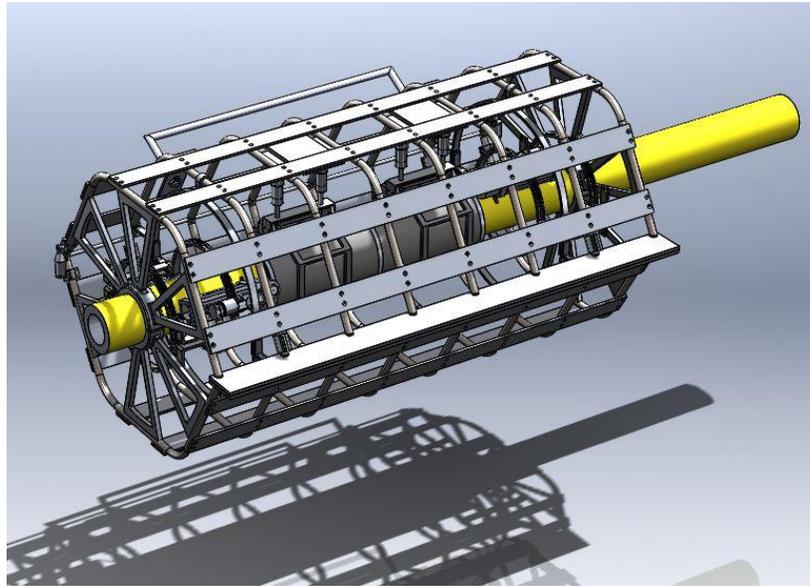


Figura 1.1 Modelo 3D da ferramenta RISERBOT. Fonte: Magalhães et al (2015).

O equipamento foi projetado para ser fixado no duto flexível, de modo a permitir operações de vedação na área danificada da camada polimérica externa. A vedação do dano consiste em aplicar no duto um “invólucro” ou *clamp*, recompondo a barreira física entre a água do mar e as camadas internas do duto flexível.

O emprego de um *clamp* permitirá, através do sistema projetado, a retirada da água do mar do interior do duto flexível, ou então, a administração de fluídos para fim de minimizar o impacto da corrosão nas armaduras de tração. A capacidade do equipamento de administrar fluídos no interior do duto oferece condições favoráveis para aplicação de uma resina polimérica líquida para vedação do local.

A aplicação de um revestimento líquido no interior do *clamp* garantiria a vedação da área afetada contra a circulação e renovação do eletrólito corrosivo. Protegendo as camadas metálicas que estão na face do dano, portanto mais expostas a corrosão. Ao aplicar o revestimento, projeta-se que parte da resina irá permear para o interior do duto e aderir sobre a armadura de tração,

aumentando a proteção contra a corrosão. No entanto, na literatura não foram encontradas fontes bibliográficas suficientes para auxiliar no desenvolvimento do procedimento.

Para o procedimento de administração de fluídos para controle da corrosão interna selecionou-se a administração da água deionizada e etilenoglicol. A utilização de etilenoglicol em reparos de dutos flexíveis foi reportada por Joel (2009). Em adição, previamente ensaios em laboratório mostraram que o emprego de etilenoglicol revelou caráter benéfico sobre a vida em fadiga do aço.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo obter informações a respeito da seleção de materiais e, avaliação de procedimentos aplicáveis em reparos de *risers* flexíveis, no âmbito do projeto RISERBOT.

Os estudos contidos nesta pesquisa avaliam o emprego de etilenoglicol, e de uma resina epóxi, durante o procedimento de reparo. O emprego destas substâncias tem como objetivo, o controle da corrosão das armaduras metálicas de *riser* flexível (armaduras de tração e pressão), proporcionado pelo ingresso de água do mar na região anular do *riser*.

Na literatura, observou-se escassez de informações que auxiliassem na avaliação do emprego de uma resina polimérica líquida no interior do clamp, sob as circunstâncias de aplicação previstas no projeto RISERBOT. E em específico, no estudo da adesão de resina epóxi aplicada sobre aço úmido com água do mar e etilenoglicol. Havendo, portanto, dificuldades em caracterizar o processo de corrosão para a condição. Esta pesquisa possui enfoque no comportamento da adesão entre resina epóxi e aço, não sendo tema do estudo a avaliação da adesão entre resina epóxi e a camada polimérica externa.

Algumas fontes bibliográficas revelaram a utilização de etilenoglicol na formulação de fluídos inibidores de corrosão em sistema de reparos de *risers* (JOEL, 2009). Entretanto, nenhuma fonte bibliográfica foi encontrada noticiando o comportamento eletroquímico de aço carbono em misturas contendo de água do mar e etilenoglicol. Este fator motivou ao estudo destes sistemas de corrosão a partir de ensaios eletroquímicos.

1.2 Objetivos específicos

Esta pesquisa compreende dois objetivos específicos:

- 1- O estudo da proteção contra corrosão oferecida através da resina epóxi N-2680, simulando as condições de aplicação no interior do clamp. Objetivando a avaliação das características de adesão, entre substrato de aço carbono e resina epóxi N-2680, em situações de presença água do mar e etilenoglicol sobre o metal. Desenvolveu-se uma metodologia para o estudo de caso, nesta pesquisa foram conduzidos: Ensaios mecânicos de tração; Ensaios de força de adesão em tração; Ensaios de corrosão em câmara de névoa salina; Emprego da técnica de ruído eletroquímico (RE) na avaliação da corrosão na região da interface resina/aço, através da análise espectral do ruído do potencial em local de defeito artificial.
- 2- O Estudo da corrosão através da avaliação do comportamento eletroquímico de arames de riser em meio de misturas contendo água do mar e etilenoglicol. A análise do comportamento eletroquímico efetuou-se através da técnica de ruído eletroquímico, avaliando a agressividade do meio de corrosão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O problema da corrosão.

A corrosão é um fenômeno natural de deterioração de um material através da sua interação com o meio que o cerca. A partir desta definição é possível aplicar o conceito de corrosão sobre qualquer material, entretanto, sendo tipicamente reservado para as ligas metálicas. De todos os elementos químicos conhecidos aproximadamente 80 são metais, e 50% destes podem ser ligados a outros metais alcançando propriedades físicas, químicas, mecânicas e características de corrosão próprias. Os processos de corrosão não apenas influenciam nas propriedades químicas de um metal e suas ligas, como também geram modificações nas propriedades físicas e no comportamento mecânico. Torna-se importante a identificação e conhecimento dos processos químicos de corrosão para que se alcancem métodos preventivos contra a deterioração dos metais. (SPEIGHT, 2014)

Para a seleção de materiais para aplicação em estruturas ou fabricação de equipamentos informações são necessárias para evitar os riscos de corrosão, especialmente quando tensões mecânicas são atuantes viabilizando então, a forma de corrosão sob tensão. Segundo Czichos *et al* (2011) o comportamento da corrosão de materiais em operação nem sempre pode ser reproduzido em testes de laboratório. De acordo com a norma ISO 8044 (INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION 1999), em uma investigação de corrosão incluem-se testes de corrosão que estão diretamente associados aos seguintes objetivos:

- A explicação das reações de corrosão;
- Obtenção do conhecimento do comportamento da corrosão sob materiais sofrendo corrosão;
- Seleção de medidas para a proteção contra a corrosão;

Estes fundamentos permitem o conhecimento das propriedades do sistema de corrosão como um todo. Um teste de corrosão é o estudo de um caso especial de corrosão, no qual as

condições dos ensaios podem ser predefinidas através de regulamentações. (CZICHOS *et al*, 2011)

Sob o aspecto econômico um estudo americano intitulado “*Corrosion cost and Preventive Strategies in the United States*”, referente ao período entre 1999-2001, apresentou dados sobre a estimativa de gastos diretos em corrosão de 276 bilhões de dólares (aproximadamente 3,1% do PIB – Produto interno bruto), e em 552 bilhões de dólares em gastos indiretos. O estudo permite concluir que quanto mais avançado tecnologicamente for um país, mais elevado o seu gasto com corrosão.

2.2 Risers flexíveis

Riser flexíveis ou dutos flexíveis são componentes projetados para operação em embarcações destinadas a extração, produção e armazenamento na indústria *off-shore* de petróleo e gás. Os dutos flexíveis possuem algumas vantagens se comparados com os dutos rígidos, componentes também utilizados em aplicação *off-shore*, em relação a flexibilidade, pré-fabricação, armazenamento de grandes quantidades em carretéis, facilidade de transporte e instalação, além da redução dos custos de instalação. (SOUZA, 2009)

Os risers flexíveis são estruturas responsáveis por transportar uma série de tipos de fluídos nas operações de extração e de armazenagem, na Figura 2.1, observa-se um desenho ilustrativo da aplicação de risers flexíveis em plataformas flutuantes e fixas sob o oceano. No Brasil cerca de 80% da produção de óleo ou gás natural é transportado por risers flexíveis. (CARNEVAL, 2006).

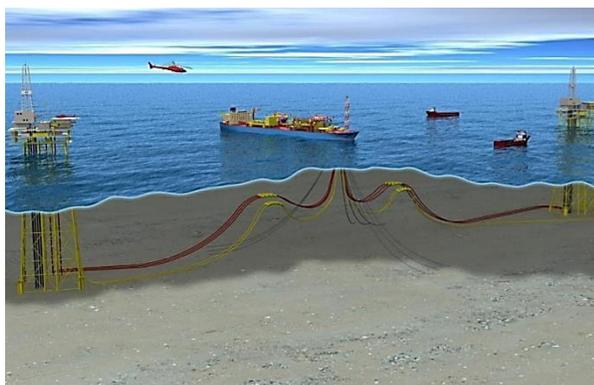


Figura 2.1 Ilustração da utilização *offshore* de riser flexíveis. Fonte: *Off Shore Energy Today*.

Os risers flexíveis são constituídos por múltiplas camadas metálicas e poliméricas, havendo duas divisões: dutos de camadas aderentes (*bonded*), que possuem seus componentes metálicos vulcanizados em uma matriz de elastômero, e dutos de camadas não aderentes (*unbonded* ou *non-bonded*), nos quais as camadas estão apenas sobrepostas. (BUENO, 2010).

Segundo Carneval et al (2006) um riser *unbonded* é constituído tipicamente por 5 camadas, Figura 2.2, cada camada possui uma função específica e de forma resumida as camadas podem ser definidas como:

1 – Carcaça intertravada interna: Tem objetivo de resistir a compressão radial durante a instalação suportando a camada interna polimérica.

2 – Camada polimérica interna: Fornece vedação prevenindo que o fluido interno (óleo, gás ou água) permeie para as outras camadas externas.

3 – Armadura de pressão: Tem a função de resistir a pressão hidrostática interna e compressão radial.

4 – Armadura de tração: Resiste aos esforços axiais e de torção do duto. Fabricado com material semelhante ao da armadura de pressão.

5 – Camada externa polimérica: Esta camada oferece uma barreira contra os agentes externos de corrosão e abrasão protegendo a armadura de tração e as camadas internas.



Figura 2.2 Típica composição de um riser flexível *unbonded*. Fonte: adaptado de *NOV DYNAMIC FLEXIBLE RISERS*.

Os materiais empregados na fabricação dos dutos flexíveis são selecionados conforme a sua função da camada, na Tabela 2.1 podem ser vistos alguns materiais tipicamente empregados. A forma geométrica de cada camada metálica é especificada na norma API RP17 (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2002), e não será aqui discutido.

Tabela 2.1 Materiais típicos empregados na fabricação de componente em risers flexíveis

Componente	Material
Camada polimérica externa	PA-11 ou PA-12 (Poliamida); HDPE.
Armadura de pressão	AFNOR FM15; AFNOR FM35
Armadura de tração	AFNOR FM60; AFNOR FM72
Camada polimérica interna	PA-11 ou PA-12; PVDF (Fluoreto de Polivinideno); HDPE (Polietileno de alta densidade).
Carcaça interna	Aços inoxidáveis austeníticos (AISI304, 304L, 316, 316L); Aços inoxidáveis ferríticos (AISI409 e 430); Aços inoxidáveis alta liga (UNS S31803) e ligas a base de Níquel.

Fonte: Adaptado de BETANZOS (2004), TALGATTI (2013).

Na fabricação da carcaça interna selecionam-se aços com boa resistência a corrosão como aços inoxidáveis e ligas de níquel, pois, devido ao contato com os fluídos transportados internamente está susceptível a corrosão.

Os polímeros utilizados para oferecer estanqueidade e resistência a abrasão compreendem normalmente o PA-11 ou PA-12 (Poliamida), PVDF (Fluoreto de Polivinideno) e HDPE (Polietileno de alta densidade). (BETANZOS, 2004).

A armadura de pressão é fabricada geralmente com arames de aços carbono, podendo citar como exemplo: os graus AFNOR FM15 e FM35. Enquanto que a armadura de tração é fabricada através de arames de aço carbono com teor de carbono mais elevado, como exemplo, AFNOR

FM 60 e FM72. (TALGATTI, 2013). A Tabela 2.2 apresenta a composição química e a tensão de ruptura para alguns aços utilizados em armaduras de risers.

Tabela 2.2 Composição química de aços carbono utilizados em riser flexíveis.

Especificação e grau	Composição química	Tensão de ruptura (MPa)
AFNOR FM15	0.15%C - 0.5%Mn	785
AFNOR FM72	0.7%C - 0.8%Mn	1500

Fonte: Adaptado de REUBEN (1994)

2.2.1 Falhas ou danos em riser flexível

A vida de um duto flexível pode ser separada em quatro fases: projeto; fabricação; transporte e instalação; serviço. No estágio de projeto são especificados os elementos que constituem as camadas do duto, em relação a suas formas, ângulos, espessuras e materiais são especificados. Durante a fabricação o projeto é realizado, sendo transportado da fábrica até o local de instalação e finalmente entrará em serviço por um período determinado. Durante todas as fases são utilizadas técnicas de inspeção para avaliar a sua integridade da estrutura. (OUT,1995)

Devido a complexidade dos dutos flexíveis como também das operações de instalação e operação, estes equipamentos estão susceptíveis a uma série de modos de falha. A norma CONTEC N-2409 especifica os modos de falha agrupando-os conforme a localização onde ocorrem: falhas nas camadas estruturais, falhas na barreira de pressão, falhas no *end fitting* (conexões das terminações do duto) e falhas por aumento do peso do duto. (CALLEGARI, 2009).

Segundo Boechee (2012), os mecanismos de dano ou falha mais reportados são referentes a danos na camada externa polimérica, e a sua ocorrência tem aumentado desde 2001, conforme é visto na Figura 2.3, onde verificam-se os tipos de falhas/danos e a sua incidência comunicada por operadores ao redor do mundo.

De um total de 106 casos registrados de falhas ou danos reportados por operadores em UKCS (United Kingdom Continental Shelf), cerca de 32 incidentes necessitaram que os risers flexíveis fossem trocados. (BAI; BAI, 2014)

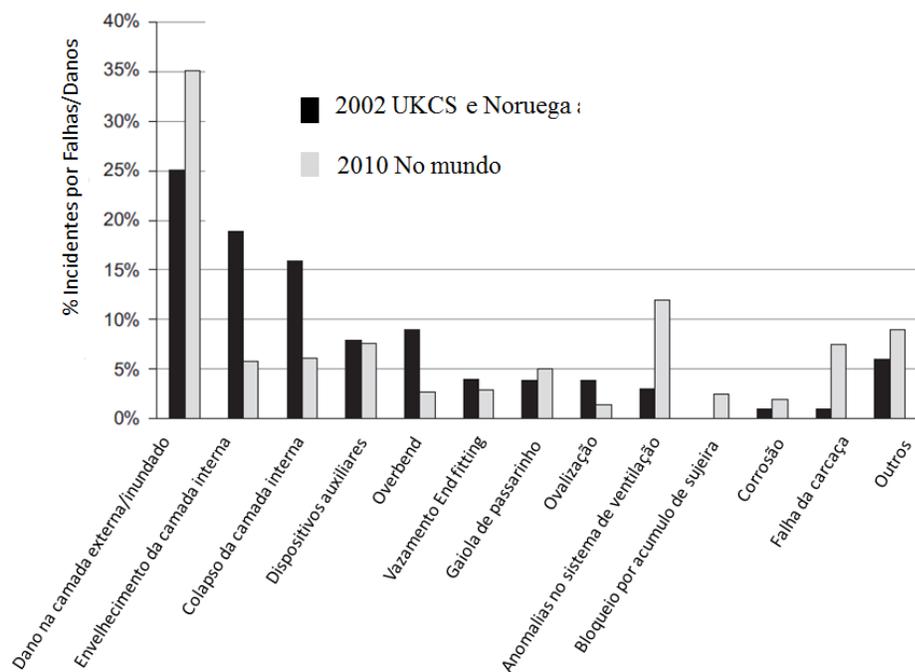


Figura 2.3 Mecanismos de falha ou dano em risers flexíveis. Fonte: Adaptado de BAI 2014

A norma API RP17B relaciona as causas e consequências para um dano da camada externa polimérica do duto flexível, conforme a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Defeitos na camada externa polimérica em riser em aplicação estática e dinâmica.

Componente	Defeito	Consequência	Causas possíveis
Camada externa polimérica	Furo, ruptura, rasgo ou fenda.	Ingresso de água	<ul style="list-style-type: none"> - Defeito de fabricação; - Rasgamento durante a instalação; - Ponto de contato, impacto ou desgaste; - Desenho de projeto impróprio; - Pressão acumulada no anular; - Válvula de ventilação bloqueada; - Entre outros;
	Ingresso de água do mar	Corrosão das armaduras de pressão e tração (em especial na <i>splash zone</i>)	- Furo, rasgo, fenda ruptura da camada externa polimérica.
	Desgaste	Possível ruptura devido a pressão no anular ou corrosão acelerada das armaduras metálicas	- Contato abrasivo com o solo marinho, outras linhas ou outras superfícies.

Fonte: Adaptado de API RP17B (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2002).

A armadura de tração que possui função estrutural é fabricada a partir de aços de elevada resistência mecânica mencionado na Tabela 2.2, no entanto, o aço carbono apresenta baixa resistência a corrosão em água do mar. O oceano é um eletrólito que possui como características principais: o elevado teor de sais dissolvidos (55% são cloretos), oxigênio, movimentação de fluido, condutividade elétrica elevada entre outros.(BABOIAN, 2002)

O teor elevado de carbono do aço associado ao processo de fabricação por trefilação a frio dos arames, contribuem para a ativação de processos de corrosão. Somado a estes fatores há a contribuição sinérgica do carregamento mecânico que pode promover falha em situações especiais. (PLESHIVTSEV, 2009)(HUDSON,1950)

Os arames das armaduras irão corroer caso não sejam eficientemente protegidos por ânodos na vizinhança, entretanto, ainda observa-se corrosão por O₂ (oxigênio), em sistemas protegidos por proteção catódica. Este problema pode ser resultado da uma certa distância crítica entre o dano e os ânodos conectados nas terminações dos dutos. (MUREN, 2007)

A água também pode ser inserida no espaço anular em forma de vapor através da permeação a partir da camada polimérica interna devido a alta pressão do fluido interno. O vapor pode condensar e havendo presença de CO₂ ou H₂S, poderá haver formação de uma solução ácida agressiva a armadura de tração. A presença de água, CO₂ (dióxido de carbono), ou H₂S (ácido sulfídrico), pode causar corrosão uniforme, por pites, HIC (do inglês *hydrogen induced cracking*) e SSC (do inglês *sulfur stress cracking*). (BAI; BAI, 2014) O ingresso de água do mar na região anular pode diminuir a expectativa de vida de um riser de 20 anos para 2 anos. (JOEL, 2009)

A Figura 2.4 apresenta dois casos de rompimento da camada externa e o resultado do efeito da corrosão. Quando o dano ocorre na “*splash zone*”, na linha da água, a corrosão pode ser muito acelerada devido a presença de oxigênio ser abundante e a constante renovação do eletrólito. (BAI, 2014) O fluxo constante de água do mar sobre o metal tende a destruir constantemente a barreira de oxido formado, proporcionando mais oxigênio para a reação catódica do material. (BABOIAN, 2002)

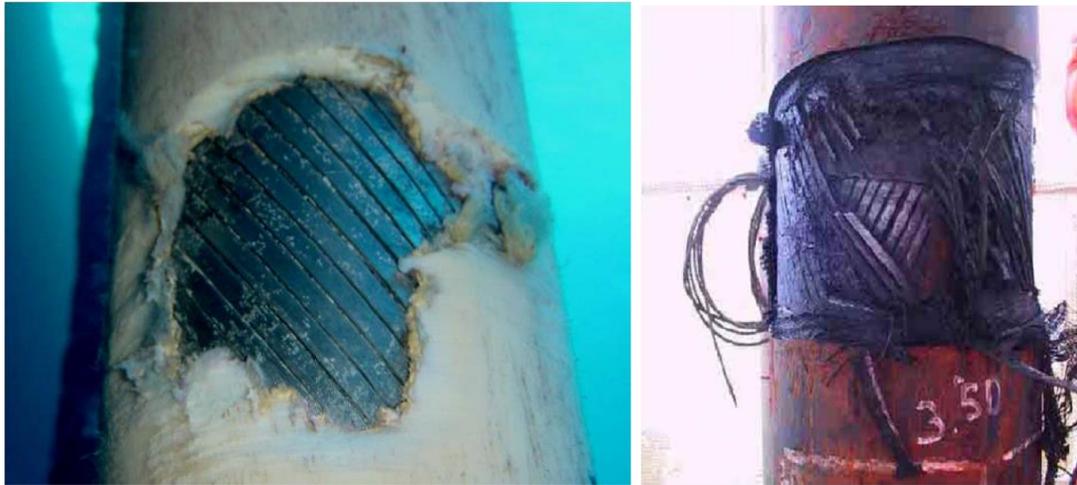


Figura 2.4 Riser apresentado rasgo na camada polimérica externa evidenciando a armadura de tração, a imagem da direita revela excessiva corrosão devido a *splash zone*. Fontes: CARNEVAL (2006) esq.; BAI (2014)dir.

2.2.2 Reparo do dano na camada externa polimérica

A norma API RP17B recomenda que na circunstância em que o dano proporcione ingresso de água para a região anular, uma inspeção deve ser realizada para investigar a extensão da corrosão resultante. A corrosão pode tanto reduzir a capacidade de carga da armadura de tração como afetar as características de desgaste. Se o dano localiza-se em uma área crítica, pode ser conveniente o corte da seção e instalação de novas terminações e conectores.

Na literatura encontra-se limitada fontes de informações sobre os reparos em risers flexíveis realizados por seus operadores, em contraste com a grande quantidade de falhas e danos reportados.

Joel (2009) realizou uma análise crítica sobre danos e subsequentes reparos documentados ou apresentados em seminários e congressos da área. Em alguns casos, a severidade da corrosão determinou um reparo imediato e temporário através da instalação de fitas poliméricas para vedação da área afetada, e posteriormente, a realização de um reparo definitivo que pode significar a remoção da seção do riser danificada. Em outras ocasiões, apenas uma seção da camada externa polimérica é recortada e reaplicada, entretanto, os procedimentos não são detalhados o suficiente para entender se houve algum tratamento realizado nos arames degradados por corrosão, ou se houve tratamento da água do mar ingressa na região anular.

Uma tecnologia desenvolvida para tratar o problema de falha da camada externa polimérica foi aplicar um fluido inibidor de corrosão no anular e remoção da água do mar. Estas operações foram realizadas retirando os risers de serviço. O fluido inibidor continha uma mistura de monoetilenoglicol/metanol 75:25(v/v), inibidor de corrosão, neutralizador de pH e um biocida. (JOEL, 2009).

2.3 Classificação das formas de corrosão

Numerosos conceitos são aplicados para classificar e dividir os fenômenos de corrosão através de categorias, e isto se deve a complexa interação entre o material e o meio que o cerca. Segundo Gentil (2011), para a classificação da corrosão podem-se considerar os parâmetros:

- Morfologia: Uniforme, placas, alveolar, puntiforme (pites), intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, em torno de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Causas ou mecanismos: por aeração diferencial, eletrolítica, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão), seletiva (dezincificação e gráfitica), empolamento ou fragilização por hidrogênio;
 - Os fatores mecânicos: sob tensão, sob fadiga, por atrito e associada a erosão;
 - O meio corrosivo: atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, sais fundidos e etc;
- A localização do ataque: por pite, uniforme, intergranular e transgranular.

Geralmente o conceito da morfologia do ataque tem sido utilizado para esclarecimento da corrosão e seleção das medidas de proteção. Entretanto este trabalho concentra-se principalmente no efeito dos meios corrosivos, água do mar e etilenoglicol.

2.4 Corrosão do ferro em meio aquoso

Um dos fatores chaves para o entendimento de um problema envolvendo corrosão é conhecer o seu meio. A definição e as características desta variável podem ser muito complexas. Como ferramenta, os diagramas de Pourbaix, são úteis para avaliar teoricamente a atividade que

um dado metal ou liga possui em meios conhecidos. Entretanto, para situações práticas é importante entender que as condições do meio variam com o tempo. Uma investigação que não considera a participação de efeitos locais como, por exemplo, a movimentação de fluido, pH, formação de depósitos e efeitos galvânicos, é de pouca utilidade prática. (ROBERGE, 1999).

A corrosão será aqui discutida com foco nas reações entre o ferro e a água. Em áreas denominadas anódicas, o ferro metálico oxida-se e passa a existir na sua forma iônica na solução, em quantidades equivalentes a das reações catódicas. Para o caso de ligas ferrosas a reação que normalmente ocorre em regiões anódicas é descrita como:



Durante o processo de corrosão do ferro normalmente a velocidade da reação é controlada pela reação catódica, que em geral é muito mais lenta que a anódica. Nesta circunstância diz-se que a reação está sob controle catódico. Em soluções desaeradas, a reação catódica correspondente é:



Esta reação procede mais rapidamente quando o meio corrosivo é ácido e, no caminho oposto, em soluções aquosas alcalinas ou neutras a reação é muito mais lenta. A velocidade da evolução de hidrogênio para um determinado pH sofre dependência da presença ou ausência de impurezas no metal. Comparando o ferro no seu estado puro ao ferro comercializado (impuro), a superfície do metal possui número inferior de sítios para evolução de H_2 (hidrogênio), no caso do ferro puro.

A reação catódica pode ser acelerada com a redução de oxigênio, quando este houver na forma de gás dissolvido no ambiente da corrosão, de acordo com a seguinte reação:

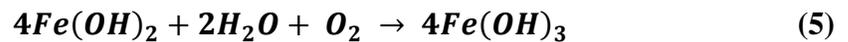


O oxigênio dissolvido reage com os átomos de hidrogênio absorvidos na superfície do metal, de forma independentemente da presença ou ausência de impurezas no ferro. A reação de oxidação ocorre de forma rápida assim que o oxigênio alcança a superfície do metal.

Relacionando as equações 1 e 3, e utilizando a reação $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$, se tem a seguinte reação:



O hidróxido de ferro $[Fe(OH)_2]$ também representado como $(FeO.nH_2O)$, compõe sobre a superfície uma barreira para difusão de O_2 . O pH de uma solução saturada com $[Fe(OH)_2]$ é de aproximadamente 9.5, como consequência a superfície do aço em água pura aerada é sempre alcalina. A cor do $[Fe(OH)_2]$ é branca no caso de substrato puro, entretanto, adquire a cor verde escuro devido a incipiente oxidação com o ar. Na superfície do filme de óxido, o acesso de oxigênio dissolvido no eletrólito converte o hidróxido ferroso em hidróxido férrico, de acordo com a reação:



O hidróxido férrico $[4Fe(OH)_3]$ possui coloração entre laranja e vermelho/castanho e compõe a forma mais comum da “ferrugem”. A saturação de $[Fe(OH)_3]$ é alcançada com pH próximo do neutro. Ainda se tem a formação de $Fe_2O_4.nH_2O$ em uma camada intermediária entre o Fe_2O_3 e FeO . Desta forma a camada de corrosão ou “ferrugem” do ferro consiste em três camadas de óxidos com diferentes estados de oxidação.

A razão para que existam duas semi-reações (anódica e catódica) na superfície de um mesmo metal está na razão da existência de heterogeneidades na superfície. Metais policristalinos contêm diferentes sítios de energia devido a face dos vários cristais (grãos), e aos contornos de grão. Podem existir defeitos como fronteiras, degraus, locais de torção, discordâncias em hélice e defeitos pontuais. Além do mais, a superfície pode conter contaminantes, impurezas, ou íons adsorvidos da solução que irão modificar a energia superficial local, conforme ilustrado na Figura 2.5. (ROBERGE, 1999)

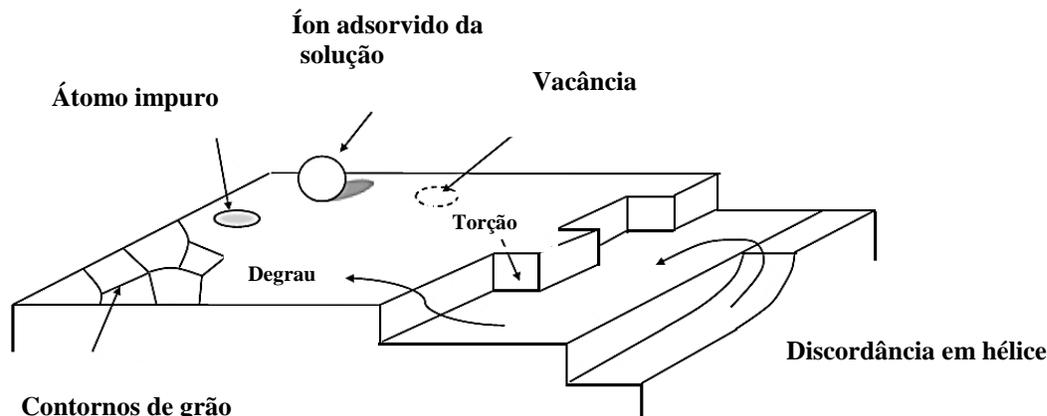


Figura 2.5 Heterogeneidades na superfície do ferro. Fonte: Adaptado de Roberge (1999)

2.5 Diagrama de Pourbaix

Os diagramas de Pourbaix (E - pH) são formas gráficas que fornecem informações das condições sob as quais pode haver corrosão uniforme, imunidade, passivação, ou passivação imperfeita. Os diagramas são plotados na forma E - pH para vários equilíbrios, no eixo das coordenadas tem-se os valores de E (V vs eletrodo de Hidrogênio), e no eixo das abcissas o pH . Entretanto, estes diagramas não fornecem informações a respeito da cinética dos processos, apenas define os limites termodinâmicos para as espécies importantes de corrosão. (ROBERGE, 1999)

Os diagramas E - pH podem ser relacionados com a possível natureza do dano de corrosão por sobreposição, a Figura 2.6 mostra o diagrama de Pourbaix do sistema $Fe-H_2O$, e sobreposto o comportamento da corrosão obtido por medições de polarização. Na figura é possível distinguir as regiões que representam a probabilidade de corrosão generalizada, formação de pites, pseudo-passivação e passivação. (POURBAIX, 1972).

Corrosão por frestas, pite, e sob tensão mecânica, desenvolvem acidez no seu interior quando o eletrólito é neutro ou alcalino. O mesmo princípio ocorre no caso de corrosão filiforme. Para todas as três formas de corrosão localizada, uma especial geometria restritiva permite a formação de uma célula localizada com propriedades diferentes do resto do eletrólito. Na

corrosão por pites, uma capa de produtos de corrosão porosa agem como uma barreira. (ROBERGE, 1999).

Os conceitos aplicados nos diagramas E-pH podem ser utilizados para validar qualquer caso de corrosão local sobre condições de difusão restrita como: pites, frestas, trincas, contornos de grão, e etc. Em todos estes casos a hidrólise primária forma produtos de corrosão que levam a acidez local. (POURBAIX, 1972)

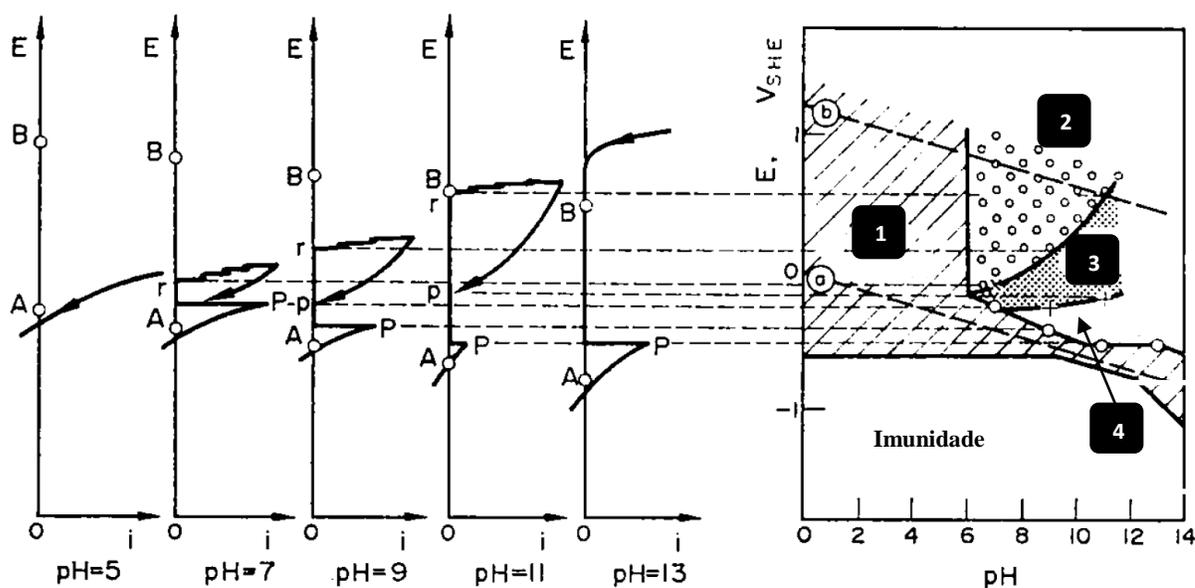


Figura 2.6

Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O-Cl⁻ em relação com curvas de polarização, revelando: corrosão generalizada (1), formação de pites (2), região de pseudo-passivação (3) e região de passivação (4). Fonte: Pourbaix, 1972.

2.6 Corrosão do ferro em soluções contendo etilenoglicol.

O etilenoglicol (EG) ou simplesmente diol, foi desenvolvido em 1859, através da saponificação de etilenoglicol diacetato com hidróxido de potássio. Inicialmente o emprego de EG desenvolveu-se em substâncias anticongelantes e explosivos na primeira guerra mundial. (YUE, H et al, 2012). O etilenoglicol pertence a família dos álcoois, é um glicol composto por dois grupos funcionais hidroxila (OH⁻). A fórmula molecular do EG é OHCH₂CH₂OH ou C₂H₆O₂. (VIANNA; ALBUQUERQUE, 1982).

O EG em temperatura ambiente é um líquido incolor, com baixa viscosidade, relativamente não volátil e higroscópico. Esta substância orgânica é completamente miscível em qualquer sistema de solvente polar (água, álcool, éter glicol e acetona), e muito pouco solúvel em solvente apolar. Possui a característica de ser muito difícil de cristalizar, e em baixa temperatura apresenta alta viscosidade. (YUE et al, 2012)

A constante dielétrica do EG é cerca de metade do valor da água e muito próxima a do metanol, porém é suficientemente alta para permitir a dissociação sais inorgânicos. Muitas das propriedades e características deste solvente são interpretadas baseando-se na existência de ligações de hidrogênio. Outra característica do EG é a sua capacidade de ligar-se a íons metálicos como Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} ou então íons com estado de oxidação +1 como o Na^+ . (VIANNA; ALBUQUERQUE, 1982).

Soluções aquosas contendo glicóis são atualmente utilizadas em meios de transferência de calor como coletores solares, sistemas de arrefecimento de veículos e plantas de desidratação de gás natural. No entanto as soluções contendo glicóis estão susceptíveis a degradação térmica e oxidação, e os produtos da degradação são identificados como sendo os ácidos fórmico, oxálico, glicólico, acético, carbônico e glicoxálico. A formação de ácidos reduzem o pH da solução e aceleram a corrosão. (RANJBAR; ABASI, 2013)

Kalidas e Palit (1961 apud VIANNA; ALBUQUERQUE, 1982) afirmam que acidez do EG pode ser resultado da formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, entre os grupos hidroxila. Os autores investigaram a acidez de misturas etilenoglicol/água, encontrando um incremento da basicidade em até 50%(v/v) de água nas misturas, e acima desta proporção um acréscimo de acidez.

Se comparados com a água, os solventes orgânicos possuem efeitos específicos que modificam os fenômenos de corrosão nos metais. Os álcoois e os glicóis tem sido amplamente utilizados pela indústria automotiva. Mas apesar de muitas pesquisas dedicarem-se as propriedades de corrosão de metais em meio de álcoois e glicóis, os mecanismos de dissolução e de transferência de carga de moléculas orgânicas durante os processos de corrosão não são suficientemente entendidos.

O etilenoglicol vem sendo aplicado na formulação de líquidos arrefecedores de motores automotivos, geralmente compreendendo uma proporção entre 30% a 70%(v/v) de EG na composição, conjuntamente são introduzidos inibidores de corrosão como molibdatos, fosfatos, boratos, nitrito entre outros. (SONG G., 2005).

O magnésio é um metal utilizado na fabricação de componentes de motores de veículos. O comportamento do magnésio em soluções contendo misturas água-etilenoglicol foi estudado por Fekry e Fatayersi (2009), os resultados apontaram que a taxa de corrosão do metal diminuiu com o aumento da concentração de etilenoglicol nas misturas. No entanto, quando adicionado íons cloro ($>0.05M$) a maior taxa de corrosão encontrou-se na solução contendo 30% de etilenoglicol.

Avaliando a corrosão do ferro em soluções contendo água/polietilnoglicol (PEG400), Guilmot et al (2002) encontraram que o ferro corroeu-se de forma mais acelerada em solução contendo 20%(v/v) PEG400. Esta proporção caracterizou-se por possuir pH baixo e condutividade elétrica alta. Segundo Guilmot et al (2002) existem três parâmetros que governam a corrosão do aço em misturas água-PEG400: o teor de oxigênio dissolvido; a complexação de íons de ferro pelo PEG400; e a adsorção de moléculas de PEG 400 sobre a superfície do metal.

A forma de ataque na corrosão do aço em meio água/etilenoglicol-monoetil-éter foi analisado por Faidi et al (1987). Entre 5% a 20% e acima de 95%(v/v) de água nas soluções, observou-se ataque localizado. Acima de 20% de água, a corrosão observada foi do tipo uniforme. A condutividade elétrica das misturas apresentou valor máximo com 35% de etilenoglicol-monoetil-éter, o comportamento foi atribuído ao aumento de espécies iônicas resultantes da interação entre a água e o etilenoglicol-monoetil-éter.

Sandengen e Kassa (2006), estimaram a condutividade elétrica de misturas contendo monoetilenoglicol + água + NaCl. Revelando que em termos gerais a presença de NaCl aumentou a condutividade elétrica das soluções. Entretanto, encontrou-se um incremento na condutividade elétrica substancialmente mais alta quando a fração molar do monoetilenoglicol permaneceu em valores mais baixos que aproximadamente 0,5.

Outra aplicação de engenharia comum do etilenoglicol é a sua utilização na formulação de eletrólitos em capacitores (TROMBETTA F., 2010). No entanto, fontes bibliográficas sobre

análises eletroquímicas para o caso de aplicação em capacitores de EG puro ou com elevada concentração de água é escasso. (HOLZLE L. R., 2005).

Existem alguns trabalhos mostrando o uso de alguns tipos específicos de álcoois como inibidores de corrosão para o níquel, aço austenítico, aço inoxidável entre outros. As substâncias podem ser utilizadas sozinhas ou com intuito de potencializar sinergicamente outros inibidores de corrosão. (RIBAS G. C., 2005)

2.7 Ruído eletroquímico.

A técnica de ruído eletroquímico tem encontrado aplicações em laboratório e em escala industrial para o monitoramento de corrosão. Todavia é reconhecido que ainda existe pouca aceitação sobre a base teórica desta técnica eletroquímica, parte disso pela razão da aparente complexidade dos processos matemáticos envolvidos na análise. (COTTIS; TURGOOSE, 1995).

A análise do ruído eletroquímico (RE) é um método relativamente novo. A palavra: ruído, tem o sentido de indicar flutuações randômicas de sinais elétricos. O termo: ruído eletroquímico, refere-se a flutuações estocásticas do potencial ou da corrente de um metal que se corrói em um meio. A análise de ruído é uma técnica bem desenvolvida em muitos campos da ciência, e tem sido de forma crescente aplicada em sistemas eletroquímicos, e em particular na ciência da corrosão.

O presente status do conhecimento em diagnósticos de ruído em processos de corrosão, permitem a aplicação da técnica em circunstância de laboratório. A análise do ruído eletroquímico oferece uma técnica simples, que não necessita de sinal externo, sensível e virtualmente não destrutiva para acessar a susceptibilidade de materiais metálicos a corrosão. Existem outras vantagens específicas que aumentam a capacidade da técnica se comparada com outros métodos de teste, que incluem informações adicionais e pequenos períodos de tempo de teste, resultando em uma técnica de corrosão no estado da arte. (CZICHOS *et al*, 2011)

O RE oferece grande potencial para o monitoramento de corrosão localizada. (GENTIL, 2009). Recentemente, há interesse em técnicas eletroquímicas modernas como a análise do ruído eletroquímico para a avaliação de corrosão localizada e generalizada. Uma das principais

vantagens da técnica é que pode ser utilizada sem causar distúrbio ao sistema investigado sendo, especialmente sensível a corrosão localizada. (WHARTON *et al*, 2003).

O método de ruído eletroquímico já demonstrou boa relação de resultados quando comparado outras técnicas eletroquímicas. Mansfeld *et al* (1998) compararam as técnicas de impedância eletroquímica e ruído eletroquímico em aço com revestimento orgânico, encontrando resultados excelentes na correlação dos resultados de ambas as técnicas.

Na avaliação da performance de inibidores de corrosão, o ruído eletroquímico também tem se mostrado uma técnica eficiente. A grande vantagem é que apenas dois eletrodos do mesmo material são necessários para medir o ruído da corrente e indicar o aumento ou diminuição da corrosão generalizada. Simplificando a instrumentação e os custos para a o estudo de fenômenos de corrosão. (CZICHOS *et al*, 2011). A modificação do ruído da corrente pode ser usada como indicador quando há transição das formas de corrosão, como generalizada, estado de passivação ou localizada. (GENTIL, 2009)

2.7.1 Instrumentação para registro do Ruído eletroquímico

O sistema experimental de medição de RE é relativamente simples. O ruído do potencial é tipicamente medido através da flutuação entre a diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência (presumidamente sem ruído), ou entre duas amostras nominalmente idênticas de eletrodos de trabalho. As medições de potencial são a resposta de um efeito secundário da corrente. O ruído da corrente é geralmente medido através da corrente galvânica fluindo entre dois eletrodos nominalmente idênticos, embora a corrente possa ser aplicada no sistema. (COTTIS, R. A; TURGOOSE S, 1995).

Na Figura 2.7 podemos visualizar uma possível configuração para a medição de RE: dois eletrodos idênticos (E1 e E2) são conectados por um amperímetro de resistência zero (ZRA), no qual será adquirido o ruído da corrente. O emprego de resistores pode fornecer alta impedância de entrada para a medição do ruído do potencial, que será medido por um voltímetro entre o par galvânico E1-E2 e um eletrodo de referencia. (CZICHOS *et al*, 2011)

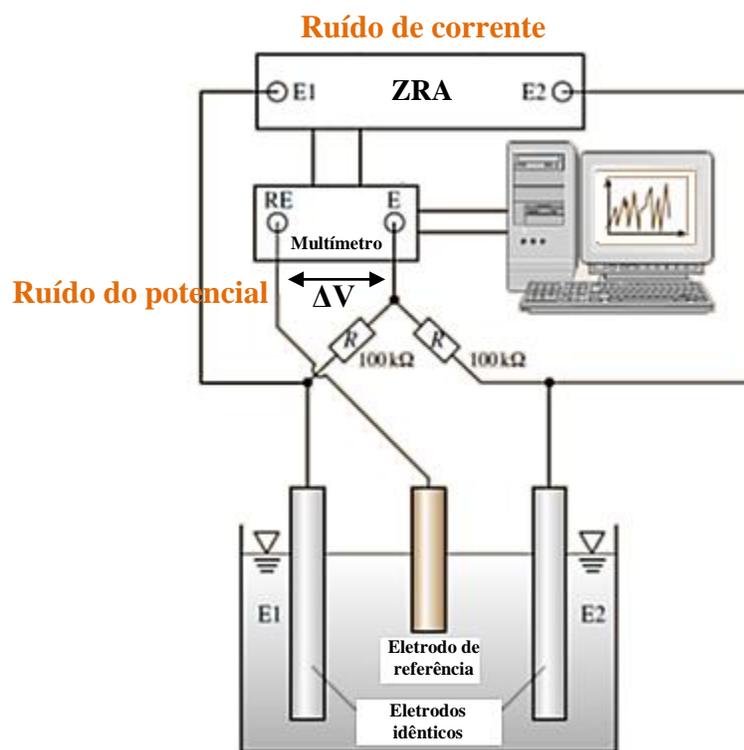


Figura 2.7 Esquema de um tipo de configuração de medição de ruído eletroquímico. Fonte: adaptado de Czichos *et al* (2011).

A técnica de RE permite ainda que outras configurações de medição sejam empregadas. Legat e Zevnik (1993) utilizaram uma célula com configuração de três eletrodos idênticos de aço, o primeiro par forma a fonte do potencial e o segundo par forma a fonte de corrente, dispensando então um eletrodo de referência. As flutuações da corrente são presumidamente consequência de transporte de massa, enquanto que flutuações de potencial são ocasionados por eventos na superfície dos eletrodos. Legat e Zevnik (1993) correlacionaram a amplitude da corrente com a taxa de corrosão do metal, podendo ser utilizada para medições de corrosão generalizada.

Para o uso de uma célula de corrosão possuindo três eletrodos do mesmo material e mesmas dimensões, algumas questões devem ser levadas em consideração para a determinação da resistência ao ruído R_n . A resistência ao ruído (R_n) é definida como:

$$R_n = \sigma V / \sigma I \quad (6)$$

Onde σV é o desvio padrão do potencial e σI é o desvio padrão da corrente.

Na configuração de três eletrodos idênticos, o ruído do potencial será a combinação do ruído de cada um dos eletrodos, no entanto no cálculo de Rn apenas leva-se em consideração a contribuição de um único eletrodo. Portanto, o σ_v medido deve ser dividido por $\sqrt{2}$ para se obter σ_v de um único eletrodo :

$$\sigma_{v,m} = (\sigma_{v1}^2 + \sigma_{v2}^2)^{0,5} \quad (7)$$

$$\sigma_{v1} = \sigma_{v2} + S_v \quad (8)$$

$$\sigma_v = \frac{\sigma_{v,m}}{\sqrt{2}} \quad (9)$$

$\sigma_{v,m}$ é o desvio padrão do ruído do potencial, σ_{v1} é o desvio padrão do ruído do potencial do primeiro eletrodo, σ_{v2} é o ruído do potencial do segundo eletrodo, S_v é o ruído do potencial utilizado para calcular Rn. (GIRIJA *et al*, 2005)

2.7.2 Ferramentas de análise do sinal

As características ou propriedades de um sinal randômico são normalmente descritas através de diferentes funções estatísticas:

- 1- Média;
- 2- Raiz do valor quadrático RMS (do inglês, root-mean-square);
- 3- Variância e desvio padrão;
- 4- Funções de densidade de probabilidade;
- 5- Densidade espectral PSD (do inglês, power spectrum density);
- 6- Funções de auto correlação;

Os primeiros quatro parâmetros preocupam-se em manejar os dados na forma de valores instantâneos do sinal e não dependem do tamanho da frequência contida dentro de um sinal. Enquanto que os dois últimos parâmetros se concentram em trabalhar em faixas de frequência contidas no sinal. (LOTO, 2012)

2.7.3 Processamento analógico

Segundo Czichos (2011), o sinal do ruído pode ser processado de forma digital ou de forma analógica. O processamento digital envolve a aquisição dos dados e subsequente análise numérica, enquanto que o processamento analógico produz um sinal de saída proporcional ao RMS (Raiz do valor quadrático médio) do ruído eletroquímico, utilizando filtros e amplificadores. Para o monitoramento da corrosão, especificamente em larga escala, a análise estatística resultante dos valores RMS tem muitas vantagens em relação a análise no domínio da frequência, que requerem equipamentos mais caros ou software de análise de dados complexos. Para o método de processamento analógico temos que o ruído eletroquímico R é definido como:

$$R_n = \delta V / \delta I \quad (10)$$

Onde δV é o valor RMS do potencial e δI é o valor RMS da flutuação da corrente.

2.7.4 Processamento digital por Densidade espectral de Potência

Noventa por cento de toda a física está concentrada em vibrações e ondas. O mesmo acontece na maioria dos ramos da acústica, mecânica dos fluidos, ótica, teoria eletromagnética e raios-X. E isto está intimamente ligado a ideia de um sinal e seu espectro. Por exemplo, pode-se imaginar um experimento no qual um violino toca uma nota constante, e um microfone produz uma tensão proporcional a pressão instantânea do ar. Um osciloscópio exibirá um gráfico de pressão em relação ao tempo $f(t)$, o qual é periódico. O recíproco do período é a frequência da nota musical.

A forma da onda não é uma senóide pura, e contém “harmônicos” ou “sobretons” múltiplos da frequência fundamental com amplitudes diferentes e em várias fases. A forma da onda pode ser analisada para encontrar a amplitude dos sons harmônicos e uma lista de amplitudes e fases dos sinusóides a quais compreende. Alternativamente um gráfico $A(v)$, pode ser plotado (o espectro do som) da amplitude em relação a frequência, $A(v)$ é a transformada de Fourier de $F(t)$, Figura 2.8.

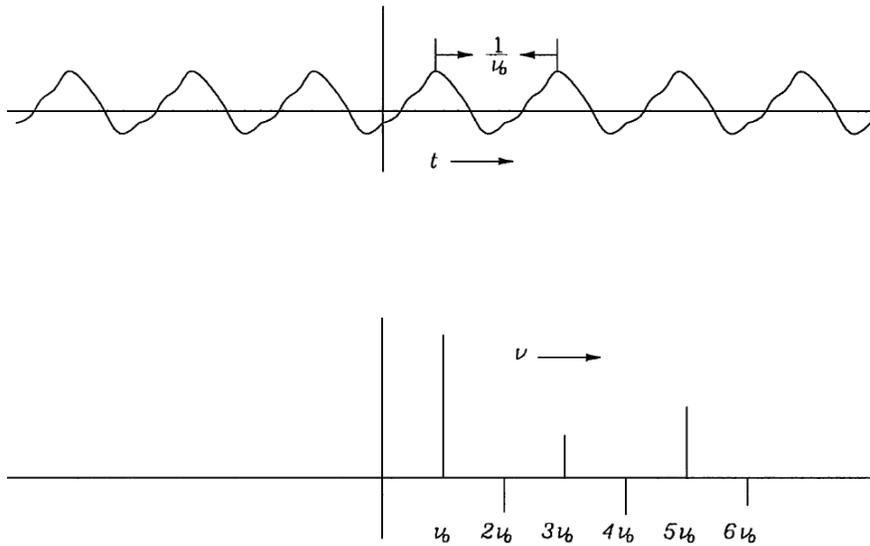


Figura 2.8 O espectro da uma nota estável: fundamental e sobretons. Fonte: James (2011)

Suponha que o som não é periódico como um grito, uma batida, ao invés de uma nota pura. Para descrevê-lo não se requer apenas um conjunto de “sobretons” com suas perspectivas amplitudes, mas um intervalo contínuo de frequências, que representam uma quantidade infinitesimal, como pode ser visto na Figura 2.9.

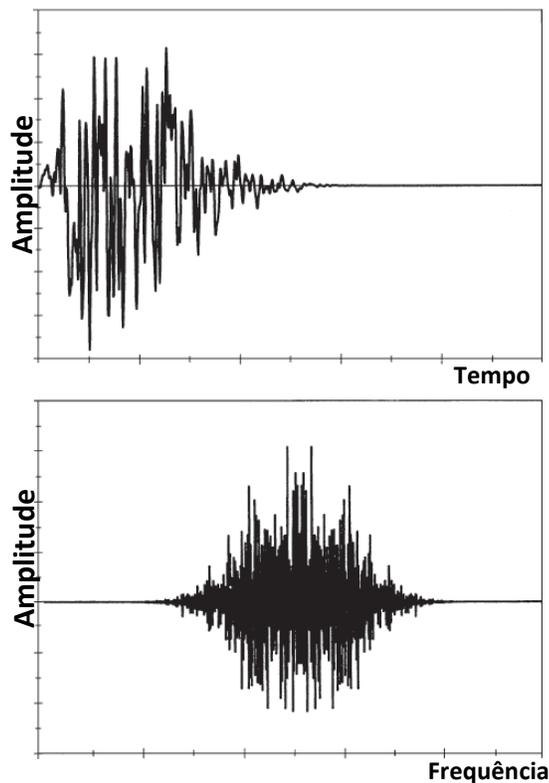


Figura 2.9 Espectro de uma colisão: todas as frequências estão presentes. Fonte: James (2011)

O uso de uma transformada de Fourier pode ser imaginada: a identificação do som de um motor aeronáutico para identificação de alguma falha na engrenagem; um eletrocardiograma para detectar o defeito no batimento do coração. Estas são aplicações atuais de transformadas de Fourier.

Para um estado constante a descrição requer apenas a frequência fundamental a sua amplitude, e a amplitude dos seus harmônicos. Uma soma discreta é suficiente para descrever da seguinte forma:

$$F(t) = a_0 + a_1 \cos(2\pi\nu_0 t) + b_1 \sin(2\pi\nu_0 t) + a_2 \cos(4\pi\nu_0 t) + \dots \quad (11)$$

$$b_2 \sin(4\pi\nu_0 t) + a_3 \cos(6\pi\nu_0 t) + \dots$$

Onde ν_0 é a frequência fundamental da nota. Senos e cossenos são necessários devido aos harmônicos não estarem obrigatoriamente em fase com a frequência fundamental.

Sendo mais formalmente denotado como:

$$F(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \cos(2\pi n \nu_0 t) + b_n \sin(2\pi n \nu_0 t) \quad (12)$$

Que representa a soma que inicia em $-\infty$ até ∞ por razões de simetria matemática.

Este processo de construção de uma forma a partir da adição de frequências fundamentais e sobretons ou harmônicos de várias amplitudes é chamada de síntese de Fourier.

Uma forma alternativa de escrever a expressão, quando $\cos x = \cos(-x)$ e $\sin x = -\sin(-x)$, tem-se que:

$$F(t) = \frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(2\pi n \nu_0 t) + B_n \sin(2\pi n \nu_0 t) \quad (13)$$

Em problemas físicos geralmente se obtém experimentalmente a curva $F(t)$ e deseja-se conhecer os valores de amplitude A_n e B_n . (JAMES, 2011).

A análise do ruído eletroquímico pode ser simplesmente realizada no domínio do tempo avaliando o tamanho, formato e distribuição do potencial ou da corrente observados durante o processo eletroquímico. Entretanto a corrosão localizada, por exemplo, apresenta-se na forma de

um grande número de transientes sobrepostos. Nestas condições é apropriada a utilização de ferramentas matemáticas pra avaliar o sinal obtido. (WHARTON *et al*, 2003).

Uma forma comum para analisar os dados de ruído eletroquímico tem sido obter espectros do sinal. Os sinais de RE consistem em uma combinação de processos determinísticos e estocásticos, logo uma abordagem comum é correlacionar as frequências dominantes dos sinais de forma interativa utilizando funções matemáticas. Como por exemplo, os gráficos de densidade espectral da potencia (PSD), que são computados através de algoritmos matemáticos como a transformada rápida de Fourier - FFT (do inglês, Fast Fourier Transformation) ou o método de máxima entropia - MEM (do inglês, Maximum Entropy Method). (KEARNS *et al*, 1996) (COTTIS; TURGOOSE, 1995).

O PSD pode ser obtido baseado no algoritmo FFT de Cooley Tuckey. Possuindo a vantagem de ser facilmente implementado através de computador como também ser aplicável em uma grande classe de sinais randômicos. O problema é que este tipo de análise necessita de grande amostragem para encontrar resultados reproduzíveis. Os gráficos construídos com método MEM possui a vantagem de ser aplicável sobre apenas uma única amostragem, entretanto com certa perda de informações. (BEAUNIER *et al*, 1996).

Os gráficos PSD são plotados relacionando o logaritmo da frequência (Hz) em função do logaritmo da densidade espectral da potencia (V/Hz ou A/Hz), ou de forma alternativa em função da amplitude (dB) como $(V/\sqrt{Hz}$ ou A/\sqrt{Hz}). A faixa de frequência em que análise espectral possui informação válida é definida entre $1/\text{Tempo de medição (segundos)}$ a $1/(2*\text{Taxa de aquisição(Hz)})$. Um gráfico PSD pode ser visualizado na Figura 2.10. (MONTICELLI *et al*, 1993)

Deve-se haver cuidado com a interpretação de espectros de potência, tornando-se importante entender as limitações e erros da medição. (COTTIS, R. A; TURGOOSE S, 1995).

Tem se encontrado na literatura inúmeros trabalhos nos quais a amplitude nos gráficos PSD está representada na forma $(V^2/\sqrt{Hz}$ ou A^2/\sqrt{Hz}). (GIRIJA *et al*. 2005) (CHENG *et al*. 2000) (MANSFELD *et al*. 1998).

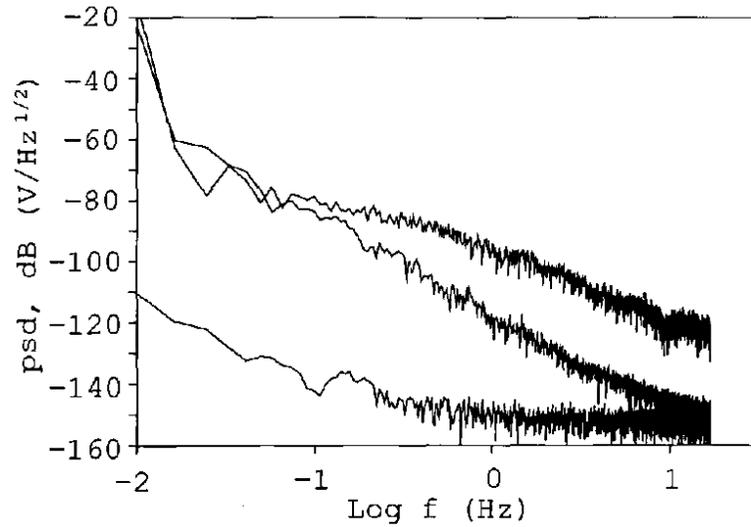


Figura 2.10 Exemplo de PSD do ruído da corrente. Fonte: adaptado de Monticelli *et al* (1993).

A aquisição simultânea do ruído da corrente e do potencial permitem calcular a resposta da resistência ao ruído (R_{sn}). Experimentos tem sido reportados revelando uma relação entre R_{sn} com a resistência a polarização (R_p), que é obtido através da técnica de impedância eletroquímica. Através da FFT realizasse a análise espectral do ruído calculando para cada frequência f : (MANSFELD; XIAO, 1996).

$$R(f) = V(f)/I(f) \quad (14)$$

$$R_{sn} = |R(f)| = [R(f)_{re}^2 + R(f)_{im}^2]^{1/2} \quad (15)$$

Onde $V(f)$ e $I(f)$ são números complexos obtidos a partir da FFT. A análise espectral da resistência ao ruído R_{sn} é definido pelo valor:

$$R_{sn}(f) \text{ quando } f = 0 \quad (16)$$

$$R_{sn}^o = \lim_{f \rightarrow 0} [R_{sn}(f)] \quad (17)$$

A análise através do domínio da frequência pode permitir a informação sobre os tipos de corrosão nos eletrodos. Entretanto o ruído medido irá depender da técnica utilizada, e em

particular das frequências incluídas na medição. Uma medição simples se procede com aquisição de 1Hz, fornecendo uma banda de frequência entre valores próximos de zero a 0,5Hz. (COTTIS; TURGOOSE, 1995). O PSD do ruído da corrente geralmente possui correlação com a magnitude de corrosão generalizada enquanto que o PSD do ruído potencial com o tipo de corrosão. (CZICHOS *et al*, 2011)

2.7.5 Interpretação do RE

Em um grande número de processos físicos os dados resultam em um espectro de frequência com um comportamento $1/f$, onde f é a frequência. O fenômeno do ruído $1/f$ possui vários nomes associados com diferentes origens. Por exemplo, algumas vezes é chamado de ruído Flicker na engenharia e na física, e denominado ruído rosa em outros campos da ciência. O ruído $1/f$ se refere a series de tempo ou sinais de ruído com flutuações randômicas das quais o espectro da potencia $S(f)$ é uma função da frequência, f :

$$S(f) = 1/f^\beta \quad (18)$$

Onde β é o expoente do espectro da potência.

Como exemplos tem-se ruído gaussiano fracionário (fG), $-1 \leq \beta \leq 1$, e o movimento Browniano fracionário (fB), $1 \leq \beta \leq 3$. FGn é um processo estacionário que pode ser gerado sinteticamente através da transformada discreta de Fourier (DFT), de uma função gaussiana de ruído branco.

Em uma série temporal o expoente β pode ser associado a sua força de persistência. A persistência define a correlação entre os valores adjacentes dentro de uma série. Uma série temporal persistente é aquela que tende a seguir tendências, por exemplo, se um aumento ocorre em um valor anterior, então há uma grande chance que a tendência vai continuar para o próximo valor. Pode ser forte, fraca ou inexistente (no caso de ruído branco $\beta=0$), figura 2.10. Persistência fraca é definida quando $0 < \beta < 1$, com o aumento de β as contribuições dos componentes em altas frequências (períodos curtos), são reduzidos na série temporal como pode ser visto na Figura 2.11. Para séries temporais onde β está localizado entre 2 e 3, as contribuições em baixas

frequências são mais dominantes, este resultado significa que os valores adjacentes possuem forte correlação. Alternativamente, quando β possui valor entre -2 e -1, os componentes de alta frequência dominam sobre os componentes de baixa frequência, resultando em um comportamento anti-persistência. (WARTON et al, 2003).

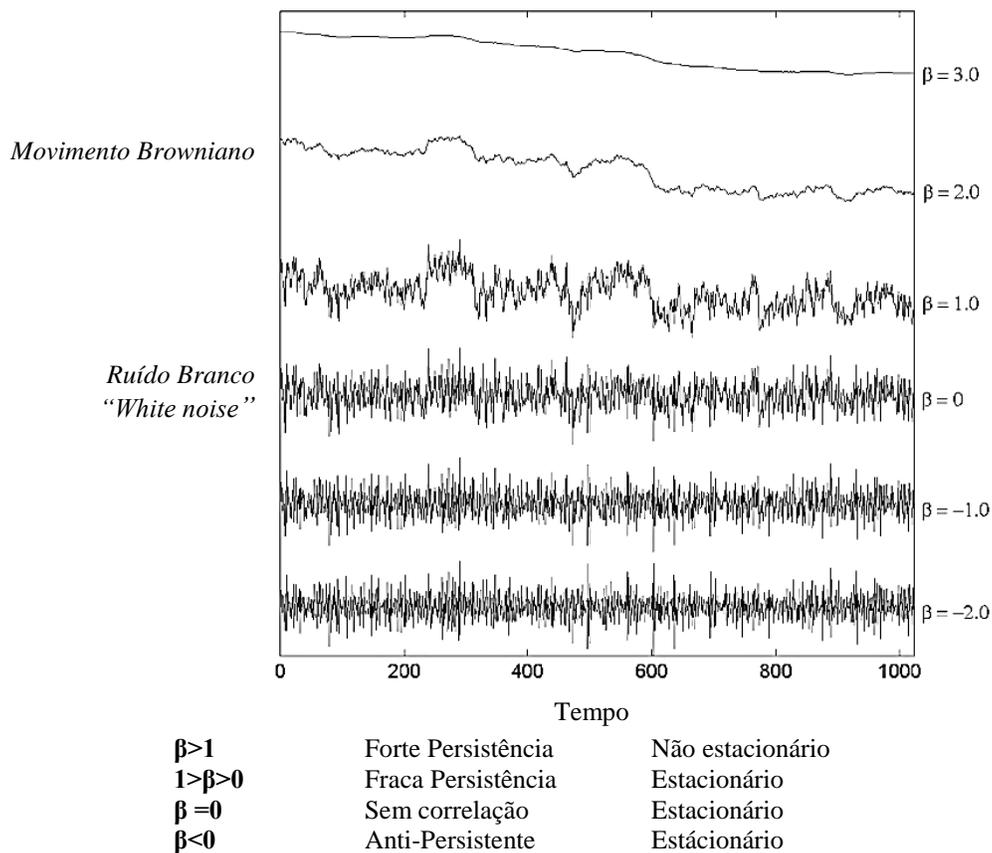


Figura 2.11 Sequência de series no tempo geradas utilizando o método de espectral de Fourier. (WARTON et al, 2003).

Para relacionar o sinal do RE com o tipo de corrosão no metal através de gráficos PSD, tem-se que normalmente a interpretação é realizada a partir de dois parâmetros obtidos graficamente: o expoente “ n ” ($n = -\beta$) adimensional, que em alguns casos é descrito na literatura como o inclinação “roll-off” da curva em unidade logarítmica (dB/década); e a frequência de corte “roll-off” (f_c) com unidade de Hertz. (CHENG et al, 2000)

Segundo Bertocci e Yang-xiang (1984 apud CHENG et al. 2000) e Lafront et al (2010), a frequência de corte “ f_c ” é o local onde o “ruído branco” e $1/f^n$ se cruzam graficamente. A

frequência de corte pode ser relacionada a constante de tempo de repassivação do material e pode refletir o grau de agressividade no interior de pites.

Na Figura 2.12, observa-se um exemplo de gráfico PSD obtido a partir do ruído da corrente de um sinal construído sinteticamente, simulando o aspecto semelhante ao de um pite metaestável em um aço inoxidável no tempo, figura 2.12. No PSD do respectivo transiente tem-se a obtenção da inclinação roll-off com comportamento ($1/f^2$), e da frequência de corte ($f_c = 0,16\text{Hz}$). É possível calcular a constante de tempo do sinal transiente que originou o PSD realizando uma analogia com um circuito elétrico RC. A expressão $f_c = 1/(2\pi\tau)$ é oriunda do comportamento da frequência de corte para um circuito RC ($f_c = 1/(2RC)$), onde τ é a constante de tempo do transiente. (CHENG et al, 2000)

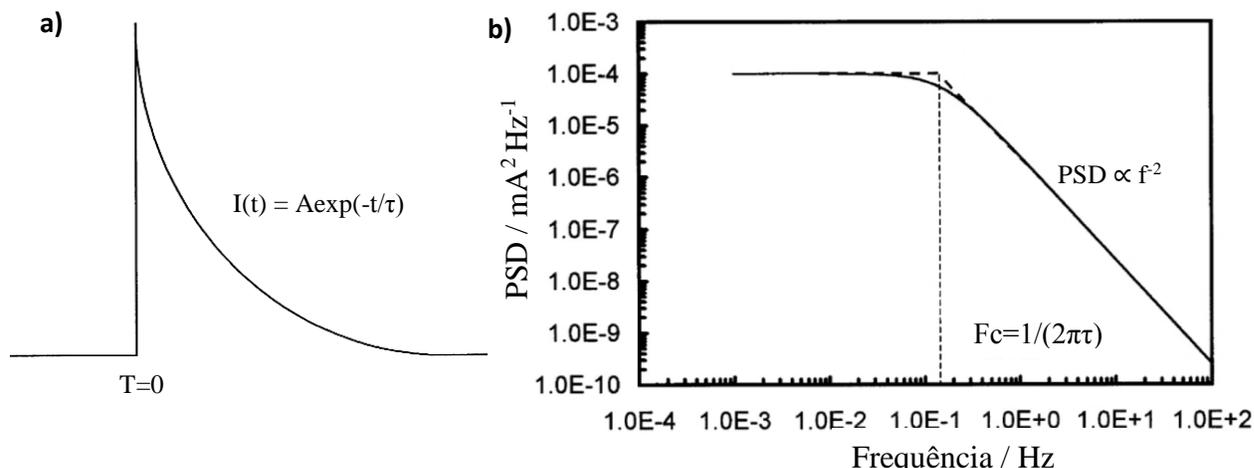


Figura 2.12 a) transiente obtido sinteticamente simulando corrosão de pite metaestável. b) PSD do ruído da corrente revelando a frequência de corte e o decaimento “roll-off” da curva. (CHENG et al, 2000).

Segundo Cheng et al (2000), algumas pesquisas relacionam a inclinação “roll-off” próxima a -20dBdec^{-1} ou menos, há indicação de corrosão localizada por pites. E curvas com mais de -20dB dec^{-1} representariam a corrosão generalizada ou estado de passivação.

Monticelli et al (1993) realizaram ensaios de RE para avaliar a corrosão do aço carbono em meio alcalino. Na análise empregou-se o PSD utilizando janelamento hanning no algoritmo de cálculo. O monitoramento através da técnica permitiu a detecção do desenvolvimento de corrosão localizada na camada passivada do aço nas condições alcalinas. O espectro correspondente exibiu uma inclinação de -10dB dec^{-1} na região de baixas frequências, e -25dB

dec. ⁻¹ na região de altas frequências. Ressaltou, entretanto, que nas condições experimentais adotadas o PSD nem sempre representou a eficiência de uma substância inibidora.

Fukuda e Mizuno (1996) avaliaram o expoente “*n*” das curvas PSD como parâmetro para detecção de corrosão localizada por pites. Os experimentos envolveram a corrosão de ferro puro e de aço inoxidável, em soluções básicas com pH igual a 8,5. O gráfico PSD foi construído a partir do ruído da corrente pelo método MEM, com uma banda de frequência entre 0,001Hz e 10Hz. Os autores encontraram algumas restrições na obtenção da inclinação das curvas, tanto em baixas ou altas frequências devido a efeitos da instrumentação. Os resultados indicaram um expoente “*n*” entre 0 e -1 para o estado de passivação do ferro puro, tornando-se mais negativo com a adição de íons de cloro na solução.

Girija. et al (2005) utilizaram um sistema com configuração de três eletrodos idênticos para verificar a corrosão de aço inoxidável 304L em diferentes meios de corrosão, visando a detecção e identificação dos tipos de ataque. Em soluções contendo 0,1M de FeCl₃ verificou-se corrosão localizada por pites, o tipo de ataque foi relacionado do nos gráficos PSD do potencial por possuir um expoente “*n*” de -3 na região das altas frequências (0,05-1Hz). Para o caso de corrosão em solução contendo 0.1%NaOH a inclinação ficou próxima de zero, indicando o tipo de corrosão uniforme e o estado de passivação, sendo que a adição de íons cloreto na mesma solução fez com que a inclinação diminuísse para o valor de -1.59. Este comportamento pode ser comparado com o fenômeno encontrado por Fukuda e Mizuno (1996).

Porém, existem trabalhos como o de Monticelli (1992 apud CHENG et al 2000), encontrando que em condições de corrosão uniforme o alumínio revelou um expoente “*n*” próximo a 20 db dec⁻¹. Deva et al (1996), avaliaram a técnica de RE para avaliação de sistemas de corrosão internas de dutos em meio a presença de sistemas com várias fases (água do mar, óleo e gás), impondo diferentes condições de escoamento de fluido. A corrosão do aço em 100% de água do mar revelou flutuações randômicas no ruído do potencial, e desta forma foram associadas a corrosão generalizada. A análise por FFT revelou que a corrosão generalizada se caracterizou por possuir uma inclinação roll-off superior a -40dB/década, em condições de corrosão localizada por pites apresentou inclinação roll-off menor que -20dB/década.

Em alguns casos o RE medido possui um aspecto que permite que sejam identificados determinados processos sem que haja a necessidade de uma análise matemática do sinal. A utilização de RE no monitoramento de corrosão por fresta foi avaliado por Hladky e Dawson (1980), através do sensoriamento do ruído do potencial utilizando aço em soluções contendo NaNO_2 e NaCl . No referente trabalho verificou-se a possibilidade de identificar “assinaturas” no sinal durante a iniciação do processo de corrosão, e diferenciar a corrosão por fresta da corrosão por pites. A corrosão por fresta apresentou um ruído com transientes formados por vários picos de amplitude bastante regular. Sendo que o seu progresso possui ciclos bem definidos entre um estágio de rápida propagação e longo intervalo de inatividade. O sistema de fresta apresentou-se muito estável e as oscilações permaneceram em uma frequência constante ao longo de períodos consideráveis.

Em adição Dawson et al (1996) relatam que as oscilações regulares no RE do potencial em corrosão por fresta são devido a formação de um filme protetor instável, que forma-se e dissolve-se no interior da fresta. O mesmo comportamento é visto na corrosão sob tensão intergranular.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental é apresentado de forma esquemática na Figura 3.1. Os ensaios foram divididos em dois blocos para um melhor entendimento e descrição dos ensaios propostos. A etapa 1 relaciona-se com o primeiro objetivo do trabalho: o estudo do comportamento da corrosão localizada na interface entre revestimento/metal. Para observar o comportamento da corrosão sobre estas circunstâncias se fez uso de uma associação de três tipos de ensaio: Ensaio mecânico (Ensaio de tração e força de adesão em tração); Ensaio de corrosão acelerada (câmara de névoa salina); Análise do comportamento eletroquímico (RE do potencial).

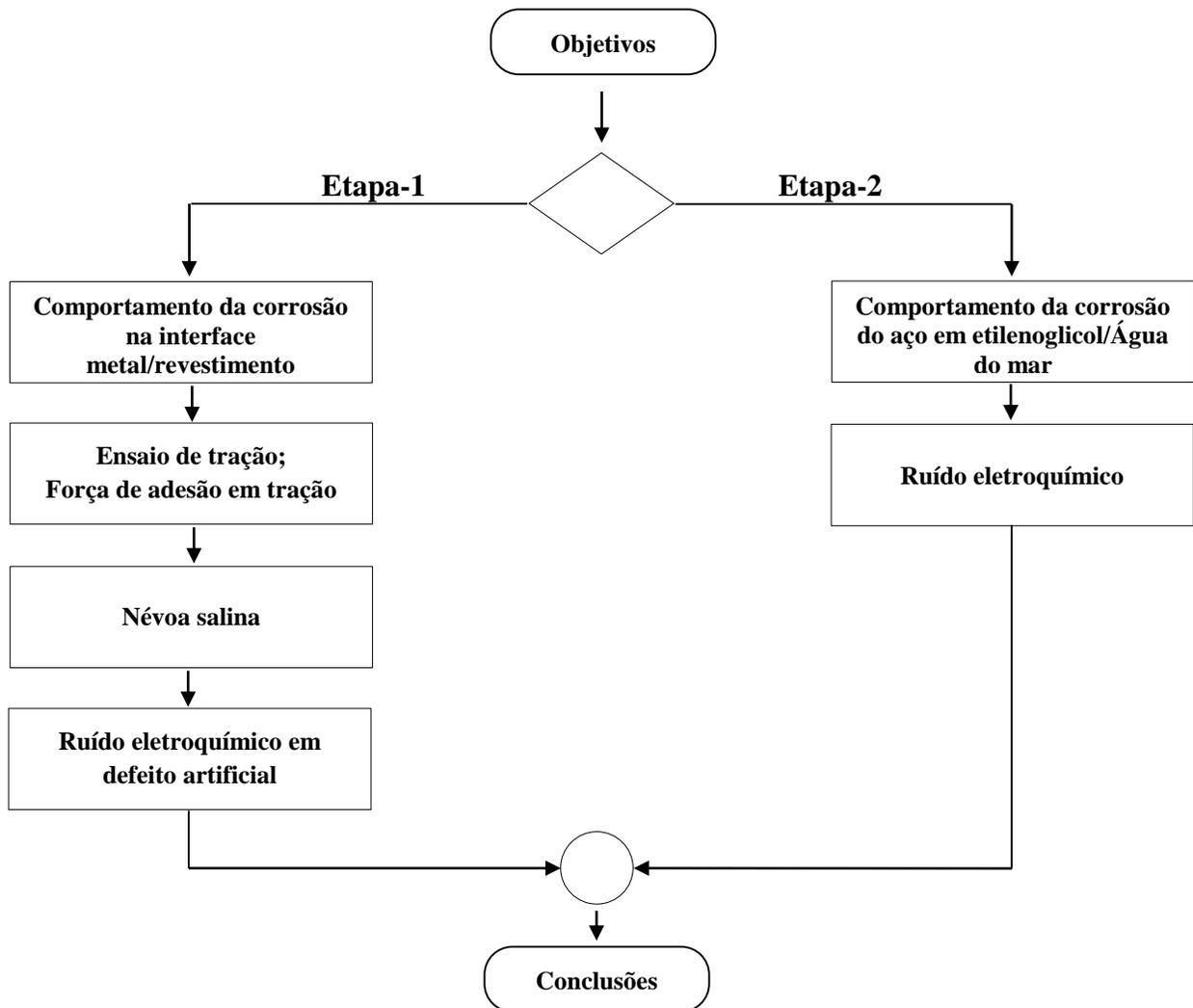


Figura 3.1 Esquema da metodologia do trabalho.

A etapa 2 representa o segundo objetivo da pesquisa: avaliação da corrosão de arames de riser em misturas água do mar sintética e etilenoglicol. O comportamento deste sistema de corrosão vem ao encontro a complementar o bloco 1. Os experimentos selecionados visaram: Caracterização do material (Análise química e metalográfica), e análise do Comportamento eletroquímico (Análise do Ruído Eletroquímico). Os métodos serão descritos de forma específica nos itens a seguir.

3.1 Etapa-1

Engloba a análise do comportamento da corrosão localizada na interface entre aço revestido com resina epóxi com grande espessura. O estudo está focado em avaliar o efeito de dois agentes na adesão do revestimento: presença de água do mar sintética (*ASTM D1141-75*) e etilenoglicol na superfície de aplicação do revestimento.

Devido a escassez de informações na literatura, verificou-se a necessidade de desenvolver uma metodologia específica no estudo da proteção contra corrosão, para o caso de um revestimento orgânico aplicado sobre aço contendo presença de líquidos.

3.1.1 Materiais

O revestimento orgânico utilizado consiste em uma resina epóxi bi componente 100% sólido, fabricado pela empresa Renner e identificado comercialmente como Revran. Este produto atende a norma Petrobras N-2680. Na referente norma são especificados os tipos de ensaios para a certificação do produto que se objetiva a aplicações em estruturas metálicas em ambientes marinhos, como tanques de reservatório entre outros equipamentos.

Nas especificações fornecidas pelo fabricante, a tinta destaca-se por ser “surface tolerant”, este termo tem o sentido de indicar que o produto possui boas propriedades de adesão em substratos mal preparados, como no caso de presença de umidade ou ligeiro produto de corrosão. No entanto, a norma N-2680 não especifica nenhum ensaio detalhado sobre aplicação em superfícies úmidas.

O reagente analítico etilenoglicol P.A (CH₃COOH) foi fornecido pela empresa Synth, as especificações do produto que constam na embalagem são apresentados na Tabela 3.1. O reagente possui pureza de 99%.

Tabela 3.1 Especificações Etilenoglicol

Especificações:	
Densidade 20°C	1,114-1,116
pH SOL. 25% 25°C	6,2 – 7,8
Máximo de impurezas:	
Acidez (como CH ₃ COOH)	0,01%
Água (H ₂ O)	0,3%
Cloretos (Cl)	0,03%
Dietilenoglicol (DEG)	0,03%
Ferro	0,0005%
Teor	99,0%

3.1.2 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi baseado nas recomendações da norma ASTM D638. Os corpos de prova de tração obtidos com resina N-2680 foram moldados a partir de um molde de borracha de silicone. No ensaio mecânico empregou-se a máquina de ensaio universal servo hidráulica MTS, modelo 810. A taxa de deformação empregada foi de 5mm/min, e a temperatura do ambiente no momento do ensaio foi de 27°C. Foram ensaiados 4 corpos de prova nestas condições.

O período de cura respeitado foi de 30 dias, sendo que imediatamente após este período de tempo os corpos de prova foram ensaiados mecanicamente. Ressalta-se que o fabricante informa o período de cura para o caso de aplicação do produto como uma tinta, ou seja, como um revestimento em torno de 350µm segundo a especificação. A escolha do período de 30 dias é arbitrária, sendo respeitado para todos os ensaios apresentados neste trabalho envolvendo os estudos com a resina epóxi N-2680.

O tempo de cura é dependente do agente de cura e da temperatura, podendo ser modificado através da seleção de diferentes agentes de cura fornecidos através do fabricante, nesta pesquisa empregou-se o agente de cura que atende o código Renner 870.1382.04.

3.1.3 Força de adesão em tração

O ensaio de medição da força de adesão em tração entre a resina epóxi e substrato metálico utilizou o mesmo princípio de ensaio da norma ASTM D897, não seguindo o método tradicional de ensaio de *pull-off* requisitado na norma N-2680.

A razão para esta escolha foi adaptar um método no qual fosse possível aplicar a resina em condições de substrato úmido por determinados líquidos, como também avaliar um revestimento de grande espessura. Visando este fator, empregou-se no estudo um corpo de prova que compreende dois punções de aço unidos através da resina, qual foi aplicada mediante a utilização de um molde de silicone.

O substrato metálico corresponde a punções cilíndricos de aço 1045, com diâmetro igual a 15/8 de polegada, conforme são apresentados na Figura 3.2. O procedimento se inicia na preparação superficial dos corpos de prova, sendo a limpeza realizada por imersão em solvente com acetona. Utilizou-se lixa de água número 80 para formar o perfil de ancoramento, e após o lixamento as amostras foram lavadas com água deionizada e acetona, e imediatamente secas com auxílio de um soprador térmico.

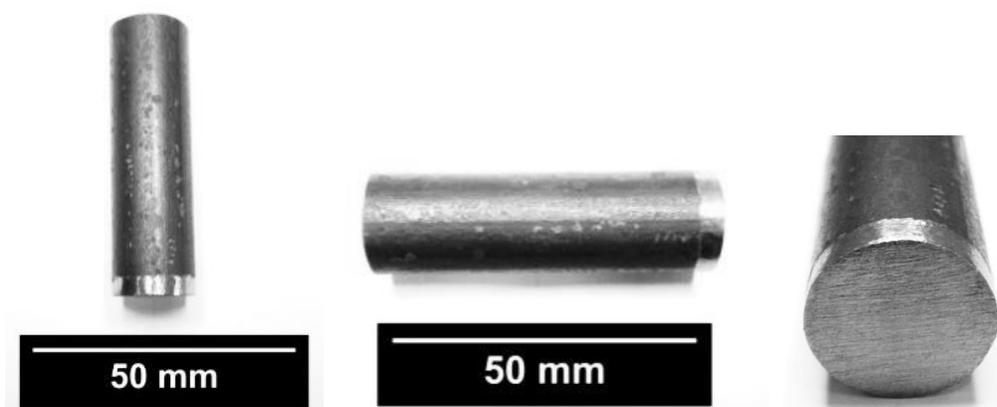


Figura 3.2 Corpos de prova preparados para a aplicação da resina e ensaio de força de adesão.

Três condições superficiais (A, B e C) foram definidas para termos de comparação neste ensaio. A Tabela 3.2 apresenta as condições estudadas e o número de amostras.

Tabela 3.2 Condições do substrato das amostras para ensaio de adesão.

Denominação	Condição	Nº de amostras
A	Aplicação da resina sobre o substrato seco	3
B	Aplicação da resina sobre o substrato úmido com etilenoglicol	3
C	Aplicação da resina sobre o substrato úmido com água do mar sintética (ASTM D1141-75);	3

O processo de união dos punções com a resina epóxi foi efetuado através de moldes de silicone fabricados para o ensaio, a Figura 3.3 apresenta o sistema empregado. Na aplicação das condições B e C, utilizou-se um conta gotas para aplicar o líquido sobre a superfície dentro do molde, garantindo assim a mesma proporção de líquido em todas as amostras.



Figura 3.3 Corpos de prova com o molde de silicone acoplado, para moldagem da resina nos corpos de prova.

Após despejar a resina no interior dos moldes, os punções foram unidos e colocados sobre uma base plana de acrílico para que a cura fosse efetuada por 30 dias, em seguida efetuaram-se os ensaios mecânicos. O ensaio de adesão foi realizado em máquina de ensaio universal servo hidráulica MTS-810. Na inspeção da superfície de adesão, utilizou-se uma lupa de baixa magnificação Olympus, modelo SZ4045 TR CTV.

3.1.4 Névoa salina ASTM B117

O efeito da adesão da resina sobre diferentes condições do substrato avaliou-se através de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina ASTM B117, observando a migração subcutânea

da corrosão no revestimento. O substrato utilizado foi chapa de aço AISI 1020, cortada em forma de retângulos com dimensões aproximadas de 75x90mm.

A preparação do substrato consistiu em realizar lixamento com lixa de água de granulometria 80, e limpeza por solvente por imersão em acetona. No final da etapa de preparação, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas com auxílio de um secador térmico.

A resina foi aplicada sobre três condições do substrato (D, E, F), que são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Condições do substrato das amostras para ensaio de névoa salina.

Denominação	Condição	Nº de amostras
D	Aplicação da resina sobre o substrato seco	2
E	Substrato úmido em água do mar sintética, água deionizada e etilenoglicol em sequência através de lavagem com uma pipeta.	2
F	Substrato úmido em água do mar sintética (ASTM D1141-75), através de lavagem com uma pipeta.	2

O revestimento foi aplicado com auxílio de um molde de silicone, formando um pequeno bloco sobre a chapa de aço com espessura de 3,2mm, comprimento de 25,4mm e largura de 76mm.

Após a cura do revestimento (30 dias), foram inseridos cortes em torno de todos os lados do revestimento com um estilete, evidenciando as bordas do revestimento e permitindo o acesso da atmosfera salina na interface entre revestimento e metal, visto na Figura 3.4. Em seguida a realização do entalhe, as amostras foram expostas a câmara de névoa salina durante 336h.

A avaliação da migração subcutânea foi efetuada através de investigação com microscópio ótico (MO), marca Olympus (modelo BX51M), e com microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu (modelo SSX550).

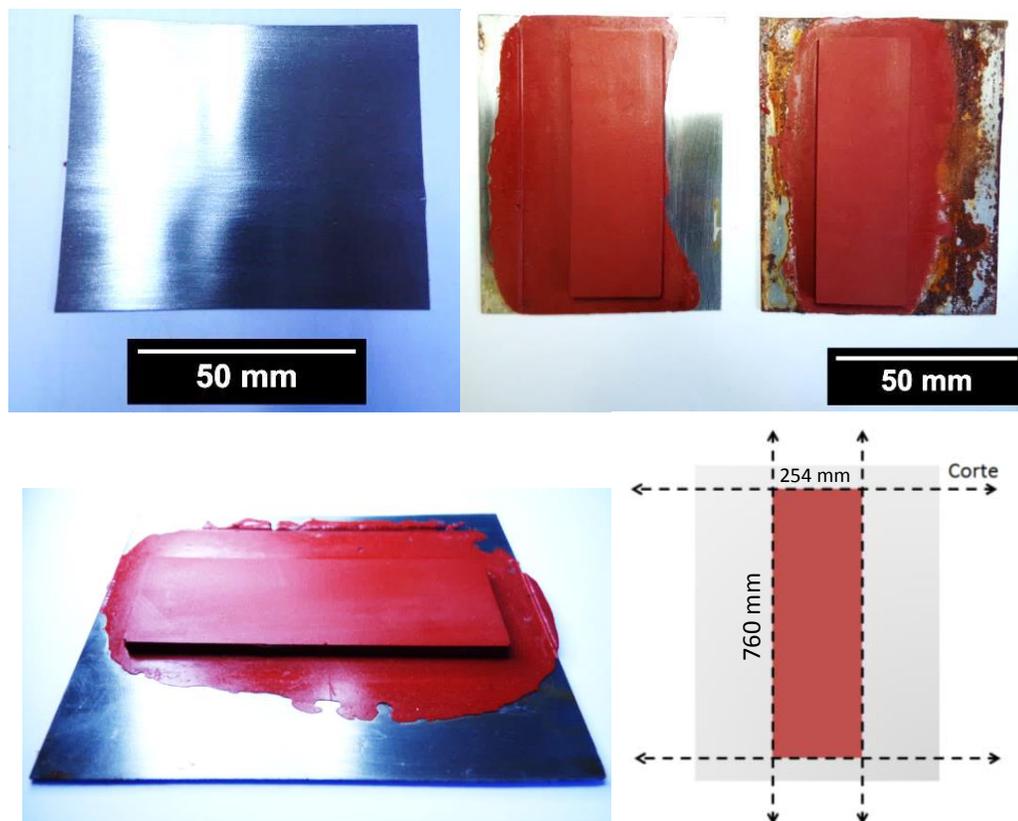


Figura 3.4 Amostra preparada para ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.

3.1.5 Análise do ruído eletroquímico do potencial em defeito artificial

Este método foi desenvolvido para avaliar o comportamento de resina epóxi em condições adversas de aplicação. Este procedimento de ensaio consistiu em propor e avaliar uma técnica de estudo alternativa, visando diferenciar os tipos de processos de corrosão atuantes na interface entre resina e aço, empregando análise espectral de RE do potencial. A medição do RE do potencial realizou-se em uma amostra de aço revestida com epóxi contendo um defeito artificial.

Os corpos de prova consistem em chapas de aço AISI 1020 revestidas com a tinta epóxi N-2680 através de molde de silicone, Figura 3.5. O procedimento de preparação dos corpos de prova iniciou-se no desengraxe por imersão em solvente e lixamento com lixa número 80.

As condições de aplicação G, H e I são as mesmas mencionadas para as amostras do ensaio de névoa salina. Conforme mostrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Condições do substrato das amostras para ensaio de ruído eletroquímico.

Denominação	Condição	Nº de amostras
G	Aplicação da resina sobre o substrato seco	3
H	Substrato úmido em água do mar sintética, água deionizada e etilenoglicol em sequência através de lavagem com uma pipeta.	3
I	Substrato úmido em água do mar sintética (ASTM D1141-75), através de lavagem com uma pipeta.	3

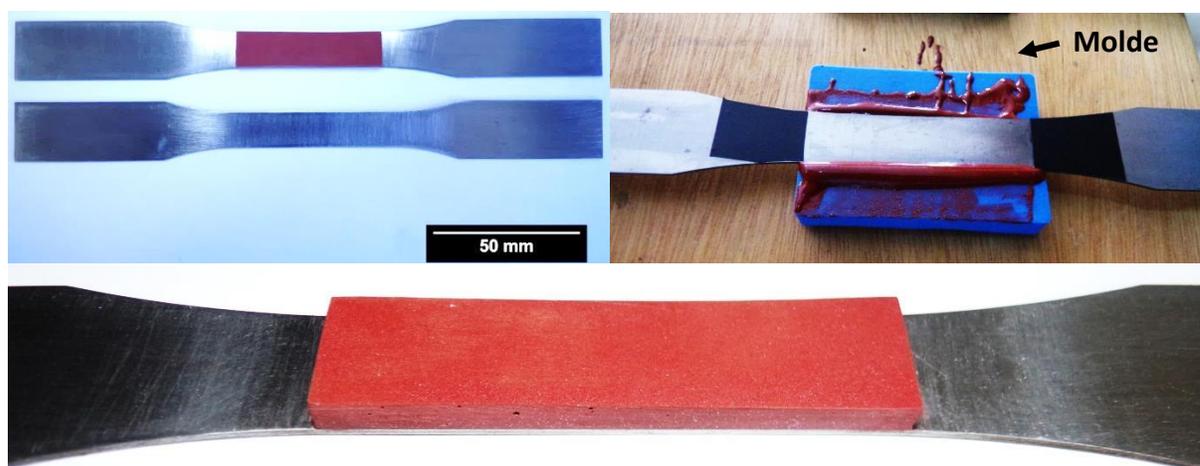


Figura 3.5 Corpos de prova preparados para o ensaio de ruído eletroquímico do potencial.

A resina epóxi N-2680 foi aplicada no substrato através de moldes de silicone, permanecendo durante 30 dias em período de cura antes da realização do ensaio eletroquímico de medição do RE do potencial.

A Figura 3.6 apresenta a geometria do corpo de prova. O defeito artificial foi realizado através da perfuração do revestimento, efetuado com uma furadeira de bancada e broca de 4mm. A perfuração tem o objetivo de expor a interface “revestimento/metal” a uma solução de água do mar sintética (ASTM D1141-75). O comportamento eletroquímico do defeito artificial foi avaliado através do RE do potencial.

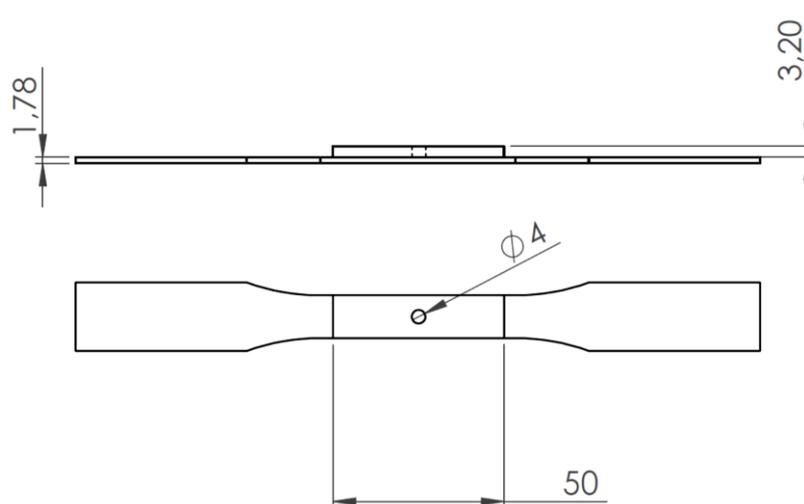


Figura 3.6 Desenho com as dimensões do corpo de prova, medidas em mm.

Para a medição do potencial na região do furo construiu-se uma célula eletroquímica, apresentada de forma esquemática na Figura 3.7, que revela o posicionamento do corpo de prova e a montagem do sistema. Os materiais utilizados na fabricação da célula eletroquímica compreendem o vidro borossilicato e teflon. Conforme a norma ASTM G106 estes são considerados materiais inertes para ensaios eletroquímicos.

A área de exposição da célula possui um orifício com 9 mm de diâmetro na sua parte inferior, desta forma permite o acoplamento sobre a região de interesse do corpo de prova (região perfurada). Utilizou-se um anel de vedação de silicone com seção retangular. Como eletrodo de referencia foi empregado o eletrodo calomelano saturado (ECS).

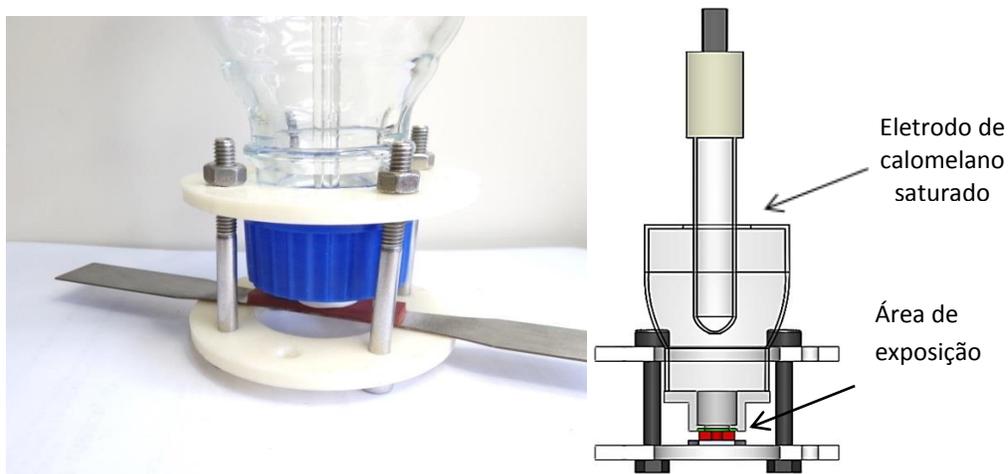


Figura 3.7 Corpo de prova utilizado para o ensaio de medição do ruído do potencial.

Para a medição do potencial (vs ECS), foi utilizado um multímetro Agilent modelo 3458A, que possui resolução de 100nV para a escala de 10V. A aquisição digital dos dados se deu através do desenvolvimento de um software dedicado a aquisição de dados, elaborado em Labview (visto na Figura 3.8), conectado a um computador por conexão USB/GPIB. A taxa de aquisição para este ensaio foi de 1Hz, com 21504 pontos em cada análise.

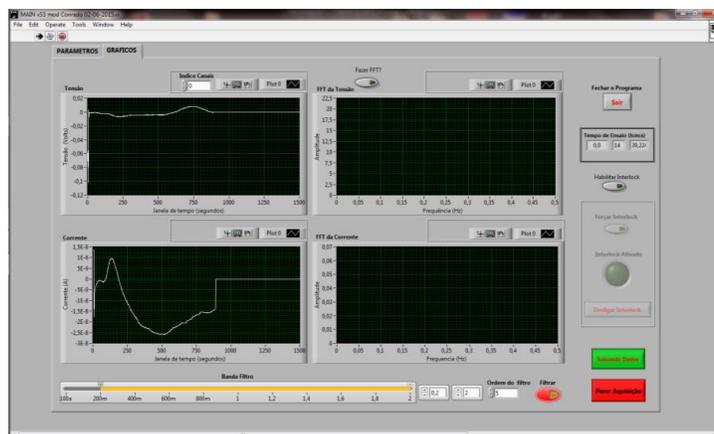


Figura 3.8 Interface do software de aquisição elaborado em Labview, para os ensaios de ruído eletroquímico.

A análise do RE realizou-se no domínio do tempo, e no domínio da frequência através do cálculo da densidade espectral de potência (PSD). Os gráficos PSD foram gerados através de algoritmos utilizando o software Matlab, empregou-se janelamento Hanning nos cálculos.

3.2 Etapa-2

Esta etapa consiste no emprego da técnica de ruído eletroquímico para análise do comportamento da corrosão do aço em misturas de água deionizada/EG e água do mar sintética/EG.

3.2.1 Materiais

O metal utilizado no estudo de corrosão foi obtido a partir de amostras de arame da armadura de tração de riser flexível, cortados em pequenas seções de 10 cm de comprimento. A análise química do aço é apresentada na Tabela 3.5, os valores correspondem a composição próxima de um aço AISI 1060.

Tabela 3.5 Composição química do arame de riser, elementos químicos em % de massa.

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu	%Nb	%Ti	%Fe
0,563	0,220	0,866	0,00630	0,00570	0,0368	0,0360	0,0258	0,00110	0,00110	98,2

As amostras foram embutidas em resina fenólica em número de três, formando o sensor eletroquímico, este sistema assemelha-se ao utilizado por Hennie (1996). Na Figura 3.9 é visto o sistema de três eletrodos idênticos nominalmente, onde a conexão elétrica das amostras com os equipamentos de medição se deu por uma conexão na parte posterior, recoberto com resina araldite.

A preparação superficial consistiu em lixar a superfície com lixas número 120, 220, 320, 400, 600 e 1200 sequencialmente. Realizou-se o polimento da superfície com pasta de diamante de 1 μ m. O desengraxe foi efetuado com acetona.

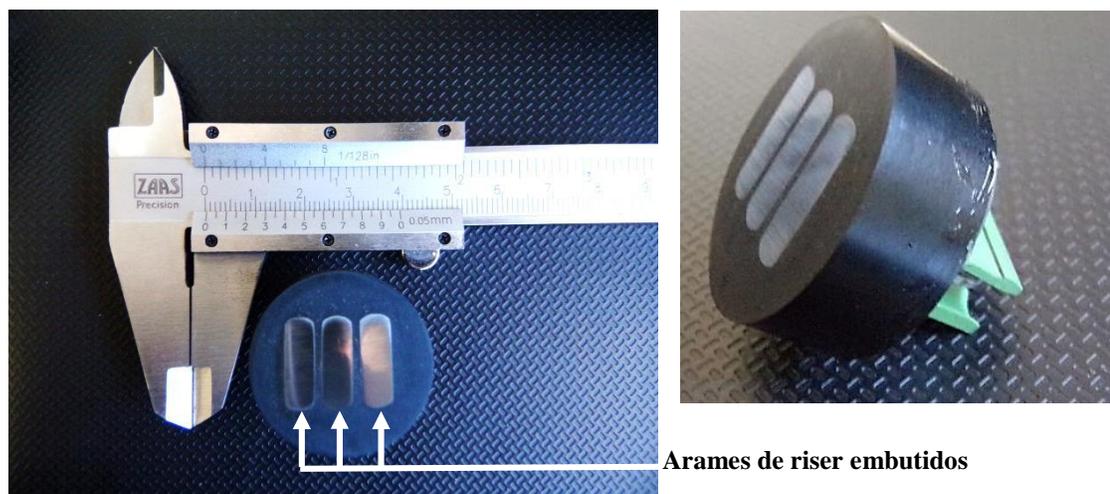


Figura 3.9 Sistema de três eletrodos idênticos utilizado nas medições.

3.2.2 Misturas

Dois sistemas de misturas foram empregados: Sistema AE (água deionizada-etilenoglicol); Sistema SE (água do mar sintética-etilenoglicol). A Tabela 3.6 apresenta as misturas em termos de fração volumétrica. O Volume de solução utilizado em cada ensaio eletroquímico foi de 50ml, estando naturalmente aeradas. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente

Tabela 3.6 Misturas utilizadas nos ensaios de ruído eletroquímico.

Condições AE		Condições SE	
Água deionizada – Etilenoglicol		Água do mar sintética – Etilenoglicol	
	0%EG		0% EG
	10% EG		10% EG
	20% EG		20% EG
	30% EG		30% EG
	40% EG		40% EG
	50% EG		50% EG
	60% EG		60% EG
	70% EG		70% EG
	80% EG		80% EG
	90% EG		90% EG
	100% EG		100% EG

3.2.3 Ensaio de ruído eletroquímico

Na realização da medição do ensaio de RE empregou-se diferentes taxas de aquisição. Nas misturas dos sistemas AE, a taxa de aquisição foi de 1Hz medindo-se apenas o ruído do potencial, adquirindo 3072 pontos. A análise do sinal foi realizada através de densidade espectral de potencia. Para as misturas dos sistemas SE, utilizou-se a taxas de aquisição de 6Hz para medição do ruído do potencial, adquirindo 21504 pontos.

Nos sistemas SE também foram realizados ensaios com a aquisição do RE do potencial e da corrente simultaneamente, para cálculo da resistência ao ruído (Rn). A taxa de aquisição foi de 4Hz, com um total de 14336 pontos. A Tabela 3.7 apresenta a relação dos parâmetros dos ensaios.

O número de pontos utilizados nas análises, não permanece com números inteiros de: 3600 (1h de imersão a 1Hz), 21600 (6h de imersão a 1Hz), 14400 (1h de imersão a 4hz). Isto se deve a retirada dos pontos nos períodos iniciais de imersão, nos quais o sinal elétrico apresentou grande instabilidade para cada sistema avaliado. A instabilidade foi resultado da perturbação gerada pela inicialização do próprio equipamento de medição, como também pelo ruído gerado através da presença e manipulação dos equipamentos pelo operador.

Tabela 3.7 Relação dos ensaios de ruído eletroquímico realizados.

Sistema	Objetivo	Taxa de aquisição	Equipamento
AE	Ruído do potencial	1Hz	Multímetro Agilent modelo 3458A,
SE	Ruído do potencial	6Hz	Multímetro Agilent modelo 3458A,
SE	Ruído do potencial e ruído da corrente	4Hz.	Multímetro Agilent modelo 3458A; Placa de aquisição National Instruments USB - 6218

Na análise se fez uso de dois equipamentos de medição: a placa de aquisição National Instruments modelo USB 6218 (para medição do potencial); e o multímetro Agilent modelo 3458A (para medição da corrente ou potencial). Os equipamentos foram conectados a um computador através de conexão USB/GPIB com computador.

A análise do RE adquirido realizou-se no domínio do tempo, e no domínio da frequência através do cálculo da densidade espectral de potência (PSD). Os gráficos PSD foram gerados através de algoritmos utilizando o software Matlab, empregou-se janelamento Hanning nos cálculos matemáticos.

A aquisição dos dados foi efetuada através do software de aquisição de dados (figura 3.9), elaborado especificamente para o ensaio. A configuração de medição da resistência ao ruído (R_n), está demonstrado na Figura 3.10. Na figura pode ser visualizado de forma esquemática, a aquisição simultânea do ruído do potencial (V), e a do ruído da corrente (i), através dos arames de riser embutidos.

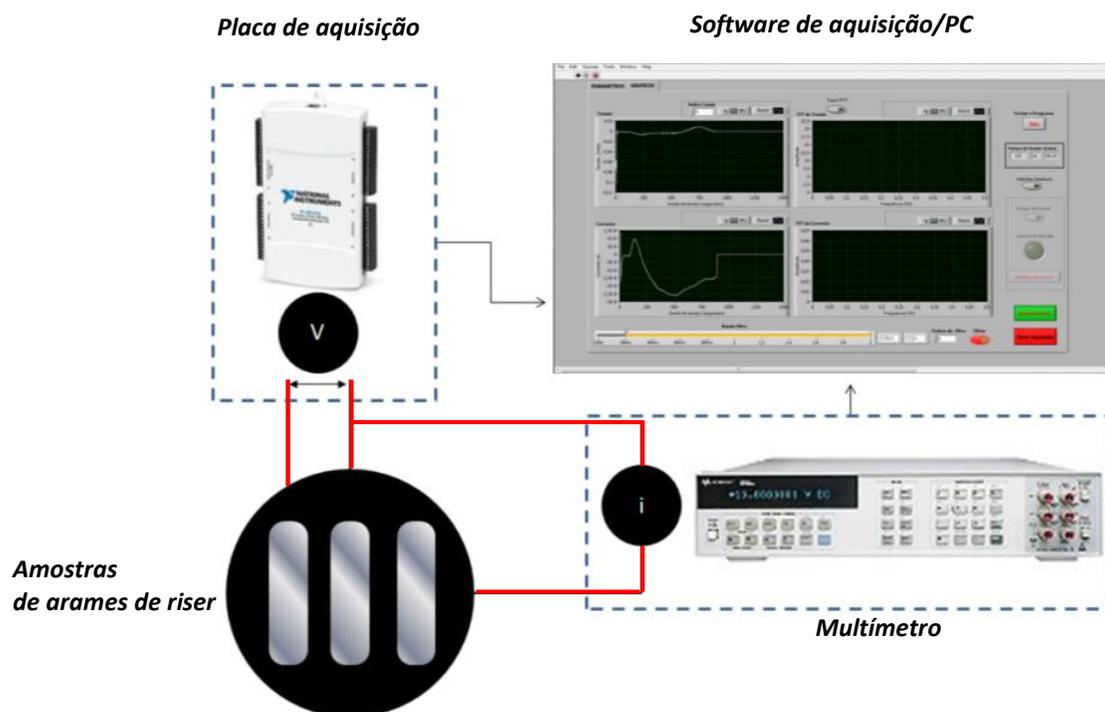


Figura 3.10 Esquema do sistema de medição da Resistência ao ruído.

A avaliação da superfície de corrosão realizou-se através de microscópio ótico (MO), da marca Olympus BX51M, e com microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu-SSX550.

3.2.4 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Realizou-se ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), empregando a célula de corrosão observada na Figura 3.7. A configuração do sistema consiste uma célula de corrosão de três eletrodos. Utilizou-se como contraeletrodo um fio de platina com diâmetro de 0,5mm, e como eletrodo de referência, o eletrodo de calomelano saturado (ECS). O eletrodo de trabalho testado foi um arame de riser, em solução de água do mar sintética (ASTM D1141-75).

Para o ensaio utilizou-se o potenciostato da marca Autolab, modelo 302 N, e tempo de circuito aberto de 1 hora. Empregou-se uma faixa de frequência entre 10mHz a 10000Hz, com uma amplitude de tensão de 10mV. O ensaio foi realizado a temperatura de 25°C.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados ensaio de tração

Os resultados dos ensaios de tração uniaxial são apresentados na Figura 4.1, qual apresenta as curvas de tensão deformação de engenharia dos quatro corpos de prova ensaiados. O gráfico demonstra a variação dos valores de tensão de ruptura do material e o alongamento máximo.

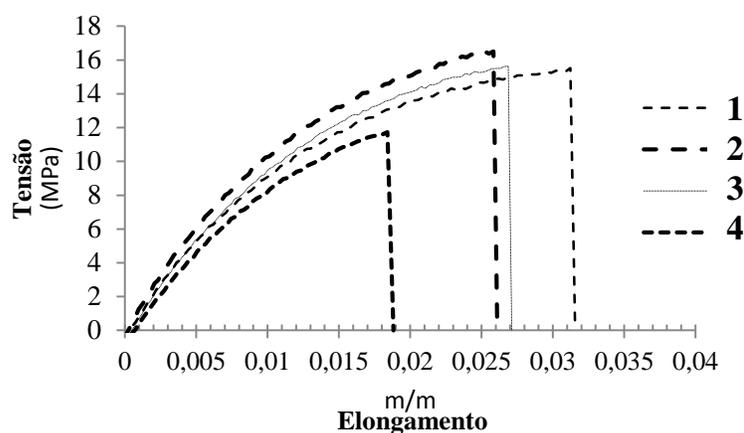


Figura 4.1 Curva tensão deformação da resina N-2680.

A Tabela 4.1 relaciona os resultados dos ensaios demonstrando o valor médio da tensão de ruptura e alongamento. A média da tensão de ruptura do polímero foi de 15,12 MPa, enquanto que o alongamento do material apresentou um valor médio de 0,026 m/m

Tabela 4.1 Valores da tensão de ruptura do polímero em ensaio de tração.

Corpo de prova	Tensão de ruptura (MPa)	Elongamento (m/m)
1	15,00	0,032
2	16,17	0,027
3	17,05	0,026
4	12,26	0,019
Média	15,12	0,026

A Figura 4.2 apresenta as superfícies de fratura dos corpos de prova evidenciando a presença de bolhas de ar na resina, resultantes do método de moldagem dos corpos de prova. A

análise da fratura e a curva de tensão-deformação revelam um polímero com comportamento frágil. O alongamento encontrado variou entre valores de 0,019 a 0,032 m/m.

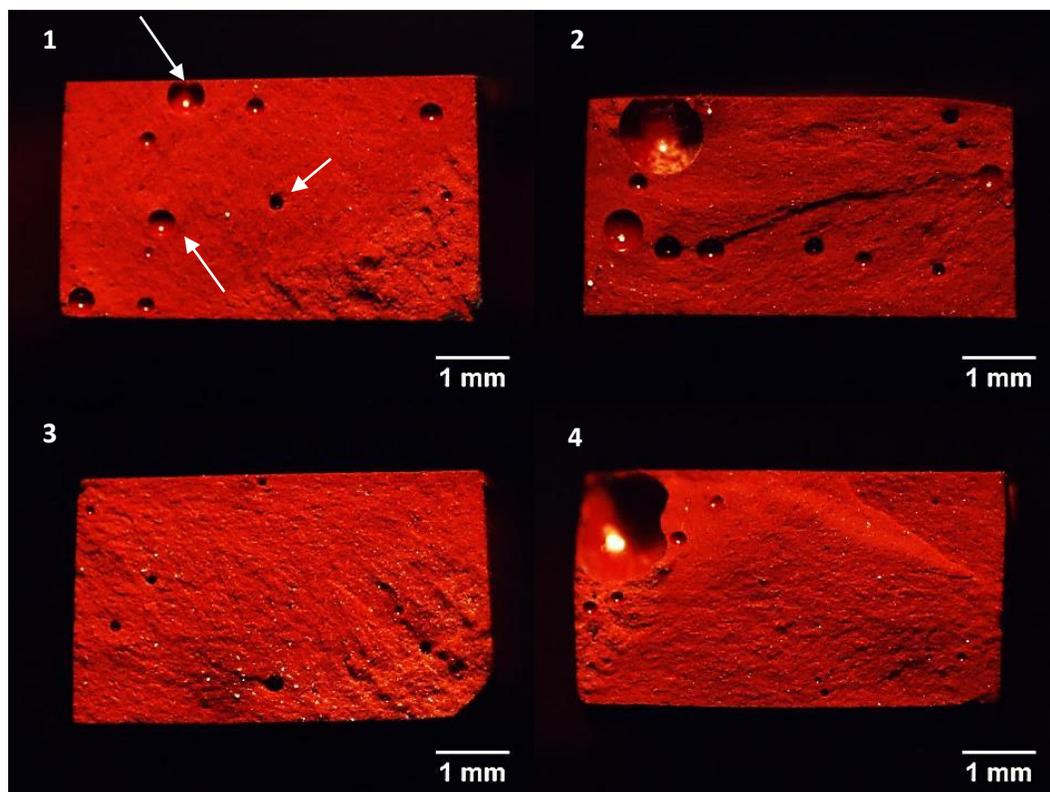


Figura 4.2 Superfície de fratura dos 4 corpos de prova, e a presença de porosidade apontada por setas.

O preenchimento dos moldes com a resina epóxi realizou-se apenas sob o efeito de gravidade, prevendo-se encontrar uma variação dos resultados nos ensaios mecânicos. O objetivo deste ensaio consistiu em avaliar a participação da presença de porosidade, na variação das características mecânicas do revestimento, simulando o preenchimento do clamp em condições não ideais de aplicação (falta de preenchimento).

Os resultados permitem estimar que as características mecânicas da vedação do clamp, através da resina epóxi N-2680, serão influenciadas pelo método de aplicação da ferramenta automatizada. O aprisionamento de ar ou água poderá resultar em vazios e mau preenchimento do clamp, e desta forma, comprometendo a homogeneidade das características do revestimento. A presença de porosidade interfere na capacidade do polímero formar uma barreira física contra o ingresso de água do mar, pois formam locais para a passagem de água através do revestimento.

Portanto, a pressão exercida através da ferramenta automatizada durante a aplicação da resina dentro do clamp, possuirá efeito na qualidade do reparo.

4.2 Resultados do ensaio de força de adesão

O RISERBOT deverá aplicar a resina com emprego de pressão no preenchimento do clamp, e desta forma, haverá movimentação da resina em direção as armaduras de tração.

Pressupõe-se que, ao penetrar entre os espaços da armadura de tração, a adesão da resina epóxi N-2680 apresentaria influências nas características na qualidade do reparo. Pois formaria uma barreira protetiva contra ingresso de água na região danificada.

Durante a realização do reparo através do RISERBOT, considera-se em uma análise preliminar que as superfícies metálicas dos arames de tração do riser deverão apresentar resquícios de água do mar, ou então, misturas contendo etilenoglicol/água do mar. A presença de líquidos e sais solúveis afetarão as características de adesão do revestimento orgânico, sobre as superfícies metálicas.

Não foram encontradas normas específicas para este tipo de estudo, como também trabalhos na literatura específicos sobre aplicação de resina epóxi sobre substrato metálico contendo presença de umidade e fase líquida. Os ensaios de força de adesão em tração simulam o desempenho da adesão da resina N-2680 sobre as superfícies metálicas dos arames de riser durante o procedimento de reparo. Totalizando três condições estudadas: A, B e C.

4.2.1 Condição A

Os ensaios da condição A (aplicada em substrato seco), foram realizados para obter-se um parâmetro “ótimo” para termos de comparação, pois a superfície do metal é considerada isenta de contaminantes que poderiam interferir nas propriedades de adesão.

Para a avaliação qualitativa da aderência nos ensaios utilizou-se como recurso alguns conceitos existentes na norma ABNT NBR 15877:2010 (Pintura Industrial – ensaio de aderência por tração), que define os parâmetros dos ensaios de aderência do tipo “*pull-off*”. O ensaio de

adesão demonstrou que no substrato na condição A, o revestimento apresentou qualitativamente dois tipos de falha: falha de adesão entre o substrato e a resina (Falha A/B); falha coesiva do revestimento (B), que representa a fração da resina que fraturou e permaneceu aderida sobre o substrato.

A Figura 4.3 apresenta o resultado das três superfícies amostradas após o ensaio de tração, e uma análise de imagem através do software *ImageJ*, calculando a porcentagem de área aderida na superfície do punção. A amostra A-III foi a que revelou o pior resultado de adesão alcançando 16,9% da sua face recoberta com a resina aderida, e a média dos resultados apontou que 30,4% da resina se manteve aderida sobre a superfície dos corpos de prova, como pode ser visto na tabela 4.2. Na figura 4.3 ainda é possível visualizar a presença de porosidade nos revestimentos, este fator pode possuir participação na variação dos resultados.

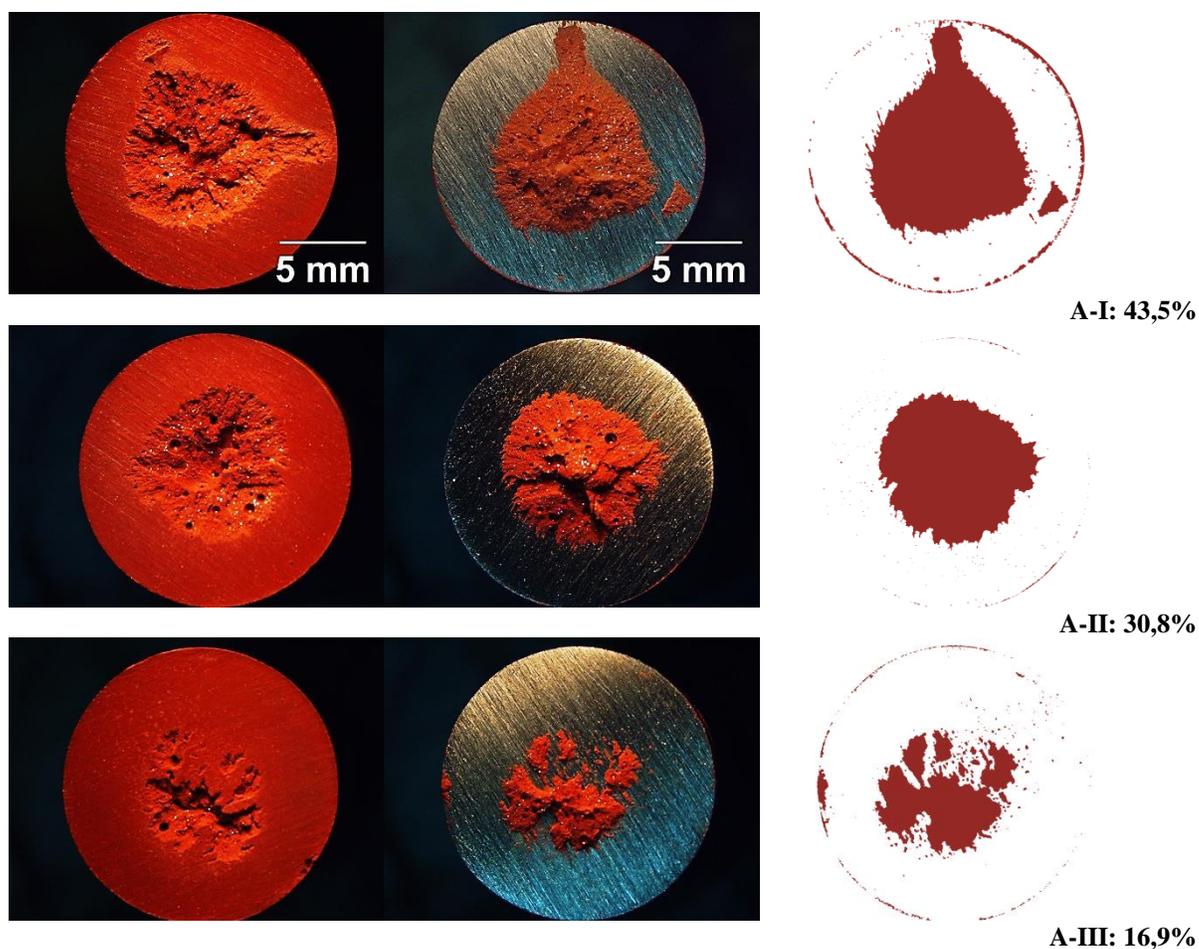


Figura 4.3 Resultados do ensaio de adesão das amostras na condição A

A Tabela 4.2 apresenta os valores de adesão em MPa do ensaio de adesão para as amostras visualizadas na Figura 4.3. Nota-se que o valor de força de adesão não possui relação com os valores de área adesiva. A resina nessa condição apresentou uma média de 2,03MPa de força de adesão, enquanto que o valor do desvio padrão foi de 0,24MPa. Reforçando a hipótese da participação da porosidade dos materiais no resultado do ensaio.

Tabela 4.2 Resultados do ensaio de adesão na condição A

Amostra	A-I	A-II	A-III	Média	σ
Força de adesão (MPa)	2,28	1,84	1,9	2,03	0,24
Área aderida (%)	43,5	30,8	16,9	30,4	6,95

4.2.2 Condição B

Durante a seleção dos procedimentos de reparo, considerou-se a possibilidade de administrar fluídos na região do dano na camada externa polimérica. O objetivo da aplicação de um fluído, na região do dano, é o controle da corrosão das camadas metálicas do riser.

Em específico, a condição B foi imposta neste estudo visando a avaliação da influência de presença de etilenoglicol sobre o aço, em relação a adesão da resina epóxi N-2680. O substrato metálico nesta condição foi úmido com etilenoglicol antes da aplicação da resina.

Avaliando os resultados da condição B as amostras apresentaram falha do tipo A/B e falha coesiva B, no entanto, a distribuição da resina que permaneceu aderida no metal é diferente quando comparada com a condição A. A fração aderida permaneceu em uma região mais periférica se comparada com a condição A, fato que pode ser explicado pela presença de fase líquida sobre a superfície do metal durante a aplicação do revestimento. Pode ser visto na Figura 4.4, as superfícies das três amostras ensaiadas em tração (B-I, B-II e B-III), e as respectivas frações de adesão sobre o substrato metálico.

O pior desempenho entre as três amostras foi encontrado em B-III, onde se obteve 11,13% de falha do tipo adesiva. Após o ensaio observou-se que em todas as superfícies havia presença de fase líquida sobre a superfície do metal. Na Figura 4.4, é possível identificar a presença de porosidade no polímero na região da fratura.

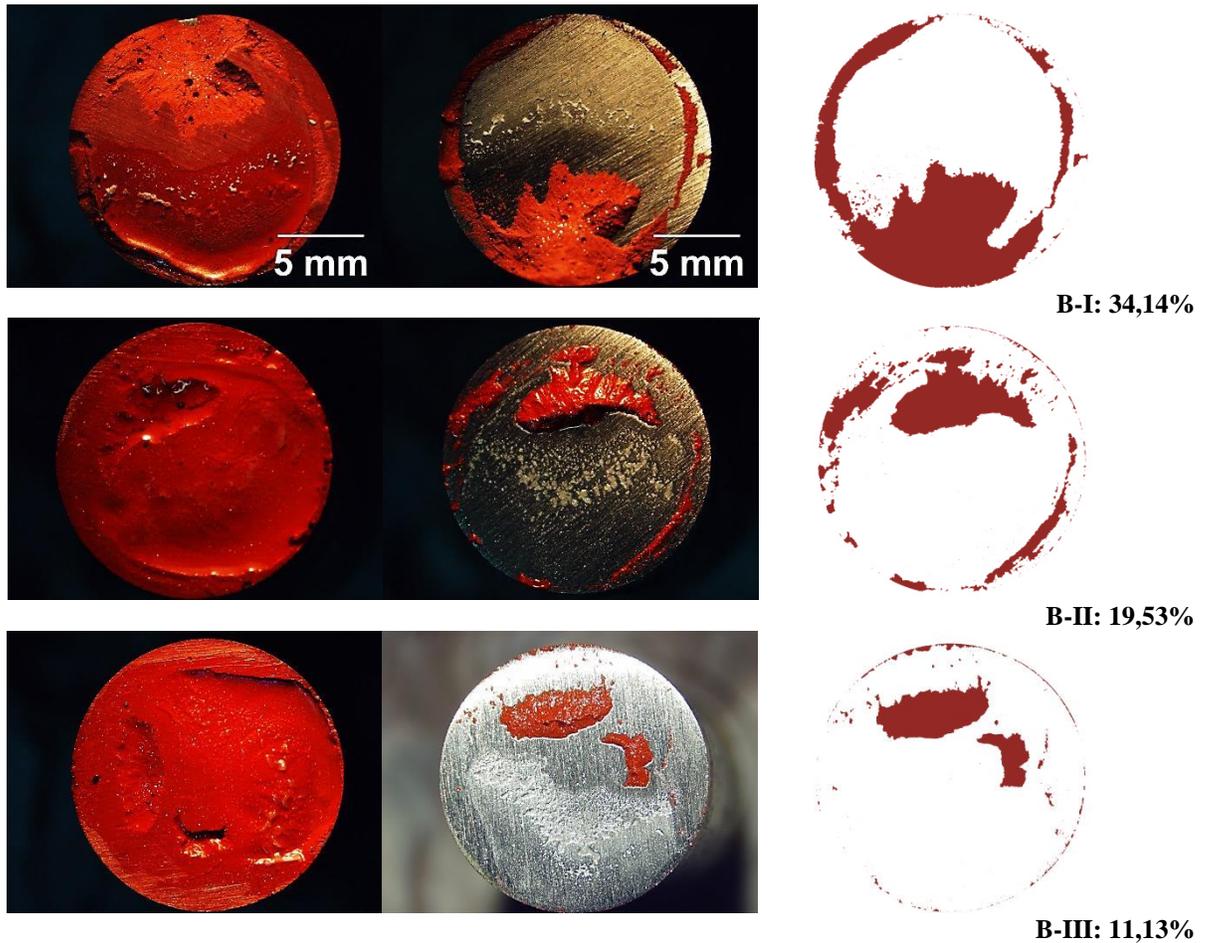


Figura 4.4 Resultado do ensaio de adesão na condição B.

O etilenoglicol não foi absorvido (ou parcialmente absorvido), pela resina epóxi durante o período de cura da tinta. O que gerou regiões sem adesão entre o metal e epóxi N-2680. Na Figura 4.4 também é possível observar algumas regiões com aspecto “branco”, formadas sobre a superfície do metal, possivelmente resultante de alguma reação do EG com a resina.

Estes resultados revelam que o EG diminuiu as propriedades de adesão da resina epóxi N-2680, quando comparado com a condição A. A fração de área aderida na condição B diminuiu cerca de 30%, em relação a condição A.

O resultado da força de adesão na condição B pode ser visto na Tabela 4.3, demonstrando que houve uma relação entre área aderida e força de adesão. A média do valor de força de adesão encontrado foi de 1,8Mpa, apresentando um desvio padrão (σ) de 0,57MPa entre as três amostras ensaiadas. A média do valor de resina aderida é igual a 20,26%.

Tabela 4.3 Resultados do ensaio de força de adesão na condição B.

Amostra	B-I	B-II	B-III	Média	σ
Força de adesão (MPa)	2,34	1,85	1,21	1,8	0,57
Área aderida (%)	30,14	19,53	11,13	20,26	4,2

4.2.3 Condição C (úmida com água do mar)

Esta condição considerada a aplicação da resina epóxi na região do dano, sem nenhum tratamento prévio por administração de fluídos. Ressalta-se que as características de rugosidade superficial do substrato metálico são as mesmas das condições A e B.

A condição C, portanto, simula o caso da aplicação da resina epóxi N-2680 sobre o aço úmido com água do mar.

Avaliando as características de adesão na condição C, o revestimento apresentou em quase toda a totalidade da superfície falha do tipo A/B. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as amostras ensaiadas (C-I, C-II e C-III) e as respectivas frações de resina que permaneceram sobre o substrato. Nota-se que o valor da fração é muito menor se comparado com as condições A e B (Tabelas 4.2 e 4.3).

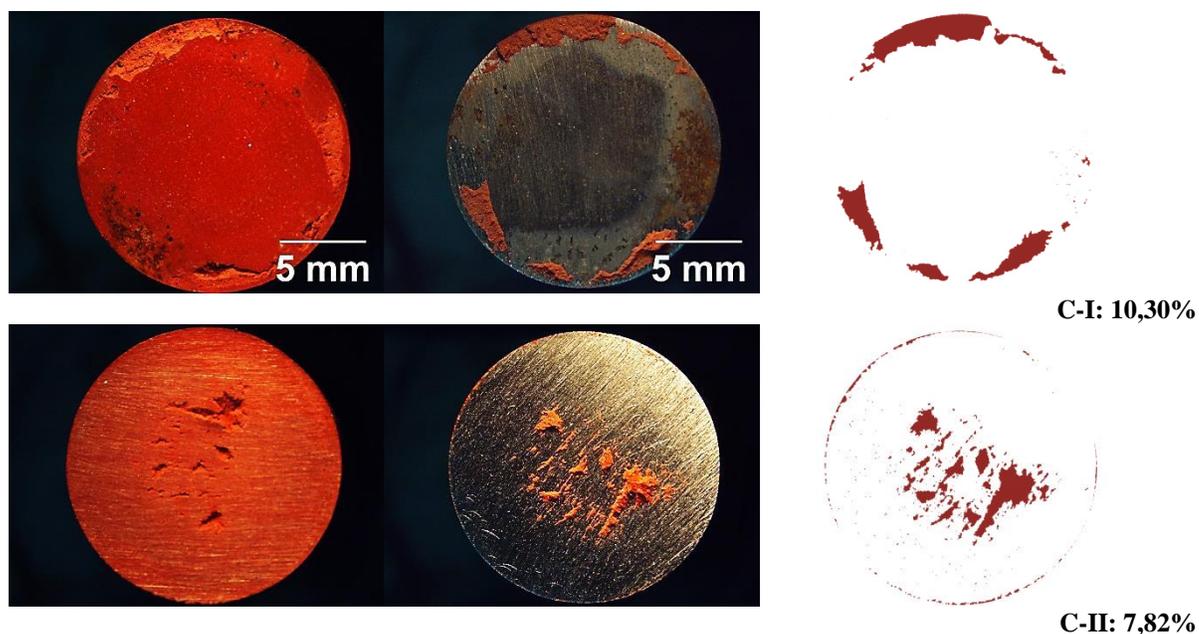


Figura 4.5 Resultado do ensaio de adesão na condição C.

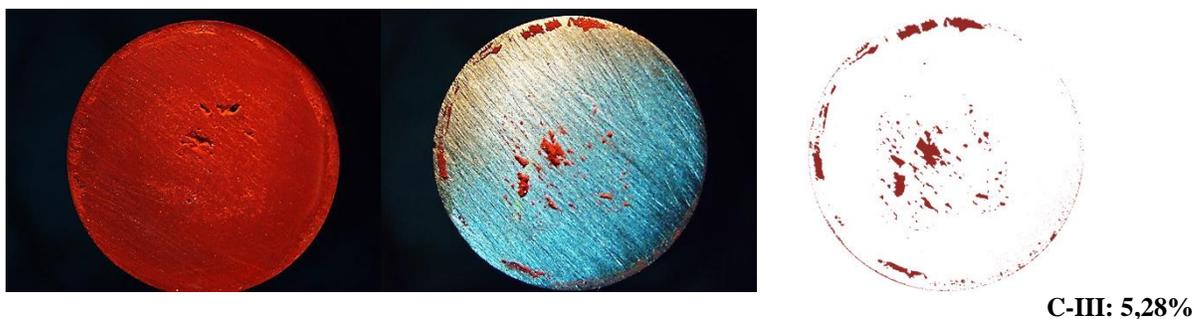


Figura 4.6 Resultado do ensaio de adesão na condição C.

É interessante observar que a amostra C-I apresenta oxidação da superfície do metal. As amostras C-I e C-II não falharam na superfície úmida com água do mar, mas sim na superfície na qual não havia a presença de umidade o que leva a crer que possam ter havido erros no alinhamento dos punções durante a cura do polímero. Após a inspeção das amostras, o revestimento foi arrancado do punção no qual a resina se manteve aderida, e observou-se que também havia a formação de produtos de corrosão.

A presença de oxidação e sais solúveis na superfície do metal, resultantes da presença de água do mar, possui efeito deletério das propriedades de adesão. A condição C apresentou o pior rendimento, se analisado a fração de falha do tipo coesiva.

A força de adesão não apresentou relação com a fração aderida no metal. A média da força de adesão encontrada foi de 2,19MPa com um desvio padrão de aproximadamente 0,59MPa, conforme a Tabela 4.4. A média do valor de fração aderida resulta em 7,28%, revelando que a análise qualitativa apresentou resultados mais significativos. Como era o esperado a presença de água do mar deveria resultar no pior resultado, devido a presença de produtos de corrosão sobre a superfície.

Tabela 4.4 Resultados dos ensaios de adesão na condição C.

Amostra	C-I	C-II	C-III	Média	σ
Força de adesão (MPa)	1,51	2,47	2,6	2,19	0,59
Área aderida (%)	10,30	7,82	5,28	7,28	1,68

Comparando todos os resultados das três condições A, B e C tem-se na Figura 4.7, um gráfico com os valores das médias da força de adesão. É possível verificar que os valores de força de adesão sem mantem muito próximos. Observando mais atentamente nas Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 que, a partir dos valores de força de adesão, não foi possível investigar modificações representativas nos sistemas de adesão estudados.

O critério força de adesão não apresentou utilidade prática para prever a adesão em substratos úmidos, conforme o desejado. Desta forma, os procedimentos de reparo do RISERBOT não foram elucidados por este critério de análise. Em contraste, a utilização de análise de imagens revela-se capaz de distinguir, qualitativamente, as condições A, B e C. Na Figura 4.7, observa-se o valor médio de resina aderida sobre os substratos nas diferentes condições estudadas (A, B e C). Pode ser notado que há uma diferença marcante nos valores calculados.

Utilizando a análise visual como critério de avaliação da aderência nas condições pré-determinadas (A,B e C), é possível concluir que o tratamento da superfície na condição B (úmido com etilenoglicol), apresenta ganho de características de adesão se comparadas com a condição C (úmido com água do mar), e perda de características de adesão se comparado com a condição A (substrato seco).

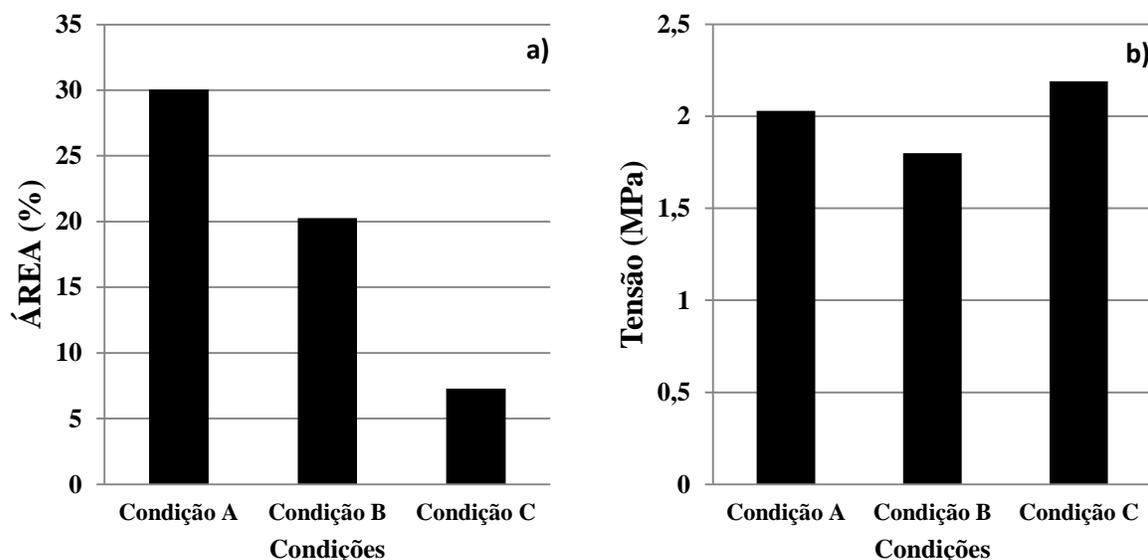


Figura 4.7 Média da área aderida (a), e força de adesão (b) para as três condições A, B e C.

No procedimento de reparo no riser flexível, projeta-se que parte da resina irá permear para o interior do duto e aderir sobre a armadura de tração, promovendo proteção contra a corrosão. A Tabela 4.5 sumariza os resultados obtidos no ensaio de força de adesão.

Tabela 4.5 Considerações dos resultados do ensaio de força de adesão em tração.

Denominação	Condição	Resultados
A	Aplicação da resina sobre o substrato seco	Melhor resultado
B	Aplicação da resina sobre o substrato úmido com etilenoglicol	Resultado intermediário
C	Aplicação da resina sobre o substrato úmido com água do mar sintética (ASTM D1141-75);	Pior resultado

4.3 Resultados do ensaio de névoa salina (Condições D, E, F)

Os ensaios em câmara de névoa salina foram efetuados com intuito de complementar as informações de adesão constatadas nos ensaios de força de adesão. Os ensaios mecânicos apresentaram certa deficiência no esclarecimento das características de adesão, mencionado em 4.2.3. Este fator somado a falta de informações substanciais na literatura, que auxiliassem no desenvolvimento do RISERBOT, o ensaio em câmara de névoa salina possuiu o objetivo de coletar informações sobre as características de proteção contra corrosão do aço utilizando a resina N-2680, simulando os procedimentos de reparo do RISERBOT.

4.3.1 Condição D

Na condição D, o revestimento foi aplicado sobre o substrato seco e livre de contaminantes, e representa um padrão para efeito de comparação as demais condições E e F. A Figura 4.8 apresenta o resultado do ensaio de corrosão em névoa salina no substrato metálico, após o arranchamento do revestimento (efetuado mecanicamente).

A amostra na condição D apresentou formação de produtos de corrosão entre a interface de adesão metal/revestimento, entretanto, estendendo-se somente próximo a região do entalhe. Avançando do entalhe para o sentido interno da interface metal/revestimento. O aspecto da amostra após o ensaio é evidenciado através de microscopia ótica e eletrônica, visto na figura 4.8,

revelando que os produtos de corrosão formados na interface revestimento/metal possuem coloração castanho-alaranjado, talvez sendo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ segundo Gentil (2011).

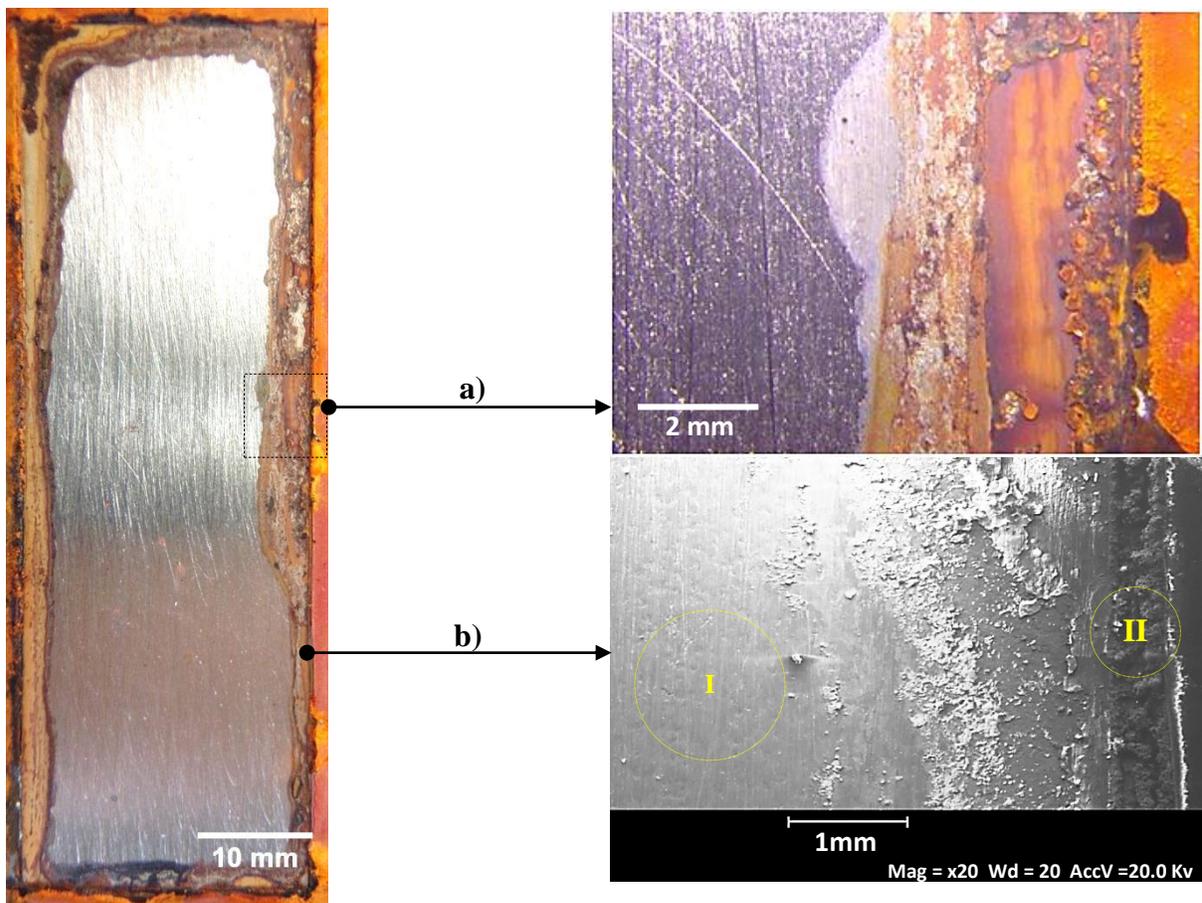


Figura 4.8 Amostra D submetida a ensaio de névoa salina a) Região do entalhe e formação de produtos de corrosão, microscopia ótica 200x; b) O aspecto da morfologia do entalhe através de MEV em 20x.

A progressão da corrosão em sentido ao interior do revestimento alcançou um valor em torno de 6,5mm de avanço, medida realizada na região lateral da amostra através do software de análise de imagem *ImageJ*.

Na Figura 4.8b, evidencia-se o aspecto da topologia da superfície degradada através de MEV, a “região I” que é indicada na micrografia se refere ao metal intacto na região mais interna do revestimento, enquanto que, a “região II” localiza-se sobre a área do entalhe e sobre os produtos de corrosão.

A análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), na “região I” revelou que composição química é composta por Ferro e Carbono, Figura 4.9. Não foram observados produtos de corrosão sobre esta região.

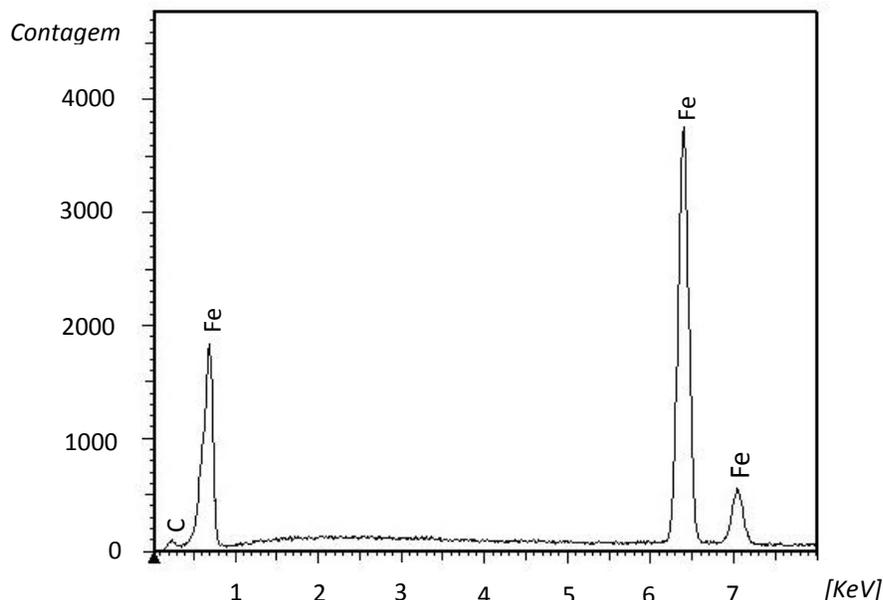


Figura 4.9 Espectro EDS da “região I”.

Uma observação mais minuciosa sobre a “região II”, visto na Figura 4.10, revela o aspecto da superfície em magnificação de 200x obtida por MEV. Na imagem as setas indicam o entalhe e a região da interface revestimento/metal, na qual houve a formação dos produtos de corrosão sob o revestimento. Como pode ser analisado na imagem as características dos óxidos diferem entre si por apresentarem-se mais compactos na região da interface revestimento/metal.

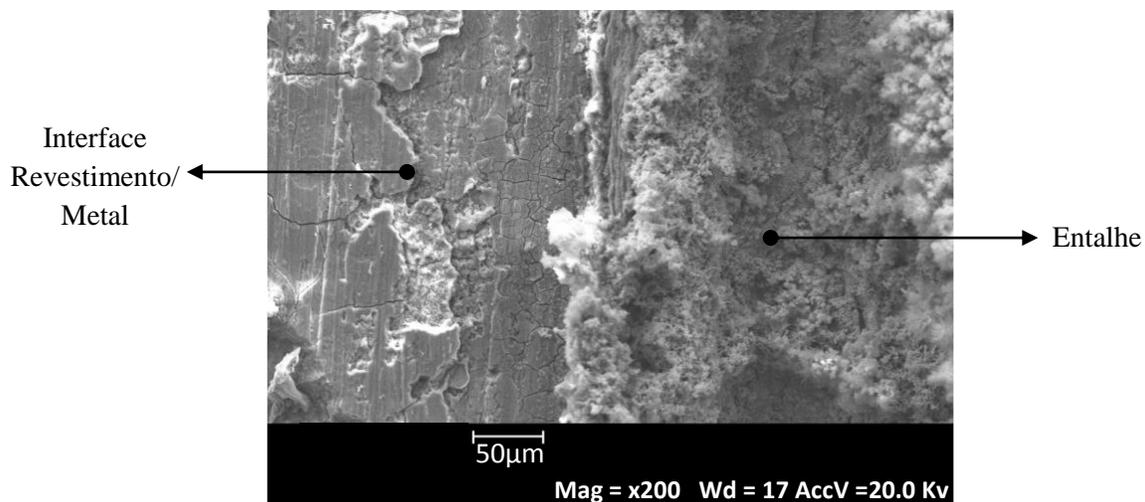


Figura 4.10 Microscopia de varredura eletrônica em 200x de aumento na região do entalhe, condição D.

A avaliação da composição química sobre a área compreendida pela Figura 4.10, revelou que a superfície analisada constitui-se de oxigênio, cloro, ferro e carbono. O resultado pode ser observado no espectro de EDS na Figura 4.11.

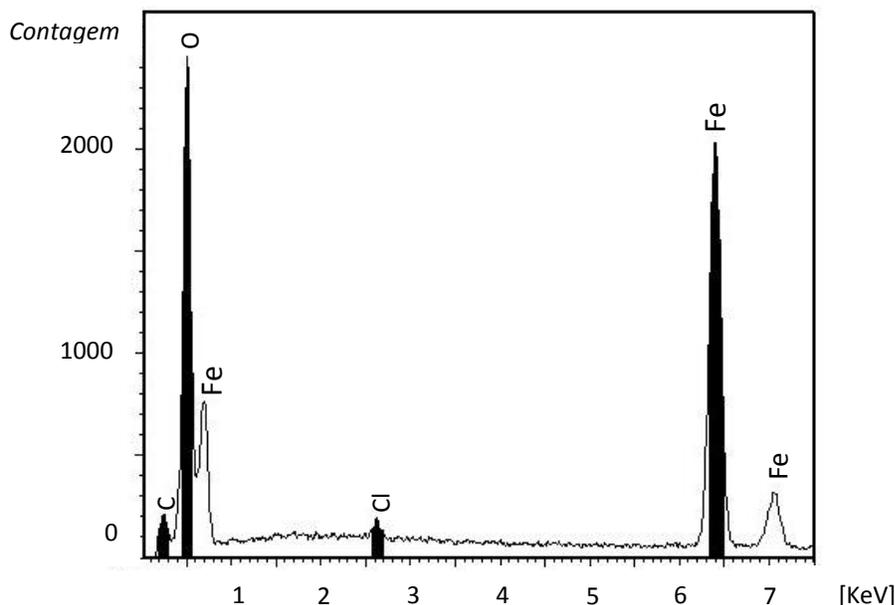


Figura 4.11 Espectro EDS da região II da condição D.

Entende-se que íons de cloro foram capazes de participar das reações de corrosão na interface de adesão, que migraram até as regiões de dissolução do aço a partir do entalhe.

4.3.2 Condição E

A condição E compreende o estudo do efeito do procedimento de lavagem do substrato metálico com: água do mar, água deionizada e etilenoglicol. Esta sequência relaciona o resultado do procedimento determinado no projeto RISERBOT, que visa o condicionamento do meio de corrosão na região anular do riser a um controle de corrosão das armaduras de tração.

Avaliou-se através de ensaio em câmara de névoa salina, o resultado de aplicar a resina epóxi N-2680 sobre o substrato metálico, após submeter o metal ao processo de lavagem do procedimento a ser avaliado. A superfície da amostra após o ensaio é apresentada na Figura 4.12.

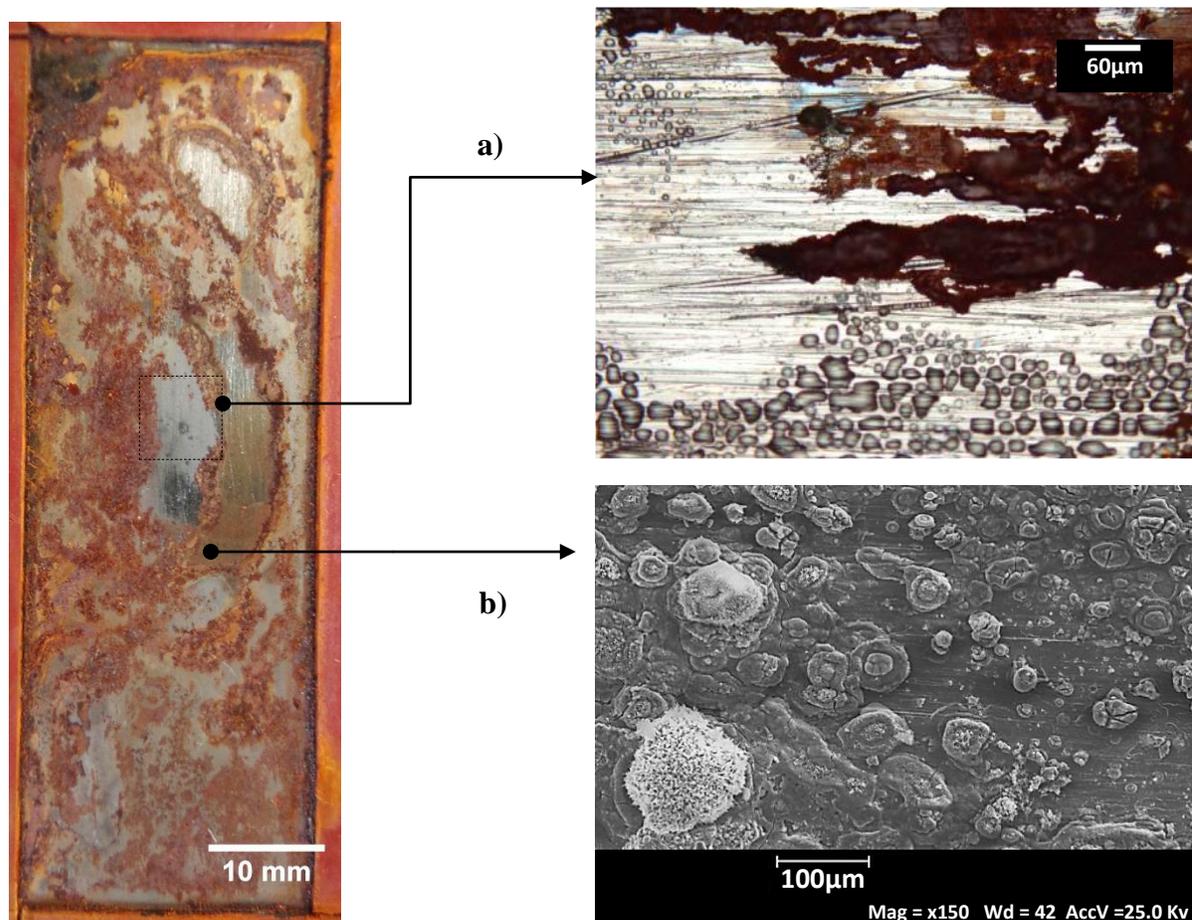


Figura 4.12 Amostra E submetida a ensaio de névoa salina a) Região sem presença de oxidação, e formação de estruturas translúcidas por microscopia ótica 200x; b) O aspecto da morfologia dos óxidos através de MEV em 150x.

Os resultados revelam que foram encontrados produtos de corrosão no metal tanto na região do contorno do entalhe quanto na área mais distante do entalhe. Através de MO e MEV são observados na Figura 4.12, diferentes regiões do aspecto da superfície corroída da condição E. Os produtos de corrosão são distintos tipos de óxidos de ferro. Pode ser observado através das imagens que o comportamento distingue-se do encontrado na condição D (aplicação da resina sobre substrato seco), na qual uma melhor característica de adesão restringiu o avanço da corrosão, para uma distância relativamente pequena a partir do entalhe.

Analisando as micrografias torna-se possível distinguir diferentes colorações dos produtos de corrosão, entre preto ou cinza escuro, e castanho-alaranjado (Figura 4.12). Provavelmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ segundo Gentil (2011). Os óxidos apresentam morfologia globular conforme visto na micrografia obtida por MEV (150x), na Figura 4.12b. Algumas regiões, no

entanto, permaneceram sem a evidência de corrosão apresentando o substrato intacto, Figura 4.12a.

A análise química por EDS da superfície corroída pode ser observada na Figura 4.13, o espectro da análise EDS revelou a presença de: cloro, ferro, oxigênio, carbono e sódio. A presença das espécies cloro e sódio podem ser oriundas da solução do spray da névoa salina, ou então, da contaminação prévia com a água do mar sintética.

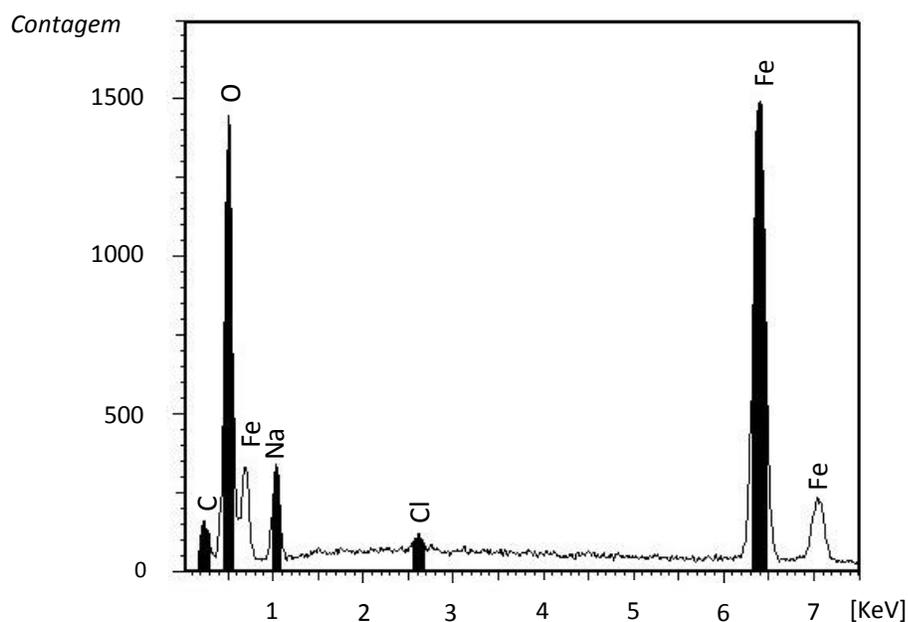


Figura 4.13 Espectro EDS da região degradada da condição E.

De forma inesperada observou-se um tipo de estrutura sólida, aderida sobre a superfície do metal, aparentemente translúcida, na forma de “gotas cristalizadas”, apresentado na Figura 4.12a. Estas estruturas resistiram a remoção com água deionizada e escova de cerdas plásticas.

A imagem obtida através de MEV revela na Figura 4.14, a morfologia de estruturas em forma de “gotas” sobre a superfície do metal, e produtos de corrosão formados ao seu redor. A Figura 4.14b revela o espectro originado por EDS demonstrando a presença de: cloro, ferro, oxigênio, carbono e sódio.

Estas estruturas apresentam uma relativa resistência a corrosão, visto que, preservaram a sua forma mesmo quando produtos de corrosão são formados.

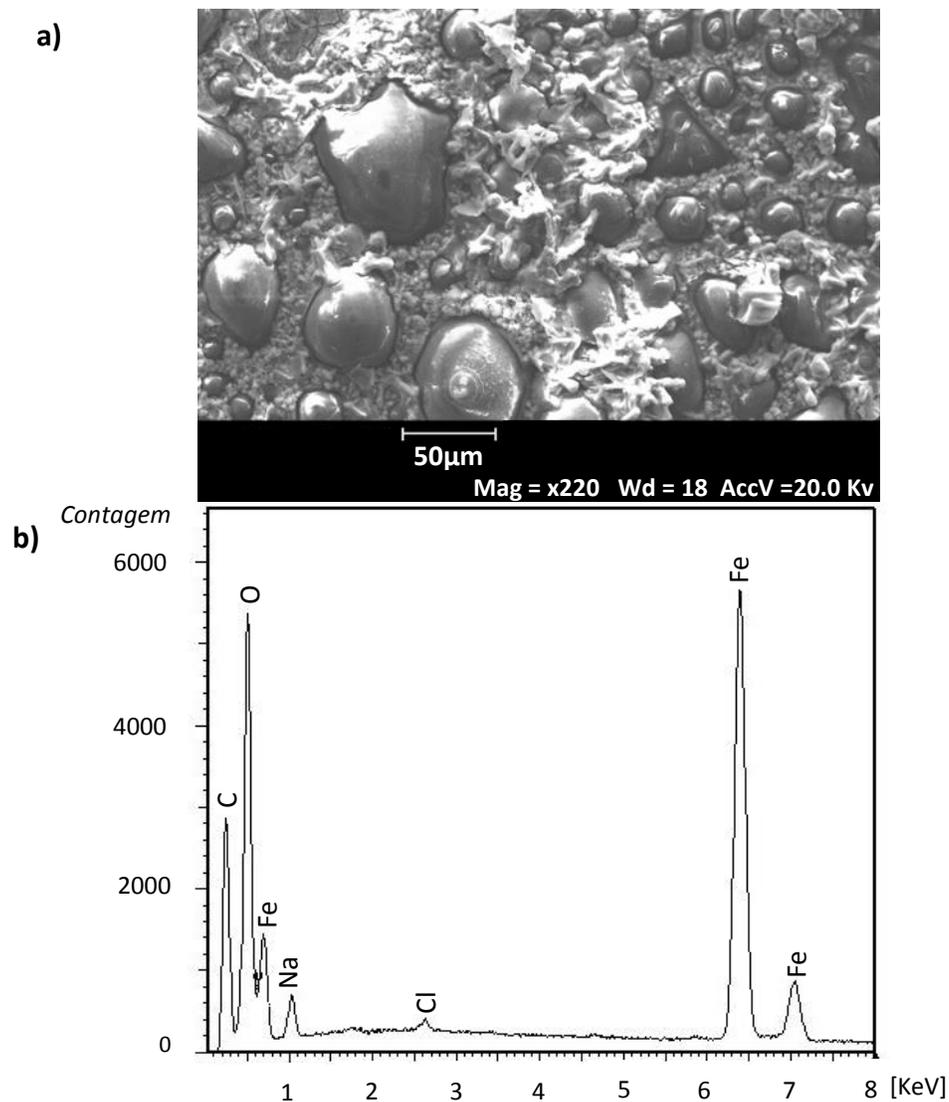


Figura 4.14 a) Superfície metálica apresentando formação de estruturas não identificadas; b) Espectro EDS da região.

Na investigação do fenômeno, observou-se que a formação de “gotas” sólidas ocorreu previamente ao ensaio de névoa salina. A figura 4.15 revela a micrografia da superfície de uma amostra na condição E, que não foi submetida ao ensaio de névoa salina, sendo possível observar a formação de “gotas”.

Analisando a amostra da Figura 4.15 notou-se que além da presença de tais estruturas, verificou-se simultaneamente a presença de fase líquida (etilenoglicol), sobre a superfície do metal.

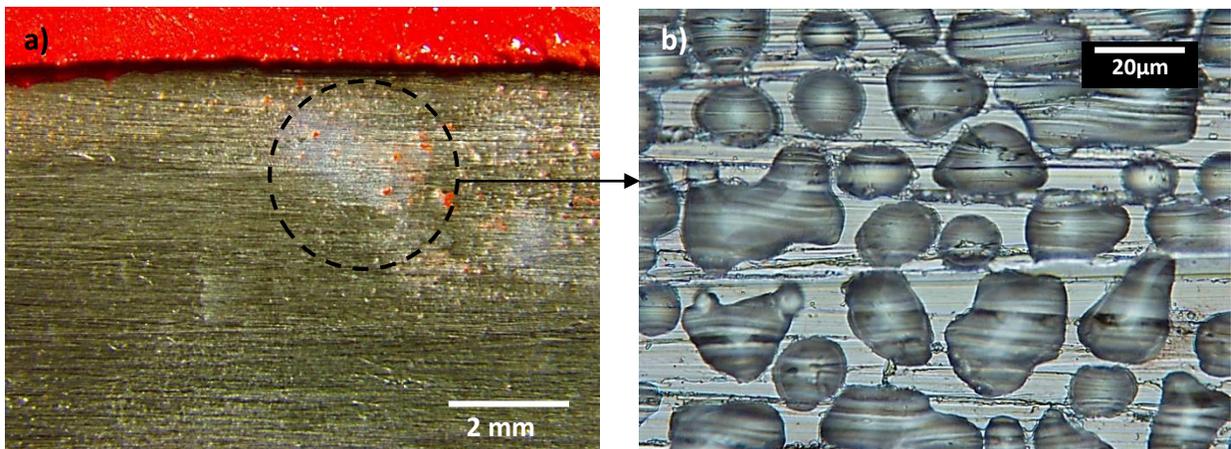


Figura 4.15 Superfície metálica apresentando formação de estruturas não identificadas. a)10x e b)1000x.

O etilenoglicol é utilizado como precursor na produção de resinas poliméricas, como por exemplo, espumas de poliuretano (FIRDAUS, 2012). Também é utilizado na modificação de resinas epóxi (SAMANTA, 2008). O comportamento encontrado pode ser o resultado da interação entre o etilenoglicol, a resina epóxi N-2680 e o seu respectivo agente de cura.

Zacharuk et al (2011), demonstraram que a adição de polietilenoglicol em epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), resultou em variação das propriedades mecânicas e físico-químicas do polímero. A adição de polietilenoglicol causou diminuição da resistência mecânica e da temperatura de transição vítrea. Estes fatos confirmam que esta substância pode interferir ou reagir com a resina epóxi.

Os resultados permitem concluir que a condição E (água do mar + água deionizada + etilenoglicol), demonstrou perdas de capacidade de adesão se comparado com a condição D (substrato seco). Grande parte da superfície metálica foi corroída através do ensaio de corrosão. Em consequência da corrosão, o revestimento orgânico perdeu a sua capacidade de adesão ao substrato metálico. Na condição D (substrato seco), o revestimento demonstrou-se fortemente aderido na superfície após o ensaio em câmara de névoa salina.

Desta forma, resulta que o procedimento da administração de fluídos para controle de corrosão das armaduras de tração, possuiu impacto relativamente negativo nas características de adesão da resina N-2680 sobre o aço. Nas circunstâncias da condição E, portanto, projeta-se que a resina N-2680 formaria uma barreira de proteção limitada na proteção das armaduras de tração.

4.3.3 Condição F

A condição F visou obter informações do efeito do acúmulo de água do mar sintética sobre a superfície do aço, no efeito da capacidade de adesão da resina N-2680.

Após o ensaio em câmara de névoa salina, verificou-se a formação de produtos de corrosão em toda a totalidade do substrato metálico, conforme visto na Figura 4.16. As Figuras 4.16a e 4.16b apresentam micrografias com aumento em 10x de duas regiões do substrato.

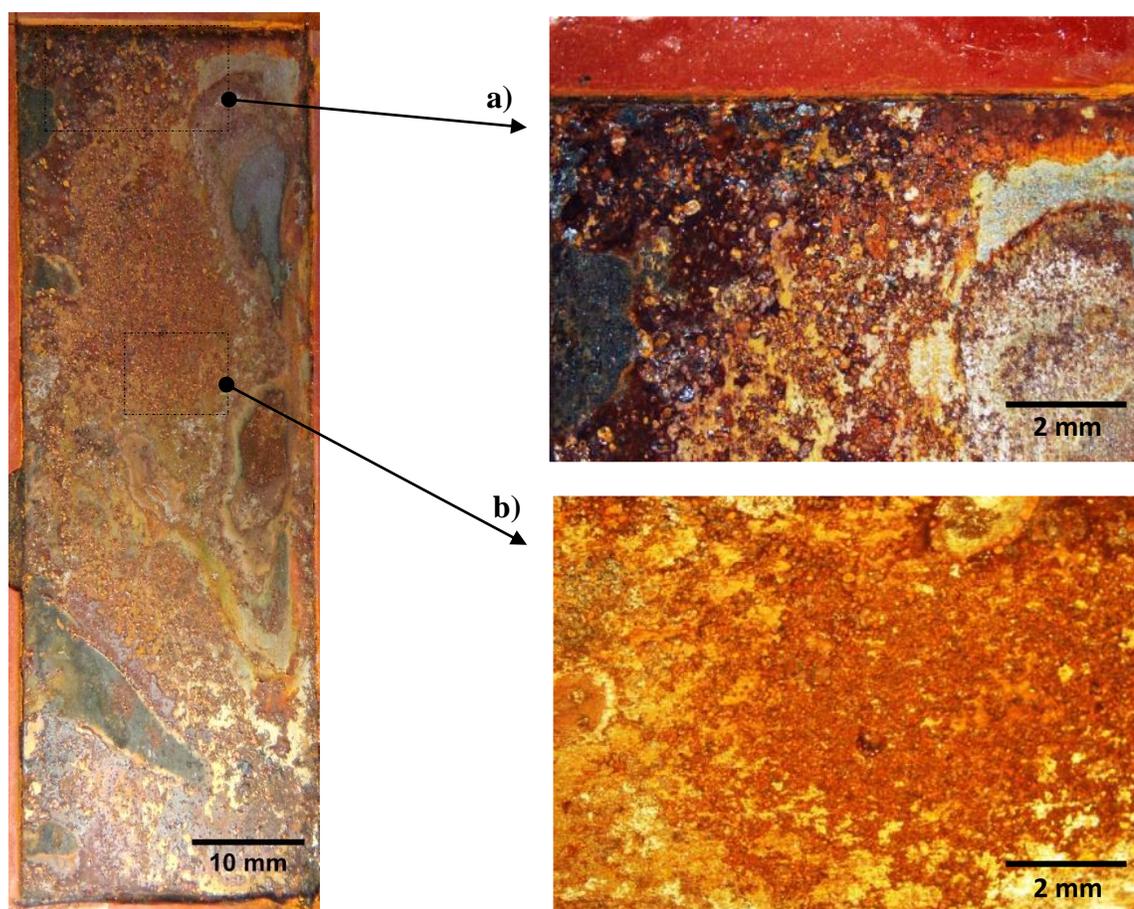


Figura 4.16 Amostra na condição F submetida a ensaio de névoa salina a) Região com presença de oxidação sobre o metal próximo ao entalhe, microscopia ótica 10x; b) Região da interface metal/revestimento apresentando produtos de corrosão de coloração amarelada, MO (10x).

Na Figura 4.17 observa-se a análise química por EDS da superfície corroída, revelando a presença dos elementos: cloro, sódio, ferro, carbono e oxigênio. O aspecto morfológico dos produtos de corrosão é semelhantes aos encontrados na condição E.

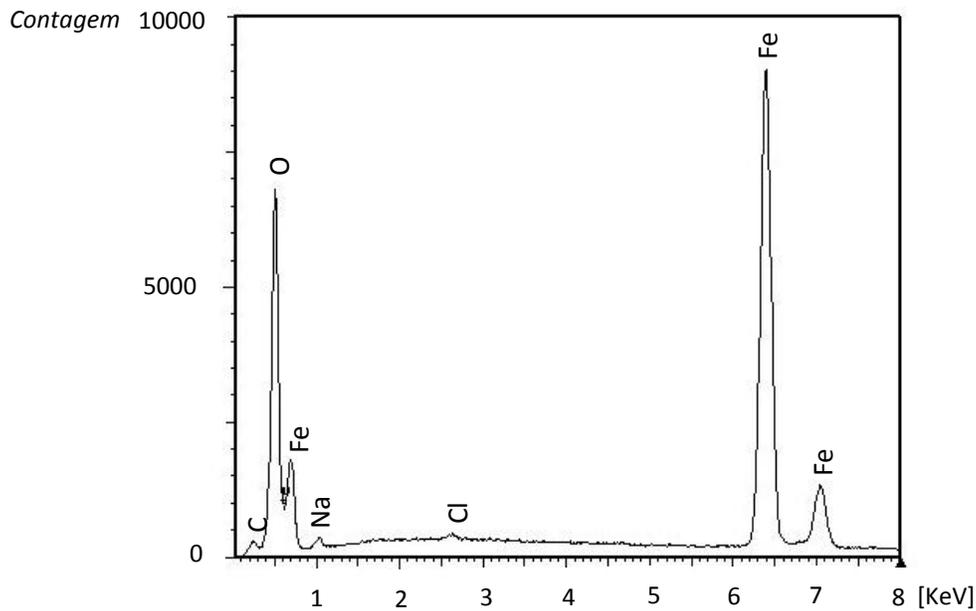


Figura 4.17 Espectro EDS da região degradada da condição F

Analisando a superfície de uma amostra na condição F, da qual não foi submetida ao ensaio de névoa salina, encontram-se indícios de corrosão. Na Figura 4.18 pode ser observada uma micrografia, com magnificação de 10x da superfície do aço, verificam-se produtos de corrosão de cor amarelada. Isto se deve a presença de água do mar sintética sobre a superfície do substrato, durante a aplicação da resina epoxídica N-2680.

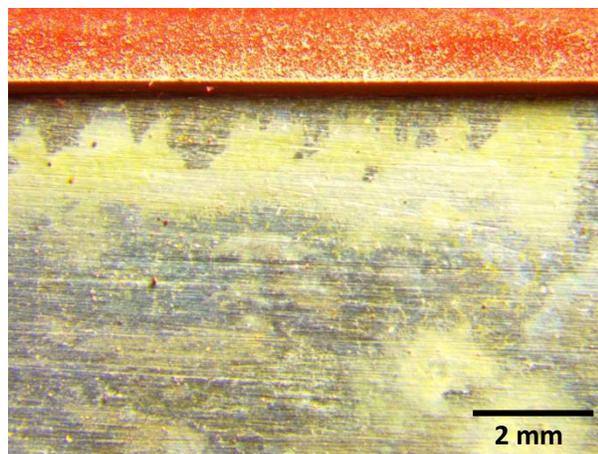


Figura 4.18 Superfície oxidada de uma amostra da condição F, não exposta a ensaio de névoa salina.

Em consequência da formação dos produtos de corrosão, a adesão da resina sobre o aço foi prejudicada. Em adição, a presença de sais solúveis provenientes da solução de água do mar sintética também contribui para o avanço da corrosão na interface metal/revestimento.

A condição F revelou o pior resultado nos ensaio de névoa salina, devido ao substrato metálico apresentar produtos de corrosão em 100% da sua área amostrada. Em consequência da formação de produtos de corrosão em toda a extensão da interface, a adesão do polímero foi comprometida. Ao final do ensaio, o revestimento foi facilmente removido da superfície do chapa metálica.

Estes resultados revelam que a característica “surface tolerant”, descrita pelo fabricante da resina N-2680, não foi considerada atuante para fim destes estudos. O que se deve a grande sensibilidade da adesão da resina na presença de água do mar sintética.

Com o emprego do RISERBOT no procedimento de reparo de riser flexível, projeta-se que parte da resina irá permear para o interior do duto e aderir sobre a armadura de tração, promovendo proteção contra a corrosão. Portanto, a capacidade de aderência sobre o substrato metálico em presença de umidade é considerado fator preponderante na qualidade do reparo.

Analisando os resultados em câmara de névoa salina, estimou-se que a resina epóxi N-2680 possuirá baixa eficiência de formar uma barreira contra a corrosão dos arames de riser nas condições E e F. Sumarizando os resultados em câmara de névoa salina, a Tabela 4.6, mostra de forma sucinta as análises realizadas.

Tabela 4.6 Resultados dos ensaios de névoa salina das condições D, E e F.

Denominação	Condição	Resultados
D	Aplicação da resina sobre o substrato seco	Corrosão apenas próximo ao entalhe
E	Substrato úmido em água do mar sintética, água deionizada e etilenoglicol em sequência através de lavagem com uma pipeta	Corrosão em quase toda extensão do substrato
F	Substrato úmido em água do mar sintética (ASTM D1141-75), através de lavagem com uma pipeta	Corrosão em toda a extensão do substrato.

4.4 Análise do RE do potencial em defeito artificial da resina.

Na literatura não foram encontradas fontes bibliográficas suficientes para auxiliar no desenvolvimento do procedimento de reparo do RISERBOT. Para complementar a análise dos processos de corrosão, obtidos em câmara de névoa salina, utilizou-se a técnica de Ruído eletroquímico. Um defeito artificial foi efetuado no revestimento para obter acesso aos processos de corrosão na região de interesse (interface metal/revestimento).

Projeta-se que durante o procedimento do reparo parte da resina deverá aderir sobre parte da superfície metálica da armadura de tração. Simulando as operações do RISERBOT, o ruído eletroquímico do potencial visou obter informações sobre os mecanismos específicos de corrosão atuantes na interface metal/revestimento.

Os resultados das medições de RE do potencial para as amostras das condições G, H e I, podem ser vistos na Figura 4.19. A figura revela o potencial em unidade de Volts (V), em relação ao tempo (T), em unidades de horas. A análise inicial das curvas $V \times T$ no domínio do tempo, permite distinguir o comportamento da corrosão em termos de aspecto e magnitude do sinal adquirido.

Ressalta-se que amostras da mesma condição não apresentaram curvas idênticas a respeito da magnitude do sinal, porém, revelam-se muito semelhantes sob o aspecto do tipo de transiente do ruído. As características do ruído do potencial serão discutidas neste trabalho a partir da análise no domínio do tempo e no domínio da frequência sequencialmente.

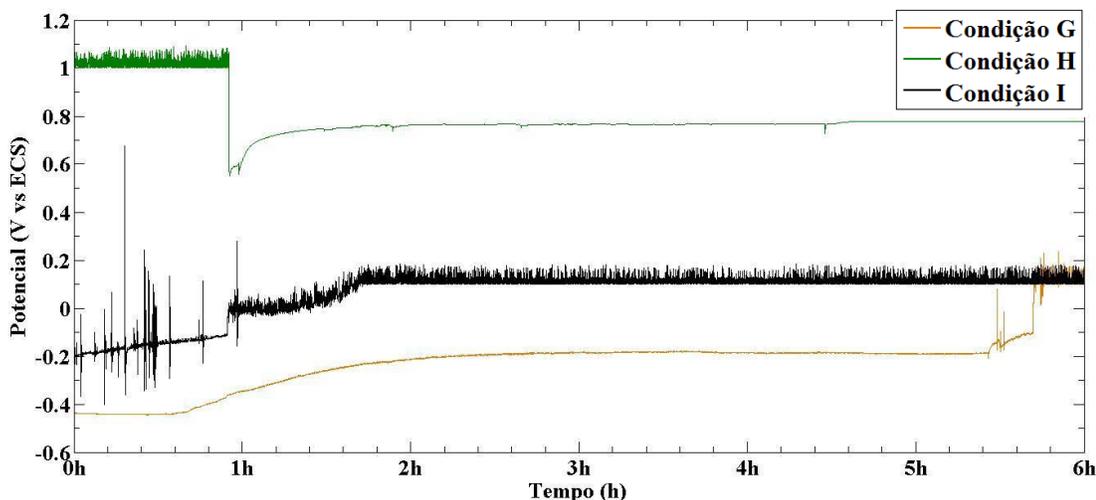


Figura 4.19 Resultado da medição do ruído do potencial nas condições G, H e I.

4.4.1 Condição G.

A condição G representa um “padrão” de análise, pois a resina foi aplicada em substrato metálico isento de contaminantes e fase líquida. Para uma melhor compreensão dos resultados a análise do RE do potencial é efetuado: no domínio do tempo; e através de gráficos PSD.

4.4.1.1 Análise no domínio do tempo da condição G.

No domínio do tempo, o RE do potencial na condição G pode ser interpretado em três regiões, a partir da curva vista na Figura 4.19:

- I.** Inicialmente a amostra responde com o valor de potencial próximo a $-0,400\text{V}$ (ECS). Associando este valor de potencial ao pH de 8,2 da solução de água do mar sintética, utilizada no ensaio, é possível inferir que o material está sofrendo corrosão uniforme, ao se comparar com os diagramas de Pourbaix (1972) do aço em solução com presença de cloretos. Entre 1h a 2h (horas), o RE do potencial apresenta um crescimento para valores mais positivos, até atingir um patamar de aproximadamente $-0,200\text{V}$ (ECS). Durante este patamar houve relativa estabilidade e a curva de RE apresentou transientes aleatórios, Figura 4.20a. A característica do RE assemelha-se a descrição de Cheng et al (2000) e Deva et al (1996), para o caso de corrosão uniforme ou passividade. Permanecendo nesta condição durante aproximadamente 3 horas de ensaio.
- II.** O RE do potencial inicia uma mudança ao revelar um decaimento súbito próximo ao tempo de 19500 segundos, indicado na Figura 4.20b por uma seta. A partir deste evento há uma recuperação lenta do valor do potencial, também visto na Figura 4.19, seguido da presença de picos de grande amplitude. Os picos podem estar relacionados a nucleação de processos de corrosão localizada na interface revestimento/metal.
- III.** Próximo ao tempo final de aquisição do ensaio ocorreu a modificação da forma de corrosão predominante. Sendo notado com a elevação súbita do RE do potencial para valores positivos, de aproximadamente $0,200\text{V}$ (ECS). Neste período de tempo o RE revelou um transiente muito regular em termos de amplitude e de formato, visto na Figura 4.20c. O fato pode ser interpretado como a propagação da corrosão na região de interface

metal/revestimento. Haldky e Dawson (1980) afirmaram que a corrosão por fresta encontrada em seu trabalho revelou picos com amplitude muito regular, diferentemente da corrosão por pites. O valor do potencial de 0,200V(ECS), de acordo com os diagramas E-pH, está situado na região de pseudopassivação (formação de óxido com característica não protetora). (POURBAIX, 1972).

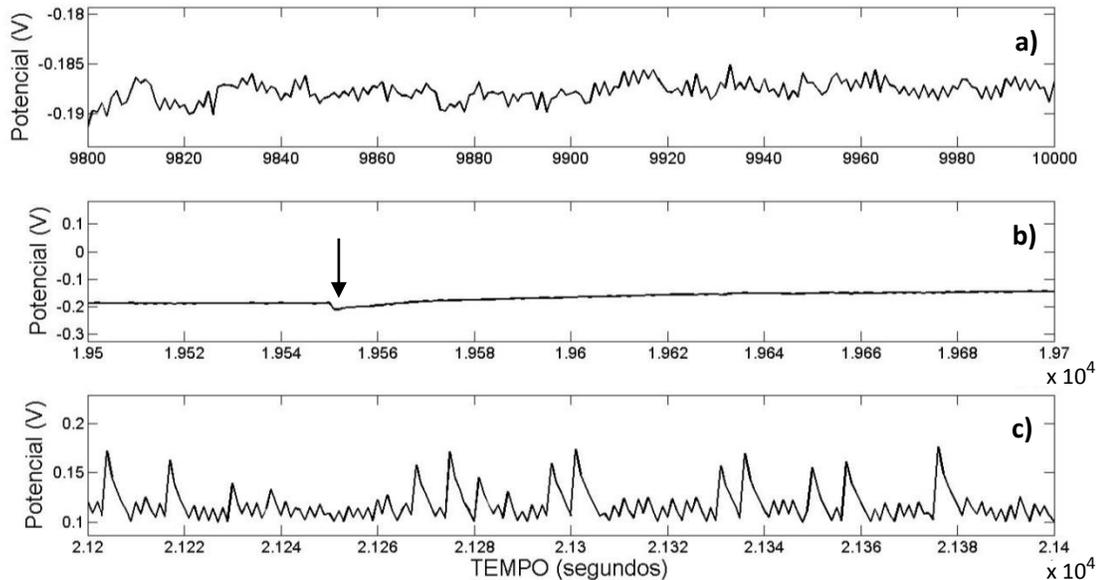


Figura 4.20 Aspecto dos transientes do RE na condição G. a) Região-I; b) Região -II; c) Região-III.

4.4.1.2 Análise PSD da condição G.

A análise via PSD realizou-se dividindo o sinal em intervalos de 1 hora cada, visto nas Figuras 4.21a e 4.21b. Revelando que durante o período de tempo entre 0h-5h, as curvas obtiveram um aspecto muito similar, mantendo-se sobrepostas umas as outras no gráfico PSD (Figura 4.21a). As curvas revelam uma inclinação *roll-off* com valor próximo a -1(valor obtido graficamente), este valor representa que o material está sob corrosão uniforme ou estado de passivação, conforme Cheng et al (2000), e Fukuda e Mizuno (1996).

Em adição, na Figura 4.21a verifica-se que entre 0h-5h há presença de um pico bem definido na frequência de 0,5Hz (frequência mais alta da banda de frequência). Segundo Haldky a Dawson (1981), um pico em uma frequência específica pode indicar a atuação de corrosão por fresta. A partir destas informações, pode-se concluir há atuação de corrosão localizada na

interface revestimento/metal no defeito artificial. A frequência de corte não foi observada nas curvas.

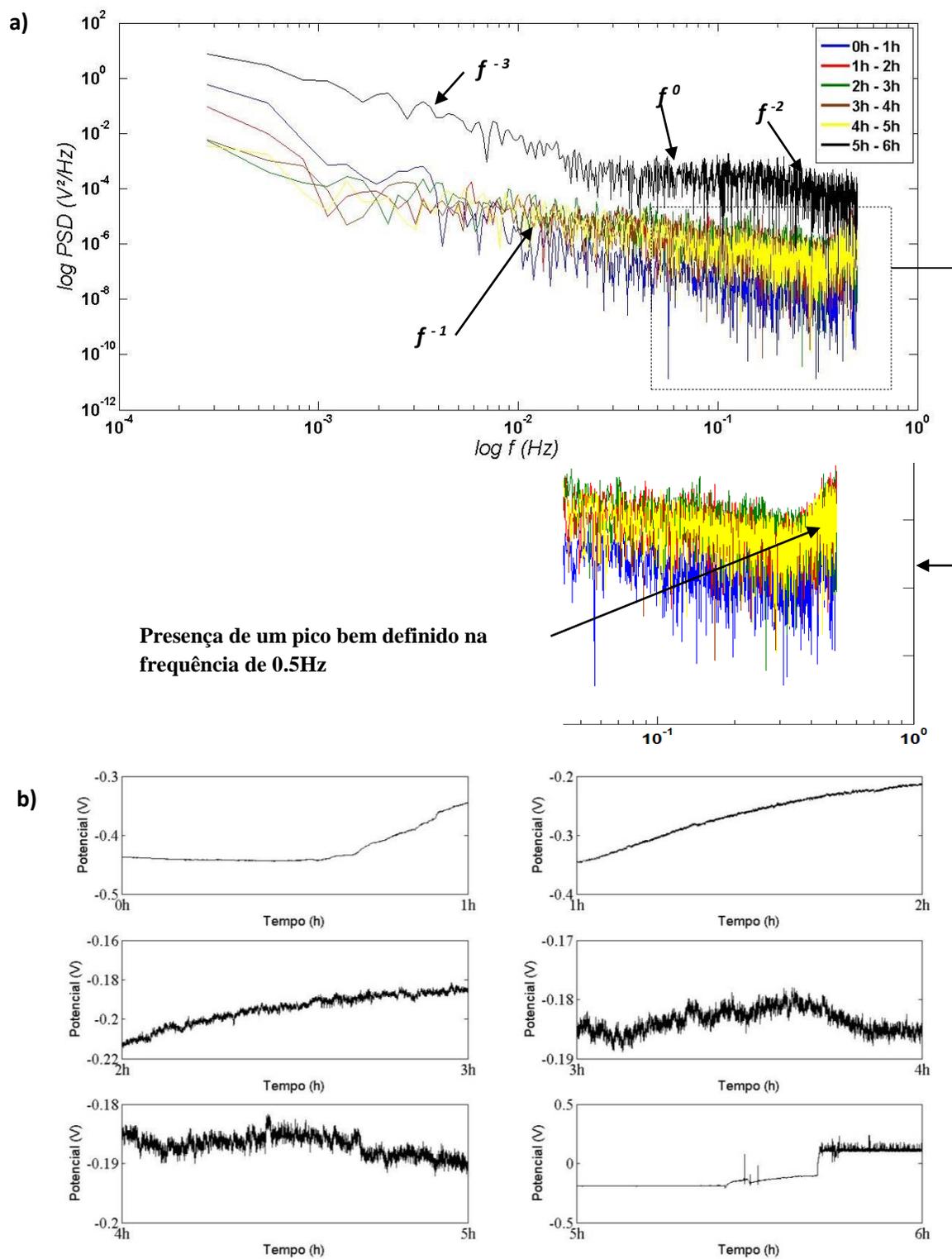


Figura 4.21 Condição G para os períodos de tempo: 0h-1h, 1h-2h, 2h-3h, 3h-4h, 4h-5h, 5h-6h.

Apenas durante o período 5h-6h de ensaio obteve-se uma diferença perceptível nos valores da amplitude, inclinação *roll-off* e da frequência de corte, Figura 4.21a. Verifica-se no gráfico um aumento da amplitude tanto na região das baixas frequências como em altas frequências. Uma modificação importante é visto no comportamento da inclinação *roll-off*, revelando que na região das altas frequências encontra-se uma inclinação de -2, na região de frequências intermediárias uma inclinação igual a 0, e na região das baixas frequências uma inclinação de -3.

A formação de um patamar de ruído branco (inclinação 0) tem sido associada na literatura ao aspecto da corrosão uniforme ou fenômeno de passivação. O PSD do período de tempo 5h-6h exibe duas frequências de corte em $f_{c1}= 0,02\text{Hz}$ e $f_{c2}=0,2\text{Hz}$.

Segundo Fukuda e Mizuno (1996), o ferro em estado de passividade apresenta uma inclinação entre 0 e -1. Monticelli et al (1993) afirmaram que a corrosão localizada em uma camada passiva do ferro apresenta uma inclinação de -25dB, na região das altas frequências.

A associação das análises no sinal sugere que o avanço da corrosão na interface revestimento/metal se dá quando há detecção da formação de fenômeno de pseudopassivação. A detecção de uma camada de óxido não protetor na interface revestimento/metal pode ser explicada realizando uma analogia com a forma de corrosão do tipo filiforme, que ocorre a partir de defeitos em revestimentos orgânicos.

Conforme Bautista (1996), a corrosão filiforme propaga-se a partir de um defeito em revestimentos orgânicos possuindo uma morfologia filamentar, visto na Figura 4.22. Os filamentos são constituídos por uma “cabeça”, que age como uma célula de corrosão ativa e viaja ao longo da superfície do metal, e uma “cauda”, que forma uma trilha de produtos de corrosão atrás da “cabeça”. Medições de potencial e pH na cabeça dos filamentos mostram que a parte frontal da cabeça é anódica, enquanto que, a parte de trás da cauda é catódica.

Segundo McCafferty (2012), a propagação da corrosão filiforme é promovida por aeração diferencial entre a cabeça e a cauda. Os íons Fe^{2+} produzidos na região anódica difundem através da cauda onde eles são oxidados para Fe^{3+} e precipitam na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e eventualmente tornam-se Fe_2O_3 .

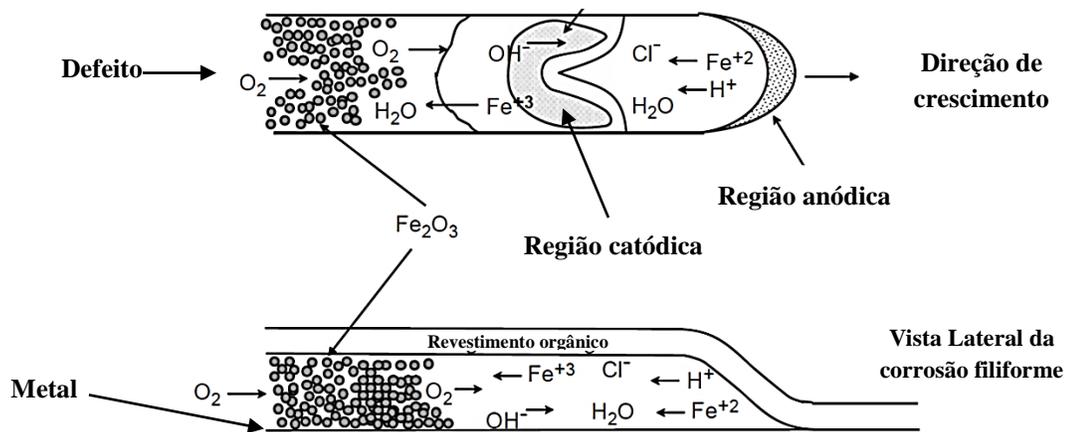


Figura 4.22 Desenho do tipo de forma de corrosão filiforme. Fonte: Adaptado de McFertty (2012).

A formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e Fe_2O_3 “atrás” da propagação da corrosão na interface revestimento/metal pode ser a explicação do fenômeno de pseudopassivação encontrada nas análises por PSD e nos diagramas de Pourbaix.

4.4.2 Condição H

4.4.2.1 Análise no domínio do tempo da condição H

O ruído do potencial na condição H resultou em um comportamento demonstrado na Figura 4.19, que apresenta a curva do RE do potencial em relação ao tempo de medição de 6 horas da amostra imersa. Pode ser identificado em uma primeira análise que o aspecto da curva possui três regiões diferentes:

- I. Inicialmente o valor do potencial é de 1,03V(ECS), durante este estágio a curva apresenta transientes muito regulares na amplitude e na frequência, durante aproximadamente 1 hora de ensaio. Analisando este valor com os diagramas E-pH de Pourbaix (1972) a corrosão seria governada por formação de pites. O formato deste transiente coincide com o aspecto de corrosão localizada encontrada em aços inoxidáveis segundo Girija Et al (2005), que é representado por um aumento do valor do potencial seguido de decaimento exponencial, visto na Figura 4.23a. Este fato sugere que há formação de corrosão na interface revestimento/metal na região do defeito artificial, no início do tempo de imersão da amostra.

- II.** A segunda região da curva, observado na Figura 4.23b, distingue-se por possuir um decaimento súbito do valor do potencial para aproximadamente 0,600V(ECS), com uma subsequente recuperação com comportamento exponencial. Entretanto, a constante de tempo de “repassivação” da corrosão localizada é maior do que o encontrado em I.
- III.** O valor do potencial permanece em um patamar em torno de 0,800V(ECS), o aspecto do transiente é semelhante ao das regiões I e II, entretanto, com amplitude e frequência menores. O ruído do potencial pode ser visto na Figura 4.23c.

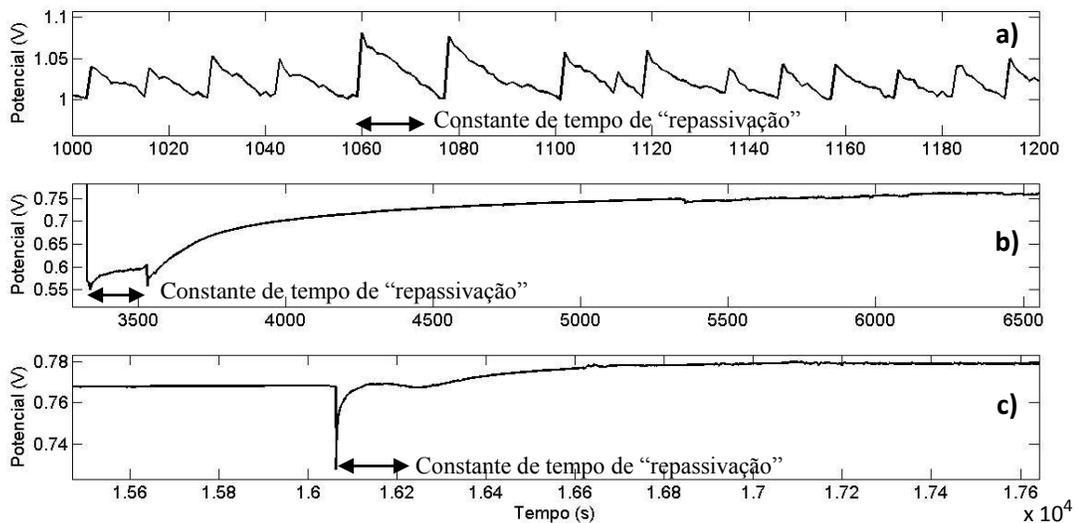


Figura 4.23 Aspecto dos transientes do ruído do potencial na condição H. a) Região-I; b) Região-II; c) Região-III.

4.4.2.2 Análise PSD da condição H.

A Figura 4.24a apresenta o gráfico PSD da condição H, e durante o período que corresponde 0h-1h de ensaio, a curva é semelhante ao encontrado na condição G (Figura 4.21a, 5h-6h). A respectiva curva apresenta uma região com inclinação *roll-off* próxima de 0, na região intermediária, e uma inclinação igual a -2 na região das altas frequências. As frequências de corte obtidas graficamente a partir do PSD foram $f_{c1}= 0,01\text{Hz}$ e $f_{c2}=0,07\text{Hz}$.

Entre 1h-6h nota-se primeiramente a diminuição da amplitude das curvas no PSD, ocorrido em toda a banda de frequência analisada. As curvas no PSD, para o intervalo de tempo 1h-6h, possuem uma inclinação *roll-off* próximo ao valor de -2, na região das altas frequências e, uma inclinação *roll-off* próximo a -1, na região das baixas frequências.

O valor específico de inclinação roll-off igual a -2 é indício de corrosão localizada, segundo fontes na literatura. Considerando que o formato das curvas não se altera ao longo do período de imersão (1h-6h), tem-se que a forma de corrosão permanece essencialmente a mesma ao longo do ensaio, entretanto, com amplitudes diferentes.

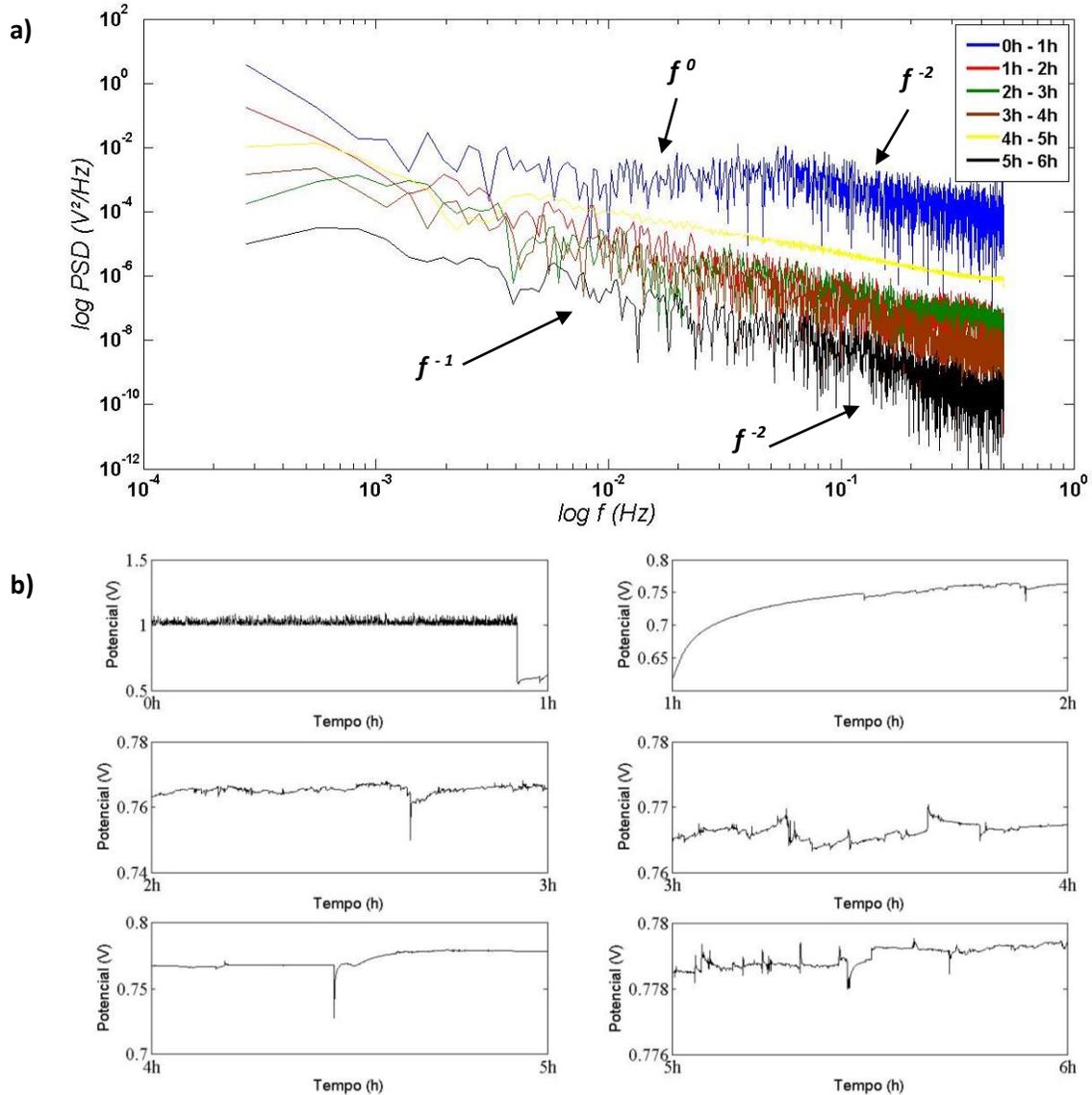


Figura 4.24 Condição H para os períodos de tempo: 0h-1h, 1h-2h, 2h-3h, 3h-4h, 4h-5h, 5h-6h.

Na Figura 4.24b é possível verificar a variação do aspecto dos transientes do ruído do potencial ao longo do ensaio. Pode ser visto que o ruído do potencial entre 4h-5h apresenta um sinal bastante “limpo” com a presença de apenas um decaimento de grande amplitude e

subsequente recuperação exponencial da repassivação do sítio de corrosão localizada. O que resultou em uma curva (linha amarela na Figura 4.24a), no PSD com pouca dispersão.

Os resultados eletroquímicos da condição H revelam que a progressão da corrosão na interface revestimento/metal é afetada fortemente pela presença prévia de fase líquida, e em específico, ao sistema proposto de lavagem do substrato com: água do mar sintética, água deionizada e EG. A corrosão avançou na região interfacial de forma mais agressiva se comparado com a condição G, no entanto, verificou-se a sua diminuição ao longo do período de ensaio.

No desenvolvimento do Riserbot projeta-se que a resina poderá permear através das camadas metálicas do riser flexível, acomodando-se entre as mesmas e formando uma proteção contra o contato com o eletrólito. No entanto, estes resultados revelam que a presença da água deionizada e etilenoglicol empregados no procedimento de reparo do RISERBOT, sob o aspecto eletroquímico, alteram de forma relativamente negativa as características de proteção do metal oferecida pela resina epóxi, se comparado com a condição G.

4.4.3 Condição I

4.4.3.1 Análise no domínio do tempo

A Figura 4.19 apresenta o sinal obtido na condição I, pode ser visto que os valores em módulo do RE do potencial revelam um comportamento próximo ao encontrado na condição G. No entanto, o aspecto da curva possui diferenças na interpretação da forma de corrosão. O comportamento da amostra pode ser entendido em três regiões:

- I.** A amostra inicia com um potencial de corrosão igual a $-0,200V(ECS)$, que corresponde a região de pseudopassividade nos diagramas E-pH de Pourbaix. O transiente possui uma característica diferente quando comparado com as condições G e H por apresentar picos com amplitude de potencial bastante pronunciado, Figura 4.25a.
- II.** No período de tempo próximo a 3250 segundos, há um salto no valor do potencial e o aspecto do transiente do ruído inicia uma modificação, Figura 4.25b.

III. O ruído potencial modifica a sua característica, visto em detalhe na Figura 4.25c. O RE é representado por um transiente com frequência alta de oscilações, mas de baixa amplitude e muito regular. A condição I manteve esta característica até o final do ensaio.

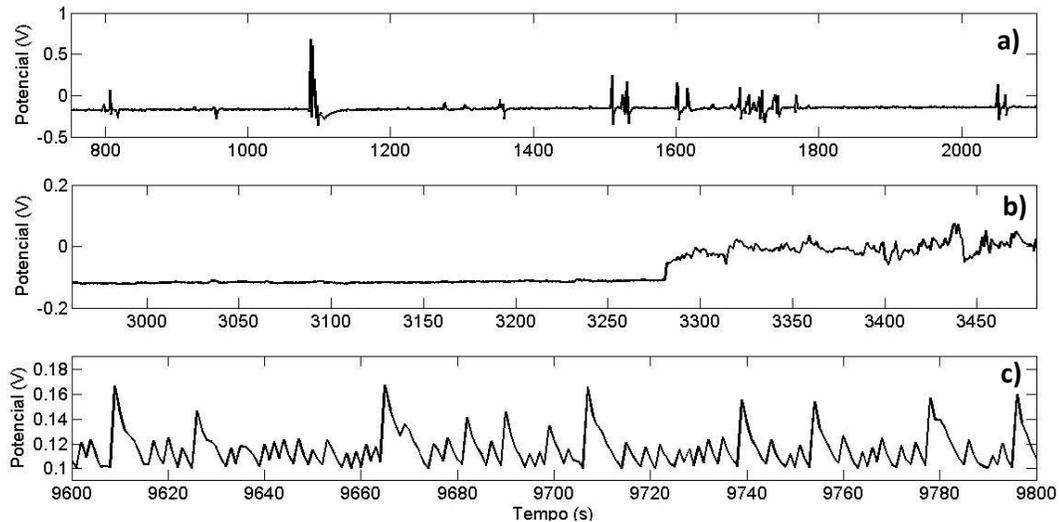


Figura 4.25 Aspecto do RE do potencial na condição I a) Região-I; b) Região-II; c) Região-III.

4.4.3.2 Análise PSD da condição I.

A análise para a condição I, Figuras 4.26 e 4.27, resultou em seis curvas empilhadas com aspecto muito similar. As curvas mantêm em praticamente em toda a banda de frequência uma inclinação *roll-off* próxima a 0, com exceção da região das altas frequências, que apresentam uma inclinação *roll-off* próxima a -1.

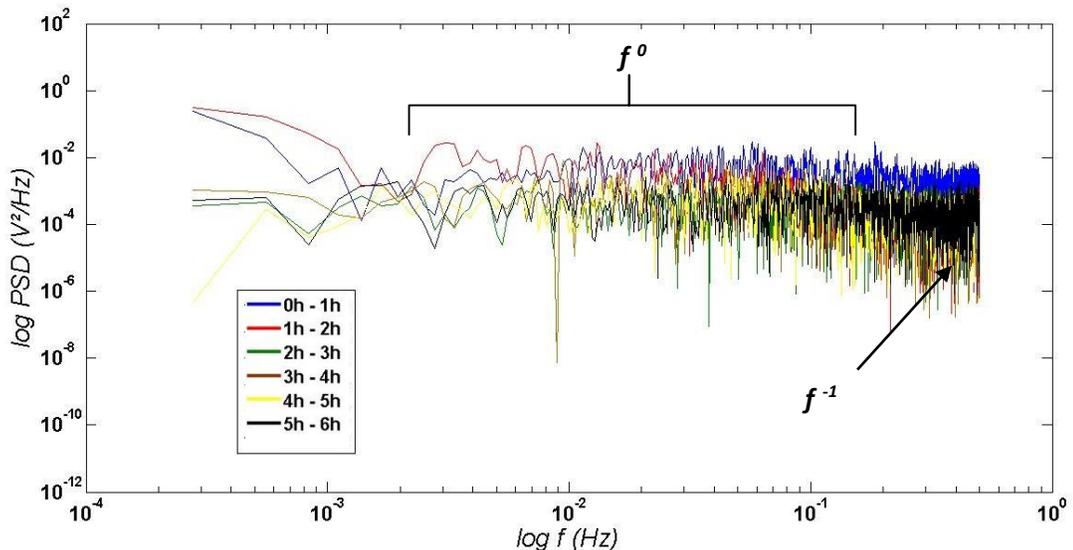


Figura 4.26 PSD na condição I para os períodos de tempo: 0h-1h, 1h-2h, 2h-3h, 3h-4h, 4h-5h, 5h-6h.

Estes valores indicam que o metal está sob corrosão uniforme, ou então, na condição de pseudopassivação. A análise através de PSD sugere que não há uma alteração ou diminuição da intensidade da forma de corrosão atuante.

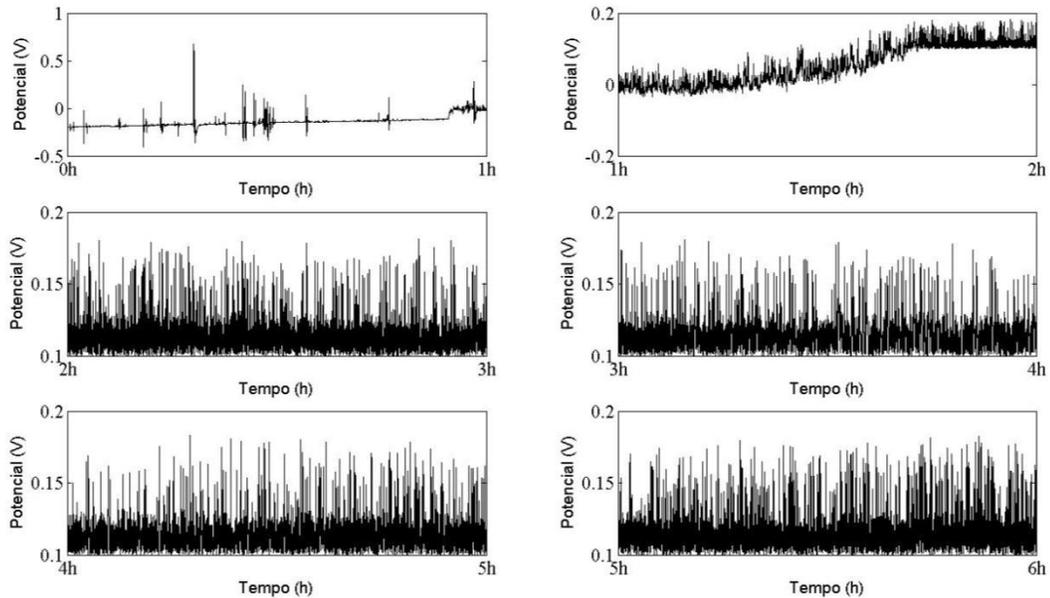


Figura 4.27 Condição I para os períodos de tempo: 0h-1h, 1h-2h, 2h-3h, 3h-4h, 4h-5h, 5h-6h.

As curvas do PSD da condição I apresentam-se muito semelhantes, em termos de amplitude e inclinação roll-off, quando comparados com as curvas da condição A (5h-6h) e da condição B(0h-1h). O que sugere que durante estes períodos a corrosão foi governada pelos mesmos fenômenos pseudopassivação nas três condições, conforme apresentado na Figura 4.28.

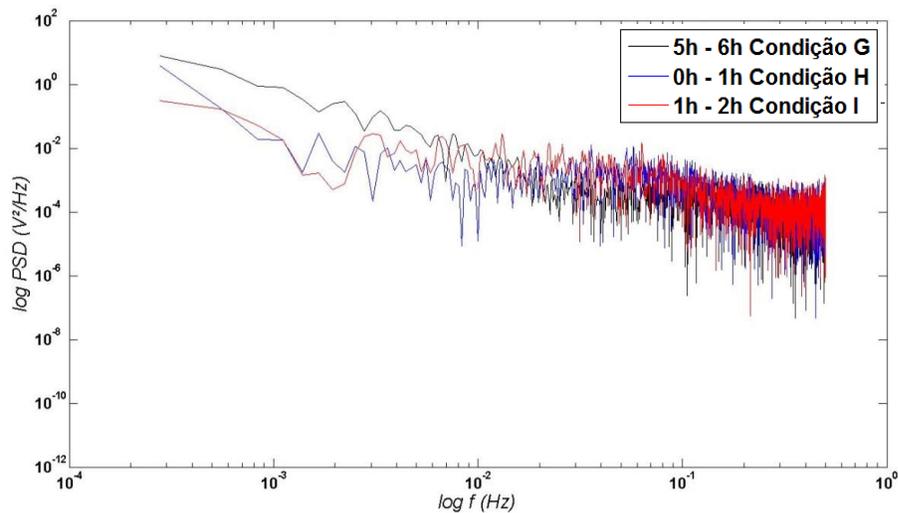


Figura 4.28 PSD na condição G, H e I: períodos nos quais a corrosão apresentou o mesmo comportamento.

Analisando os resultados eletroquímicos das condições ensaiadas G, H e I, observaram-se modificações importantes, a análise por RE foi capaz de identificar modificações de comportamento eletroquímico. A presença de EG sobre a superfície do aço demonstrou-se menos prejudicial em relação a presença de água do mar sintética, observando a amplitude das curvas PSD. Todavia que, o ganho nas características de adesão são relativas, pois o RE do potencial estabelece informações sobre as formas de corrosão atuantes. Analisar a cinética de corrosão através de uma medida indireta pode originar erros de interpretação.

4.5 Ensaios do RE do potencial em misturas AE

Avaliando o efeito de misturas de água deionizada/etilenoglicol (AE), sobre a corrosão de arames de armadura de riser, realizaram-se ensaios de medição de RE do potencial. A análise do sinal foi efetuada no domínio do tempo e da frequência.

4.5.1 Análise Temporal do ruído do potencial nas misturas AE

O comportamento das medições de RE do potencial, após o tratamento de retirada da tendência linear do sinal, é observado na Figura 4.29. Tem-se que os valores encontram-se entre uma faixa de amplitude entre 0,01V e -0,01V.

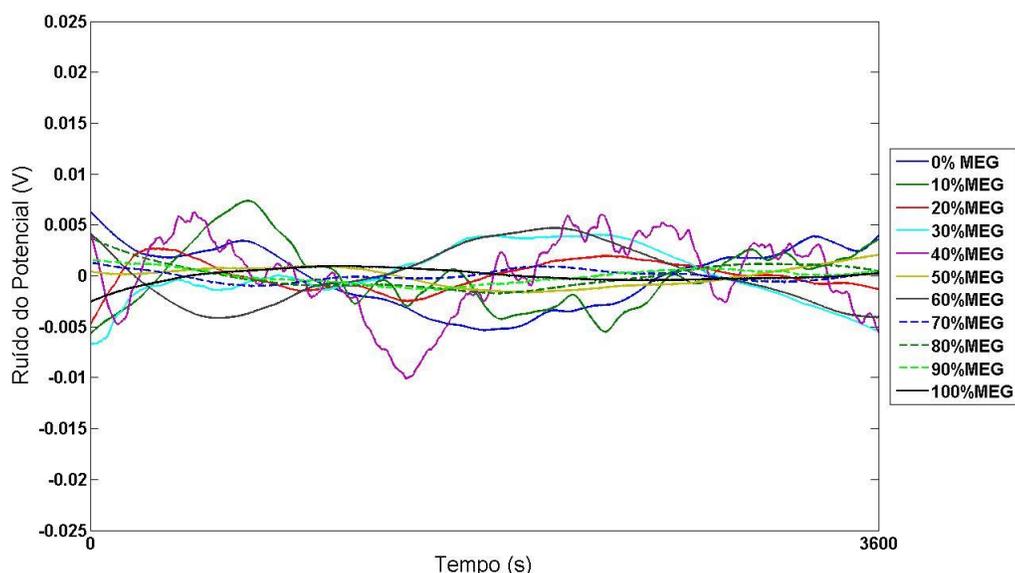


Figura 4.29 Medições de ruído do potencial para as misturas 0 a 100% EG.

O aspecto do ruído do potencial entre as misturas, 0% e 100%EG exibe um transiente com pouca frequência de oscilações, apresentando uma curva bastante “suave”. Em contraste com ruído do potencial da mistura 40%EG que apresenta um ruído do potencial com aspecto de oscilações bastante perceptível

4.5.2 Análise estatística AE

Realizou-se análise estatística por métodos mais “tradicionais” através de cálculo do desvio padrão e do RMS, vistos na Figura 4.30. O valor do desvio padrão para altas concentrações de EG (70% a 100%), se manteve em valores baixos, sendo que a proporção de 30% revelou o maior valor de desvio padrão. O cálculo de RMS resultou em outra tendência dos sistemas, apresentado valor máximo em 0%EG, e diminuindo relativamente com o aumento de EG.

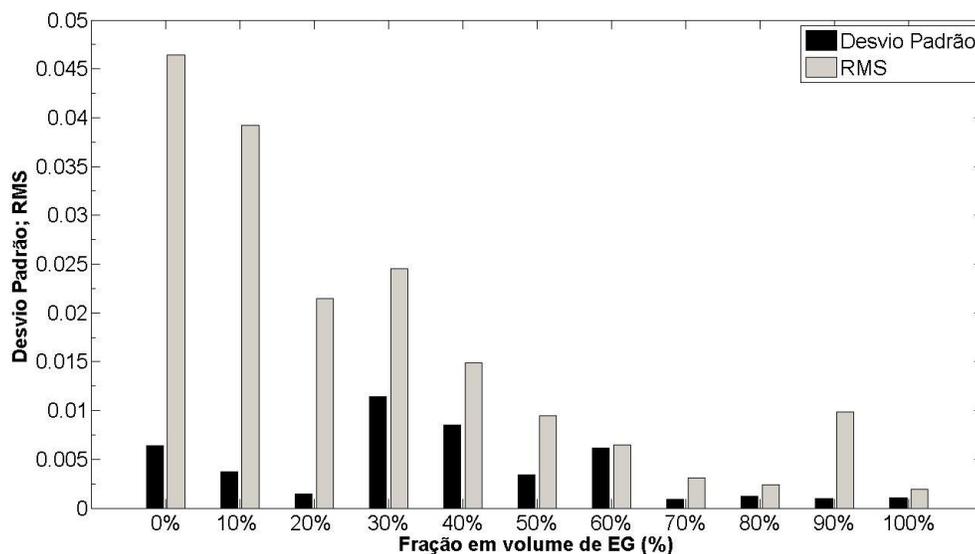


Figura 4.30 Desvio padrão e RMS das misturas 0 a 100% EG, nos sistemas AE.

4.5.3 Análise por DSP das misturas AE

A Figura 4.31 apresenta a interpretação do ruído do potencial, no domínio da frequência, através do gráfico DSP. Verifica-se em uma primeira análise que as curvas apresentam-se

sobrepostas na região de altas e baixas frequências, e deste modo, o parâmetro amplitude não foi considerado como eficiente para a análise dos processos de corrosão nas misturas AE.

Analisando o aspecto das curvas, é possível verificar que são compostas por duas regiões características: a presença de um patamar (ruído branco) em altas frequências; e uma região com um decaimento roll-off próximo a -5, em baixas frequências. As mudanças entre as misturas são perceptíveis na frequência de corte f_c entre estas duas regiões citadas.

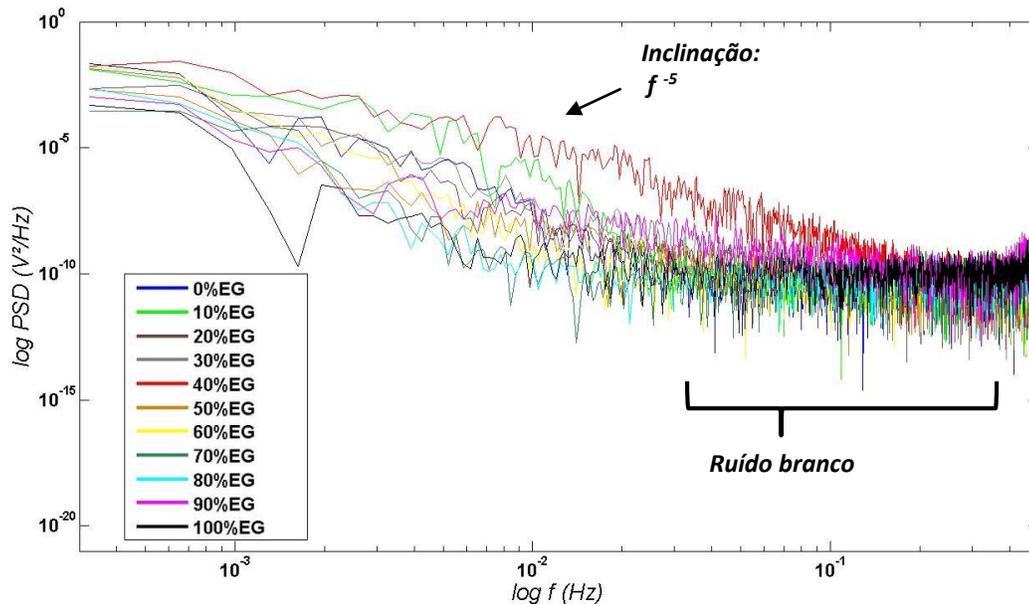


Figura 4.31 DSP das misturas AE: 0%EG, 10%EG, 20%EG, 30%EG, 40%EG, 50%EG, 60%EG, 70%EG, 80%EG, 90%EG e 100%EG.

A mistura 40%EG apresenta uma frequência de corte mais alta que as demais misturas, e desta forma, o patamar de ruído branco é menor. Segundo Bertocci e Yang-xiang (1984 apud CHENG et al. 2000), a frequência de corte está associada a constante de tempo do processo corrosivo localizado. O aumento da frequência de corte para valores mais altos, é um indício para o aumento da agressividade da corrosão localizada.

Comparando as misturas entre as proporções 0%-40%EG, Figura 4.32, pode-se analisar o efeito da mudança da frequência de corte, de aproximadamente 0,03Hz (0%EG) para 0,2Hz (40%EG). Observa-se que a inclinação *roll-off* permanece com o mesmo valor para ambas as misturas, igual a -5.

Comparando os resultados do PSD do potencial com os trabalho de Faidi et al (1987), podemos encontrar similaridades importantes. Faidi analisou a corrosão do aço em misturas contendo água deionizada e etilenoglicol-monoetil-éter. Em sua análise concluiu que a condutividade elétrica aumenta até a proporção de 35% de etilenoglicol-monoetil-éter, devido a formação de espécies iônicas, e depois passa a diminuir com o aumento da proporção de etilenoglicol-monoetil-éter na mistura.

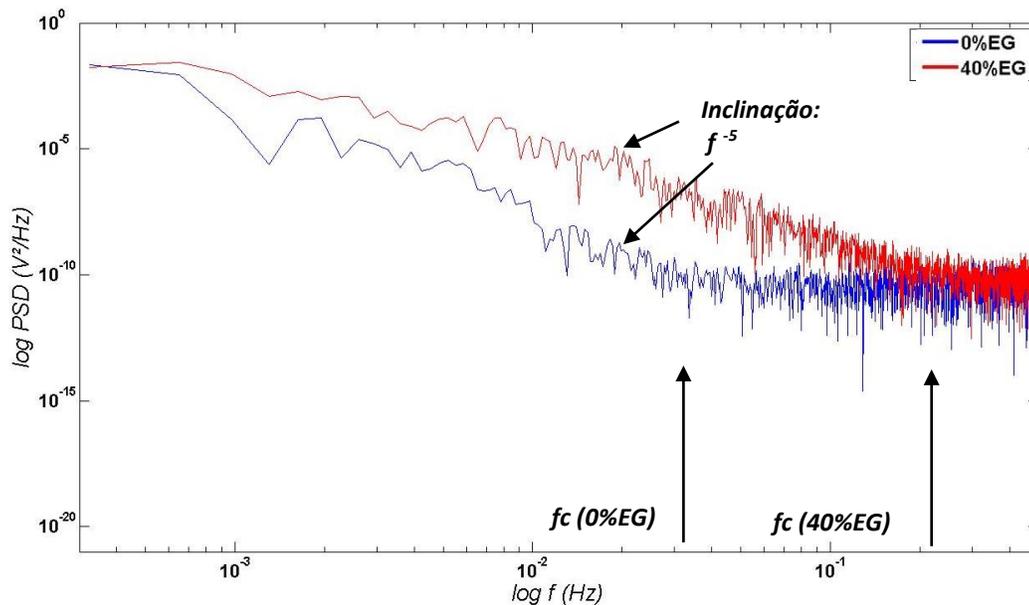


Figura 4.32 PSD das misturas AE, 0% e 40%EG. Evidenciando o aumento da frequência de corte.

A condutividade elétrica das misturas aumenta em determinada fração, devido a acidificação ocorrida pela interação entre a água e o etilenoglicol, segundo Kalidas e Palit (1961 apud VIANNA; ALBUQUERQUE, 1982).

Esse efeito pode ser mais bem observado na Figura 4.33, que apresenta a variação da frequência de corte das misturas 0%-100%EG. Entre 0%-40%EG há aumento da frequência de corte com o aumento do conteúdo de EG, devido ao aumento da condutividade elétrica e da acidez da solução.

E entre 50%-100%EG a frequência de corte diminui para frequências mais baixas, pois, a condutividade elétrica e a acidez passam a diminuir. Em adição, observa-se na Figura 4.33 que a mistura 90%EG não apresentou uma região com ruído branco, este fato pode ser explicada

devido a formação de corrosão localizada. A ocorrência de corrosão localizada no aço foi relatada por Faidi et al (1987).

Pode ser concluído que, considerando a corrosividade das misturas de etilenoglicol e água deionizada, devem ser evitadas as proporções com valores abaixo de, ao menos 50% de etilenoglicol. A utilização de EG como fluido de controle de corrosão, através do RISERBOT, apresenta determinada restrição de utilização, pois torna necessário garantir que a concentração das misturas em contato com os arames de tração não alcance valores abaixo de 50% de EG.

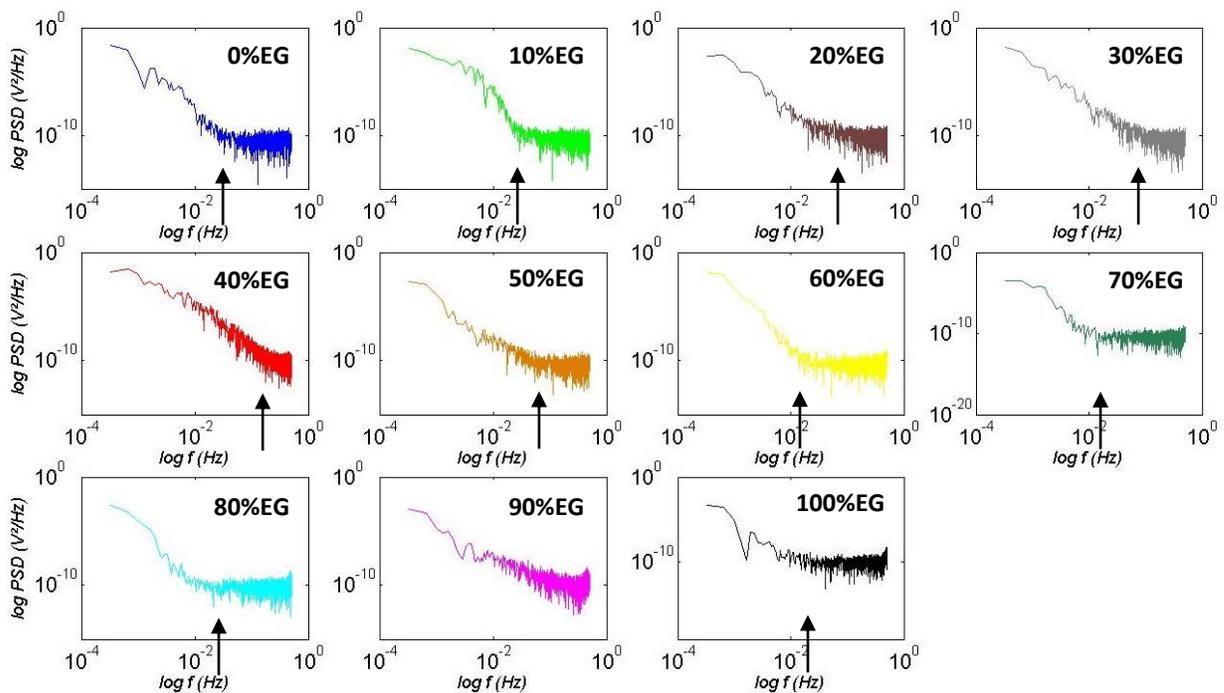


Figura 4.33 Misturas AE, mostrando o efeito do teor de EG na frequência de corte (representado por setas).

4.6 Ensaio do RE do potencial e da corrente – Misturas SE

Estes ensaios foram realizados visando obter informações sobre os processos de corrosão de arames de riser submetidos a misturas contendo água do mar sintética e etilenoglicol (SE). Foram analisados o ruído da corrente e do potencial simultaneamente através dos equipamentos de medição.

4.6.1 Análise no domínio do tempo das - Misturas SE

Os resultados das medições do ruído do potencial (adquirido a 6Hz), podem ser visualizados na Figura 4.34, revelando que as características de amplitude e frequência das oscilações são superiores ao encontrado nos sistemas AE (Figura 4.32).

O sinal do ruído foi tratado através da remoção da tendência linear através do software MATLAB, para posteriormente ser analisado no domínio da frequência. A amplitude do sinal se encontra entre 0,02V a -0,02V.

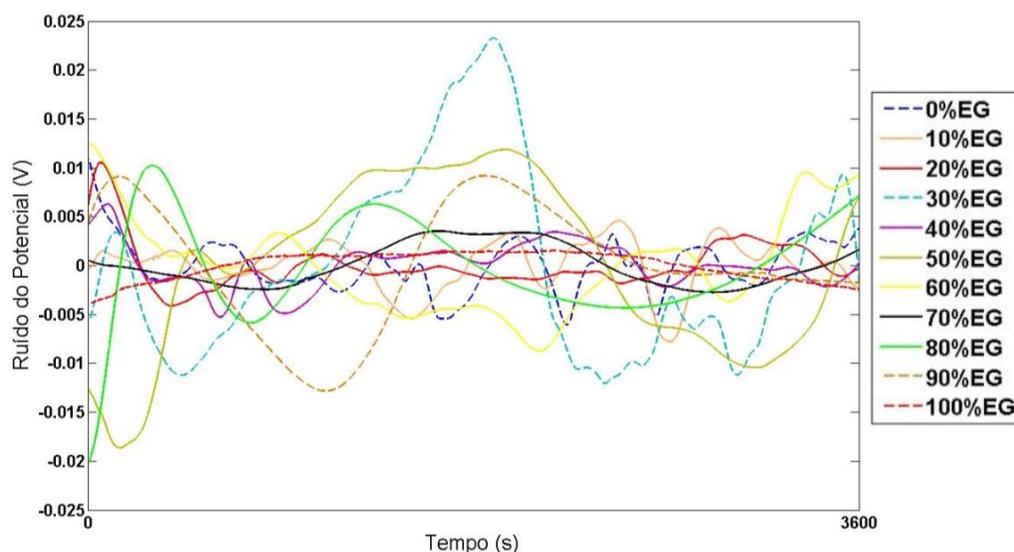


Figura 4.34 Ruído do potencial das misturas SE, ao longo de 1 hora de imersão, aquisição a 6Hz.

Em parte, existe uma similaridade no aspecto do ruído do potencial em todas as misturas AE, não sendo possível prever comportamentos específicos. Existe apenas uma exceção, da qual o ruído da mistura 100%EG que exibe uma curva muito suave e com pequena amplitude.

A Figura 4.35 apresenta o ruído da corrente das misturas 0%-100%EG (adquirido a 4Hz), com transientes aparentemente sem aspecto definido, na ordem de 10^{-8} A. Destaca-se o ruído da corrente de 100%EG, que apresenta uma amplitude muito inferior se comparado com as outras misturas, e da curva 80%EG, que revelou grande variação de amplitude ao longo do ensaio.

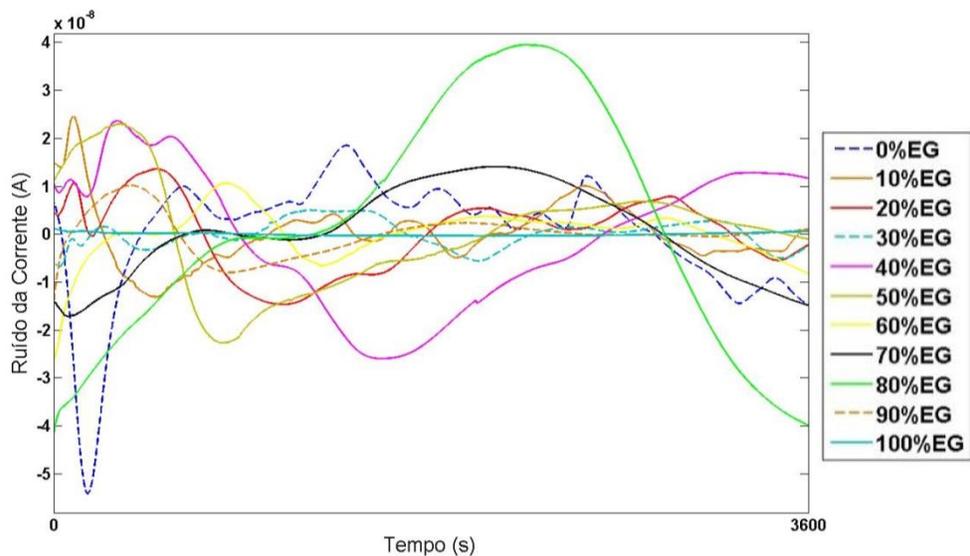


Figura 4.35 Ruído da corrente das misturas SE, ao longo de 1 hora de imersão, aquisição a 4Hz.

A grande diferença encontrada nas medições das misturas SE, entretanto, deve-se ao sensoriamento de corrosão localizada em metade das amostras ensaiadas na solução 20%MEG. O ruído do potencial e da corrente para esta concentração, são observados nas Figuras 4.36 e 4.37 respectivamente.

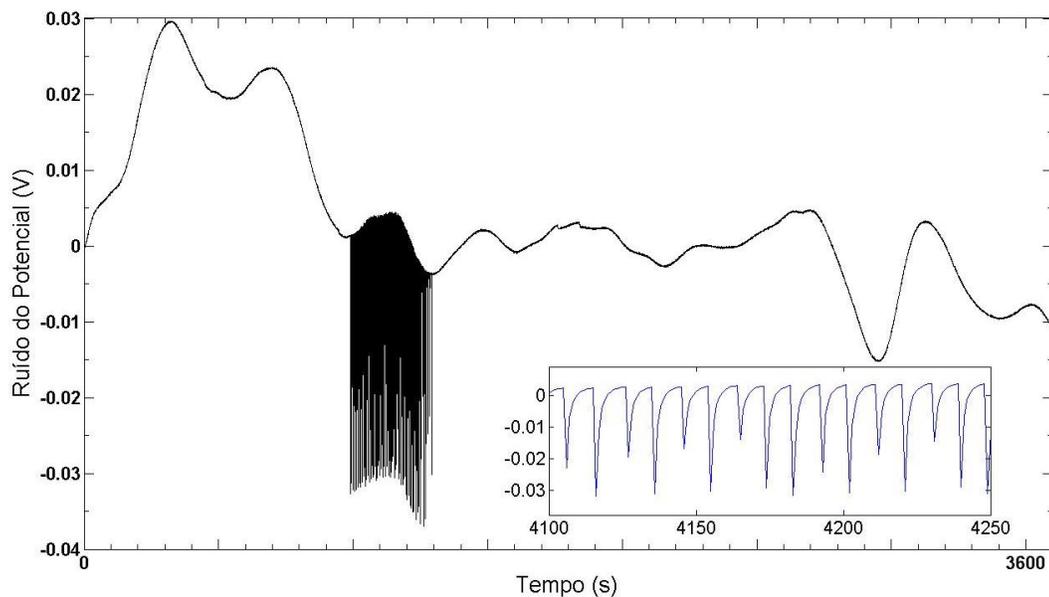


Figura 4.36 Ruído do potencial para a mistura SE, contendo 20%EG, adquirido a 4hz.

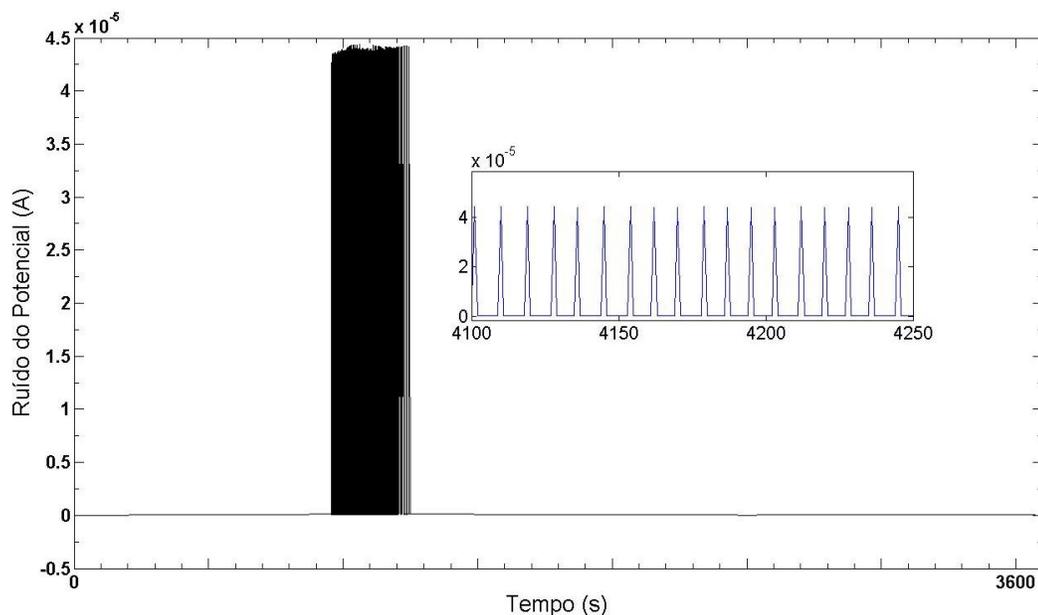


Figura 4.37 Ruído da corrente para a mistura SE, contendo 20% EG, adquirido a 4hz.

Analisando o ruído do potencial da mistura 20%EG (Figura 4.36), a curva contém momentos de súbita queda seguido de recuperação exponencial, caracterizando os fenômenos de iniciação, propagação e repassivação de corrosão localizada. Acompanhando o efeito observado no ruído do potencial, o ruído da corrente também sofre mudança no seu comportamento, apresentando picos de grande amplitude durante o surgimento de corrosão localizada, conforme apresentado na Figura 4.37.

O ensaio na mistura 20%EG foram repetidos 6 vezes para a comprovação dos resultados, sendo que, em apenas metade das oportunidades foi detectada corrosão localizada no RE adquirido. Não devem ser descartadas falhas na instrumentação ou contaminação durante o ensaio de corrosão. O RE observado nas Figuras 4.36 e 4.37 apresentam aspecto muito regular em termos de amplitude e frequência, o que pode levar a creer que o corresponde transiente possa ter sido ocasionado por formação de corrosão por fresta, no local entre a amostra e a resina fenólica de embutimento.

Entretanto, sempre que detectada a corrosão localizada através das medições de RE a superfície da amostra apresentou um aspecto superficial com diferenças marcantes. Na Figura 4.38, pode ser visualizado por microscopia ótica (MO), a forma de ataque sobre a superfície metálica que originou o RE de corrosão localizada. Através da micrografia observa-se que a

corrosão degradou a superfície do material de forma a apresentar-se com uma coloração de tons de azul nas imagens.

Este fenômeno está presente em regiões bem definidas sobre a superfície do aço, como também na região da borda da amostra metálica em contato com a baquelite, Figura 4.39. As regiões claras nas imagens revelaram áreas com pouca degradação.



Figura 4.38 Superfície das amostras corroídas em 20%MEG, em magnificação de 50x.

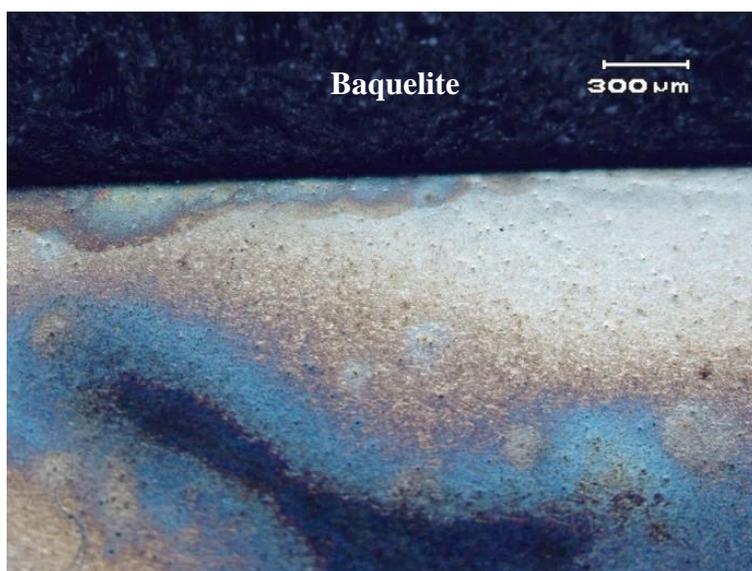


Figura 4.39 Superfície da amostras corroída em 20%MEG, na região da borda com a baquelite, em magnificação de 50x.

Observando mais atentamente a superfície da amostra tem-se a diferenciação de duas regiões características, uma região azul e outra região ao redor de coloração castanho, Figura

4.40. Os pontos escuros nas imagens são produtos de corrosão que se formaram sobre a superfície da amostra.

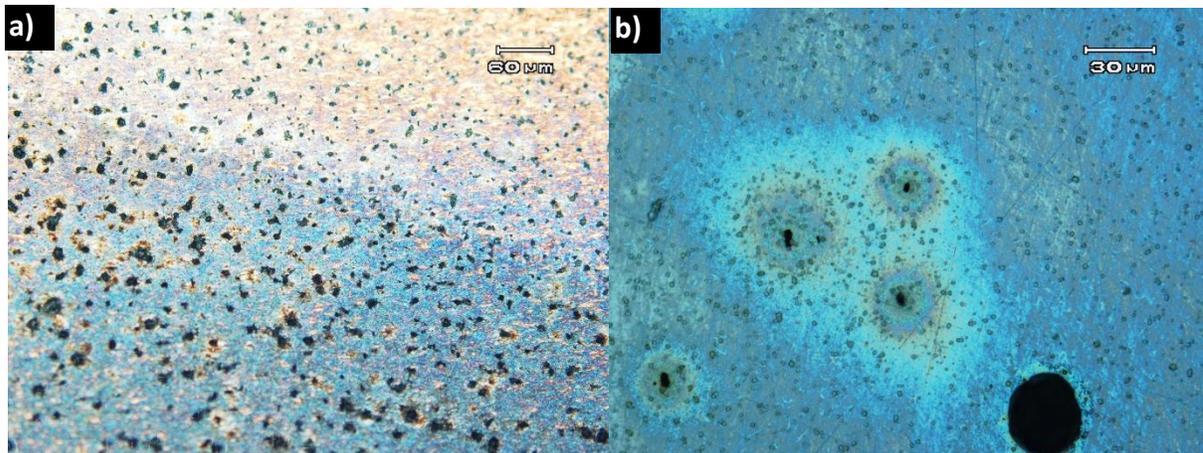


Figura 4.40 Análise microscópica da superfície do aço após o ensaio com 20% de EG (a)200x e (b) 500x

Apesar da falta de repetibilidade do ensaio eletroquímico, a explicação da detecção de corrosão localizada pode ter sido proporcionada pela interação entre o etilenoglicol e a água do mar. Segundo Guilmo et al (2002), misturas contendo 20%v/v de polietilenoglicol (PEG400) e 80%v/v de água apresentam características corrosivas como: pH baixo e alta condutividade. E de forma similar os autores do referido trabalho verificaram o desenvolvimento de corrosão localizada em 20%(PEG400), utilizando técnica de polarização em seu estudo.

Um fator importante a ser percebido é que a técnica de RE consiste apenas na medição de flutuações, e no caso específico desta pesquisa, de não utilizar emprego de nenhum controle de corrente ou tensão, está susceptível a apenas colher informações dentro do tempo de aquisição.

Analisando a superfície do aço através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e MO, observa-se na Figura 4.41 que a região com aspecto “azul” resultante da corrosão apresentou elevada concentração de inclusões. As imagens obtidas por MEV, Figura 4.41b e 4.41c, permitem observar a degradação ao redor das inclusões com uma morfologia em forma de veios ou sulcos. Provavelmente o aspecto “azul” visto por MO seja o resultado da interação da luz do microscópio com estas regiões em diferentes distâncias focais.

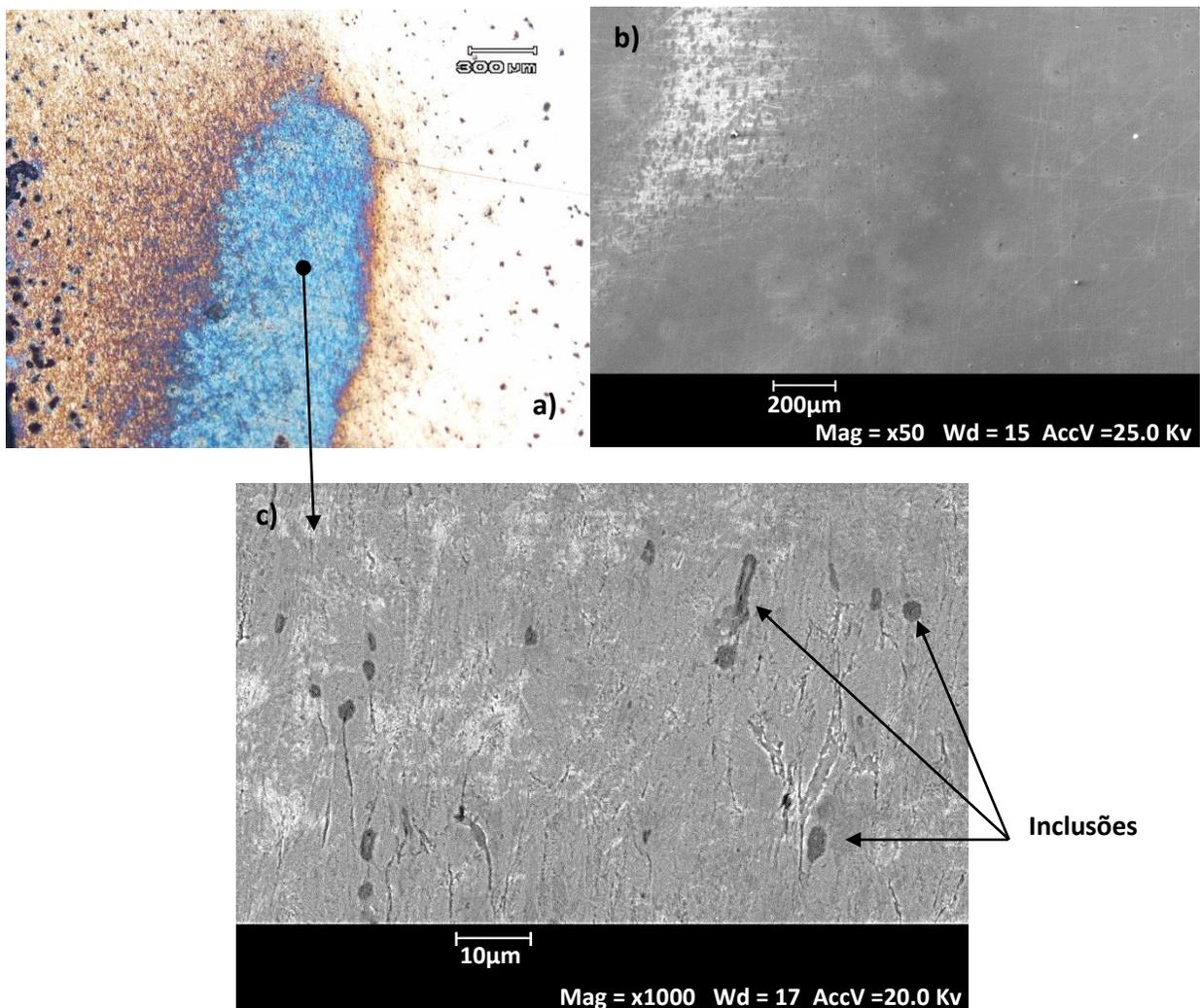


Figura 4.41 (a) Amostra 20%EG apresentando uma região “azul” severamente atacada (MO, 50x); (b) MEV da mesma região se diferencia por possuir um aspecto branco da área deteriorada. 50X (c) Amostra 20%EG em 1000x, apresentando inclusões (regiões escuras de formato circular), e sulcos na superfície formando uma espécie de veios.

A corrosão por pites em aços carbono são iniciadas ao redor de inclusões de MnS, degradando a área diretamente em torno da inclusão. A presença de cloretos na solução não está diretamente envolvida nas reações de redox, entretanto, catalisam a iniciação de pites. Em ambientes altamente ácidos pode se produzir localmente dentro dos pites a reação $\text{MnS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{Mn}^{2+}$. Esta reação irá acelerar o processo de corrosão. (AVCI et al. 2013)

Este resultado revela que a adição de etilenoglicol no sistema de reparo RISERBOT, em específico na proporção de 20%EG, possui efeito deletério sobre a integridade dos arames da armadura de tração de risers flexíveis. Devido a agravar a corrosividade do meio da água do mar.

4.6.2 – Análise PSD do ruído do potencial – Misturas SE

A Figura 4.42 apresenta o gráfico PSD do ruído do potencial da mistura SE 20%EG, que demonstrou características de corrosão localizada (Figura 4.36). O gráfico PSD revela um pico em uma frequência específica, e sendo assim, pode-se caracterizar que houve corrosão localizada na interface do metal com a baquelite, segundo a interpretação de Haldky e Dawson (1981) para o surgimento de corrosão por fresta. A ocorrência do evento pode ter sido o resultado de uma maior agressividade em termos de condutividade elétrica e pH, para a mistura 20%EG.

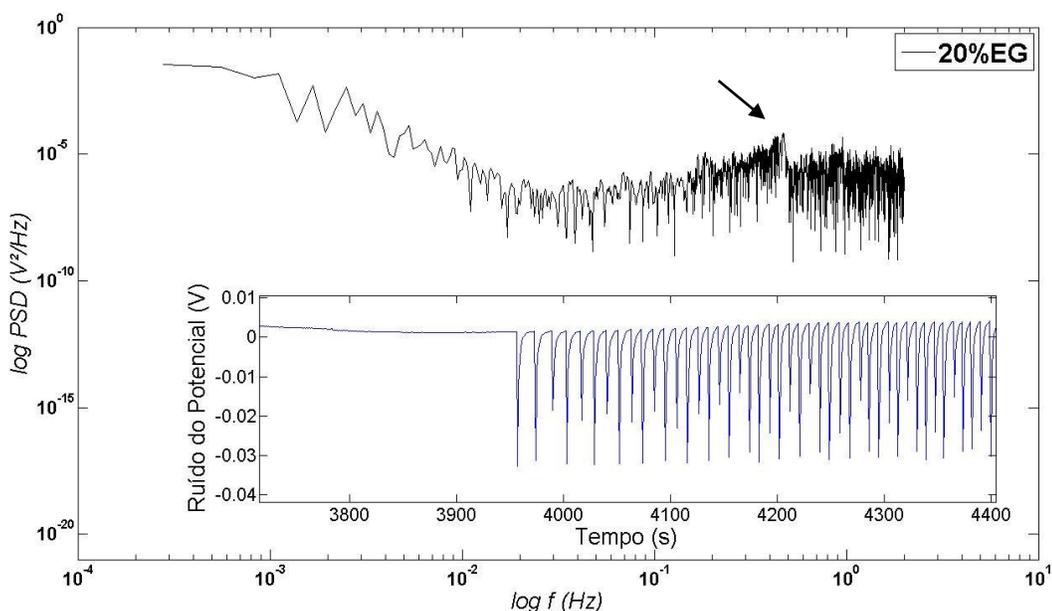


Figura 4.42 PSD da mistura 20% EG resultante de ataque localizado, a seta sinaliza o pico de amplitude em uma frequência específica, taxa de aquisição de 4Hz.

O RE das amostras 20%EG que apresentaram transientes de corrosão localizada por fresta não foram utilizadas na comparação com as outras misturas, pois foram consideradas resultantes do efeito da falha de instrumentação.

Verificando o efeito do aumento do teor de EG nas misturas SE, através dos gráficos PSD do ruído do potencial, observou-se um comportamento diferente do encontrado nas misturas AE. Com a adição de até 60%EG nas misturas, Figura 4.43, as curvas permanecem aparentemente com mesmo aspecto. Observa-se a presença de duas inclinações: em baixas frequências há uma inclinação *roll-off* próximo a -5; em altas frequências há uma inclinação próxima a -2. A

frequência de corte se encontra em aproximadamente 0.02Hz, e não se verifica a ocorrência de um patamar de ruído branco diferindo das misturas AE. Os valores de inclinação indicam que corrosão localizada está sendo promovida na superfície do aço, devido ao ataque inicial em regiões preferenciais como contornos de grão, segundo Rios et al (2041).

A partir dos resultados notou-se que com a adição de até 60%EG nas misturas não houve uma alteração substancial entre as curvas PSD que permitiu avaliar possíveis modificações dos fenômenos de corrosão.

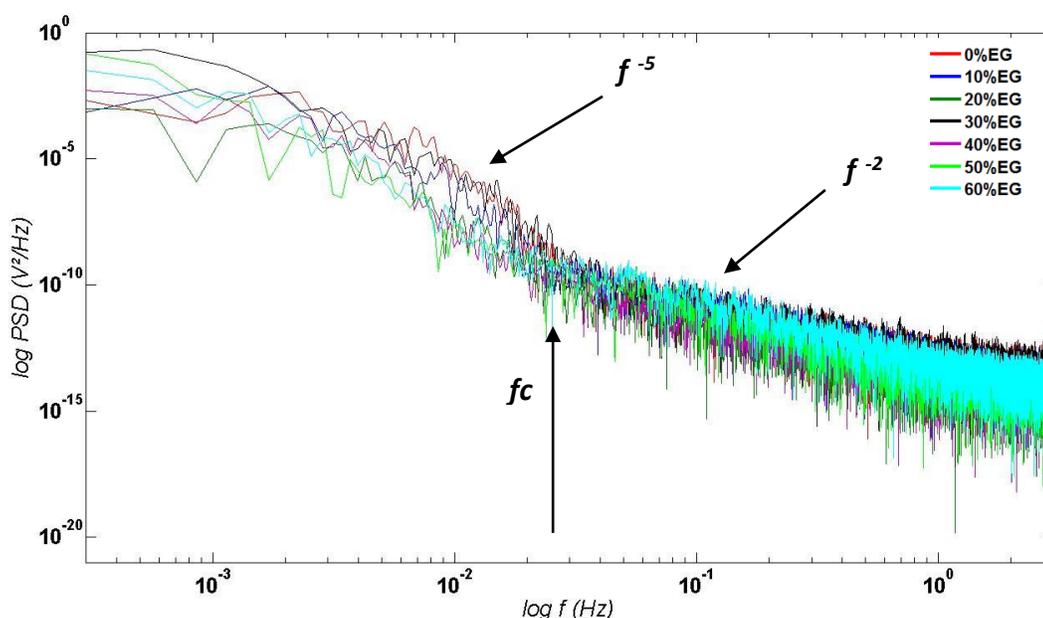


Figura 4.43 PSD das misturas 0% EG a 60%EG, aquisição 6Hz.

O fato da frequência de corte e da inclinação das curvas se manterem praticamente inalteradas, define que os processos que ocorrem na superfície dos eletrodos permanecem os mesmos para todas as misturas.

Apenas a partir do conteúdo de 70%EG a 90%EG nas misturas, observaram-se modificações no PSD, Figura 4.44. O PSD exibe apenas uma inclinação *roll-off* com valor aproximado de -2. Este valor sugere a presença de corrosão localizada de acordo com Cheng et al (2000), Girija et al (2005), Fukuda e Mizuno (1996).

A curva 100%EG foi única proporção que apresentou um patamar de ruído branco, Figura 4.47, apesar de também apresentar uma inclinação igual a -2 na região das baixas frequências.

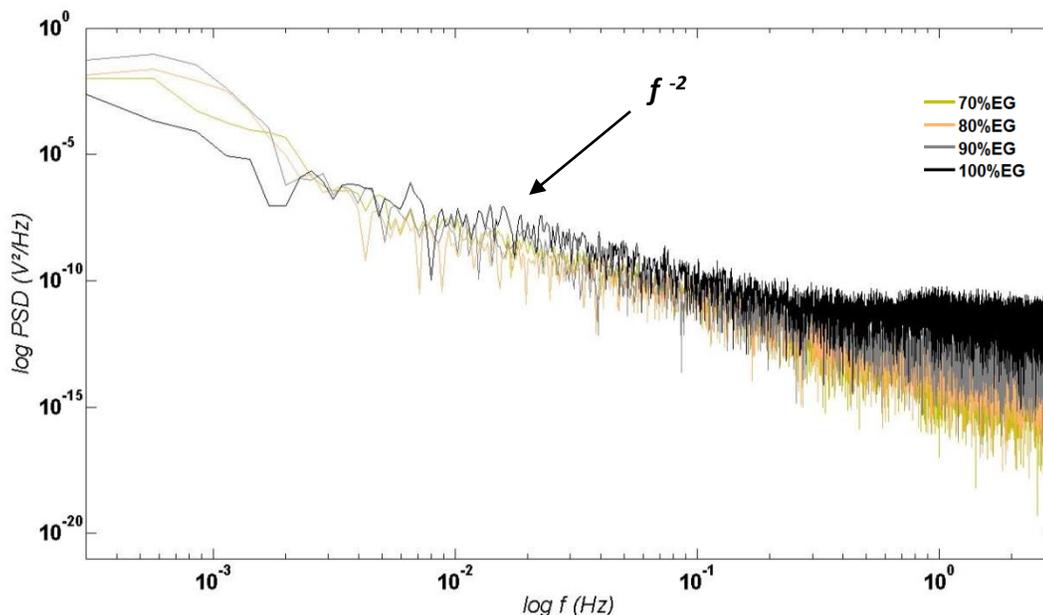


Figura 4.44 PSD das misturas 70% EG, 80% EG e 90% EG e 100%EG, aquisição a 6Hz.

Análise microscópica – Misturas SE

A análise do ruído do potencial é uma fonte de informação capaz de caracterizar os fenômenos ocorridos na superfície dos eletrodos, e em especial corrosão localizada. Por este motivo foi realizada a inspeção das superfícies das amostras de arame de riser, com o intuito de confirmar os resultados obtidos nas análises do ruído do potencial. Na inspeção empregou-se MEV e MO.

Em proporções de 0%EG e 10%EG foi possível identificar o crescimento de produtos de corrosão sobre a superfície do aço com formato de pequenos glóbulos, Figura 4.45. Verificou-se a presença de pequenas regiões distribuídas sobre toda a superfície, indicando a precipitação de algum composto. Por MO estas regiões apresentam-se em uma coloração cinza claro, e por MEV regiões brancas bastante claras, Figura 4.45b (marcado por setas). No entanto, não foi possível diferenciar ataque localizado para estas proporções de mistura através de microscopia.

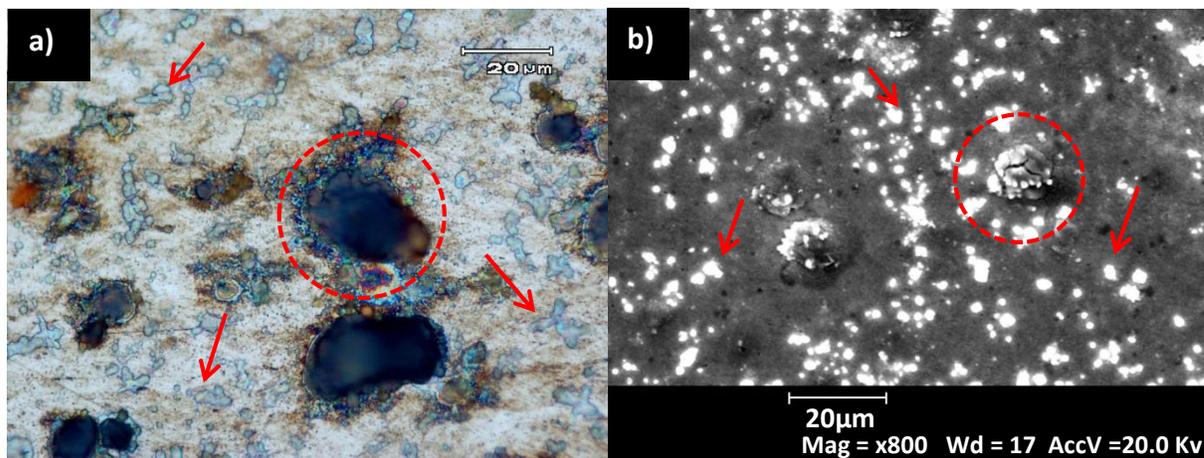


Figura 4.45 (a) Superfície da amostra corroída na mistura 10%EG 1000x (ótico); (b) Produtos de corrosão com formato globular indicado pela marcação circular, e pontos brancos dispersos. MEV (800x)

Na Figura 4.46 é apresentado o espectro da análise química obtida por EDS da amostra submetida a mistura 10%EG, visto na Figura 4.45b. A análise química foi efetuada pontualmente sobre as regiões “claras” marcadas pelas setas, revelando a presença de: ferro, silício, cloro e sódio. Provavelmente são regiões nas quais houve precipitação de cloretos.

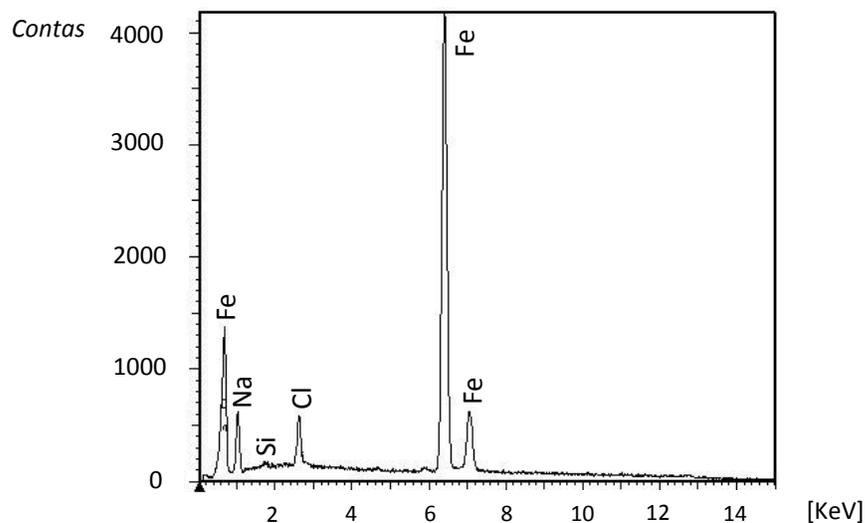


Figura 4.46 EDS pontual sobre a região “clara”, demonstrada por setas na figura 4.45b.

O produto de corrosão de formato globular da mistura 10%EG é algum tipo de óxido de ferro. A Figura 4.47 revela a análise química por EDS realizada pontualmente sobre o produto de corrosão globular, foram encontrados os respectivos elementos: magnésio, sódio, silício e enxofre. Os elementos magnésio e sódio são oriundos da solução de água do mar sintética.

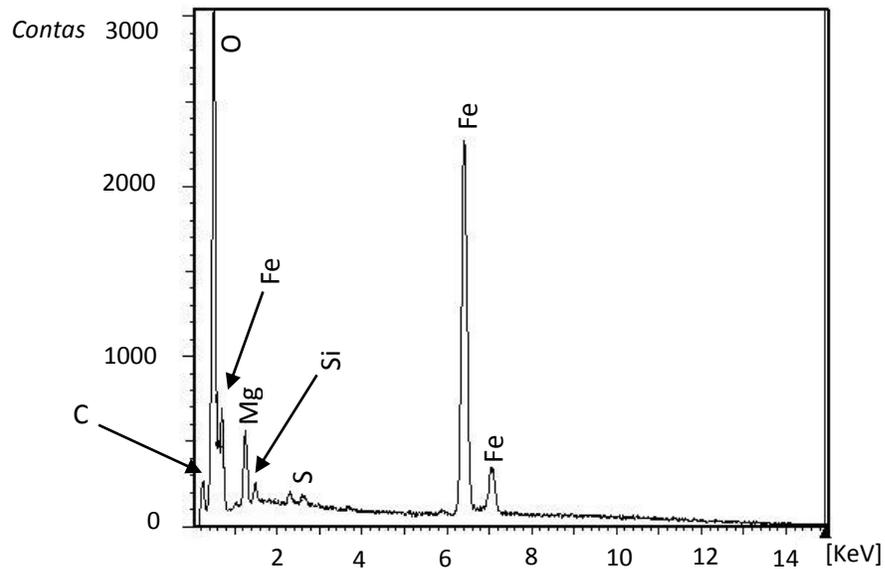


Figura 4.47 EDS pontual sobre o produto de corrosão com formato globular mostrado na figura 4,50b.

Entre o conteúdo de 30%-60%EG, encontrou-se a presença de ataque localizado ao redor de inclusões, que se observam na figura na forma de regiões escuras com formato elíptico, visualizado na Figura 4.48.

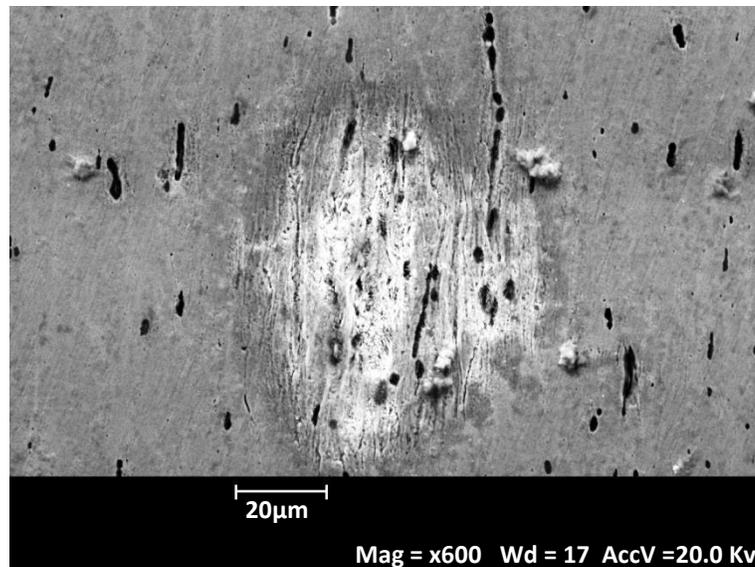


Figura 4.48 Mistura 30%EG com presença de corrosão localizada e, regiões com grande concentração de inclusões (regiões escuras circulares), 600x

As regiões escuras se comprovam como inclusões devido ao resultado da análise química pontual por EDS, que confirma a presença de enxofre e manganês na sua composição química, Figura 4.49. A região mais clara na imagem demonstra a área degradada por processos de corrosão. Entretanto, esta área degradada diferencia-se da encontrada na amostra 20%MEG

(Figura 4.41), por possuir um aspecto bem mais restrito e localizado, e sem a coloração azul observada por MO.

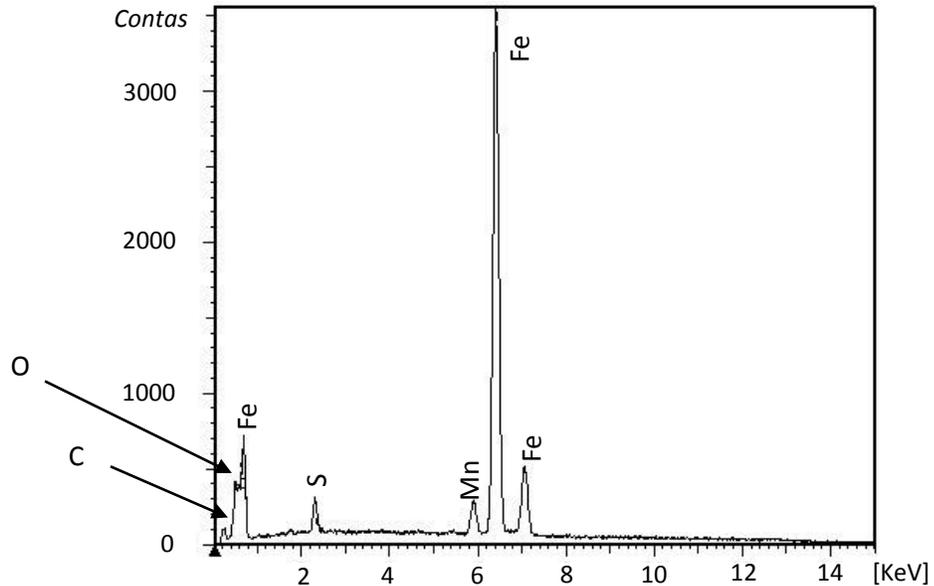


Figura 4.49 EDS pontual sobre uma inclusão, observa-se a presença de manganês e enxofre.

Analisando as proporções com conteúdo entre 70%-100%EG, estas também apresentaram formação de corrosão localizada em regiões preferenciais próximas as inclusões. Entretanto, verificou-se que a presença de produtos de corrosão de formato globular diminui com o aumento do teor de EG nas misturas. A partir do conteúdo de 80%EG nas misturas com água do mar sintética, a presença de produtos de corrosão é comparativamente desprezível.

A Figura 4.50 revela o resultado da mistura contendo 70%EG, nas imagens obtidas por MEV torna-se possível identificar a corrosão ocorrida ao redor de regiões ricas em inclusões.

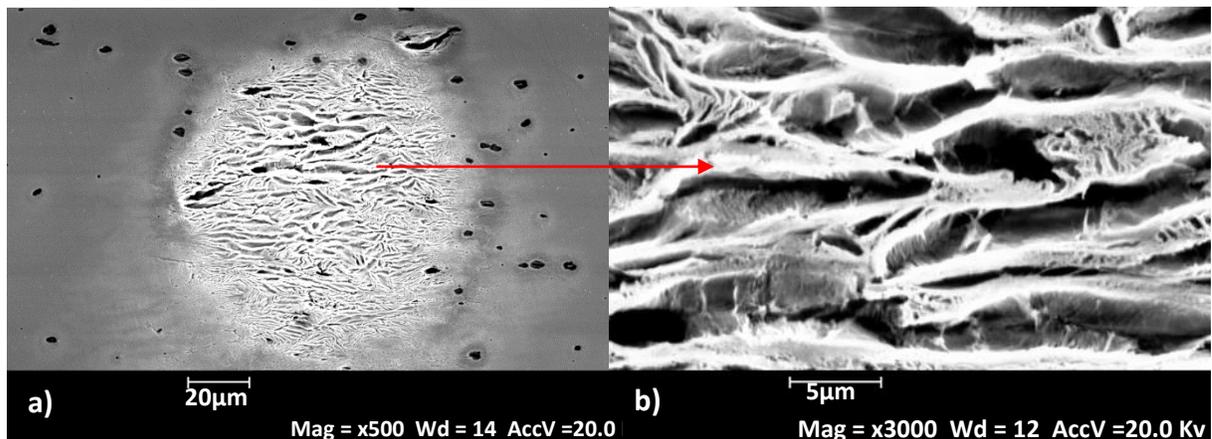


Figura 4.50 Mistura 70%EG apresentando corrosão em torno de inclusões do aço. a) 100x e b) 2000x.

Ressalta-se que se observou uma diminuição acentuada da formação produtos de corrosão sobre a superfície do metal, com o aumento do teor de EG nas misturas.

A análise da corrosão do aço para a mistura 80%EG revelou através de microscopia ótica, Figura 4.51a, que a corrosão se deu por pites. A corrosão localizada possui aspecto pontual em presença de uma região azul em formato de anel ao redor do pite, a coloração pode ser resultado da degradação da superfície ao redor do pite. Não foram observadas inclusões ao redor dos sítios de corrosão localizada, conforme visualizado através de MEV na Figura 4.51b

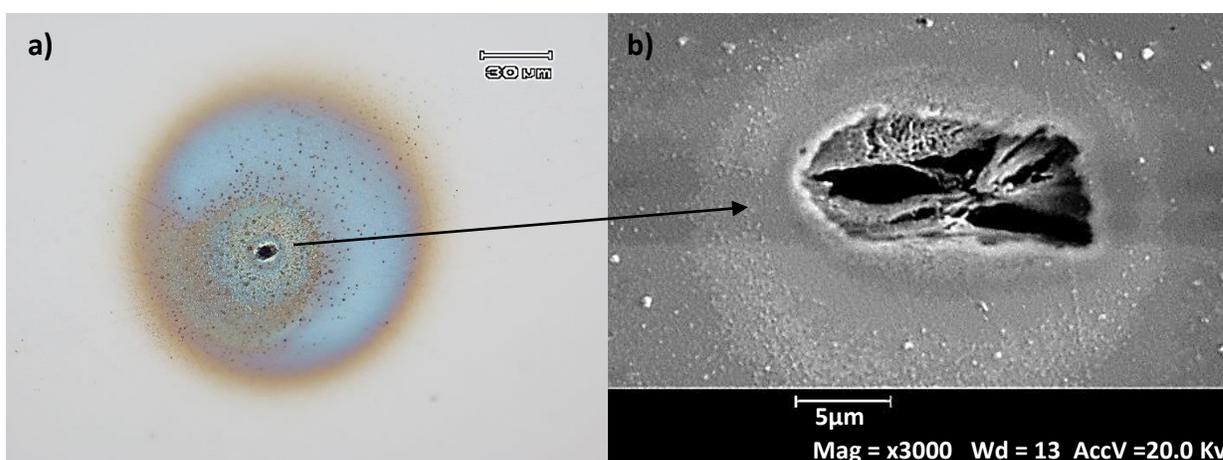


Figura 4.51 Corrosão por pites na mistura 80%EG a)MO em 500x e b) MEV em 3000x

A observação de corrosão localizada em 20%EG e 80%EG possui uma correlação com os resultados do trabalho de Faidi et al (1987), no qual se verificou corrosão por pites em misturas contendo água/etilenoglicol-monoetil-éter. Os autores verificaram corrosão localizada entre os teores entre 5% a 20% e acima de 95% de volume de etilenoglicol-monoetil-éter. No entanto, não foram encontradas fontes na literatura revelando micrografias da morfologia da tipo ataque da corrosão.

Em 90%EG e 100%EG a superfície das amostras apresentam poucos locais com indícios de corrosão, entretanto, sempre observados ao redor de inclusões como pode ser visualizado na Figura 4.52. A Figura 4.53b apresenta a presença de enxofre sobre a inclusão.

Na amostra de aço submetida a corrosão em solução contendo 100%EG, apenas através de microscopia de varredura foi possível localizar locais de corrosão sobre superfície do aço. Não foram encontrados produtos de corrosão na forma de óxidos globulares, Figura 4.52b.

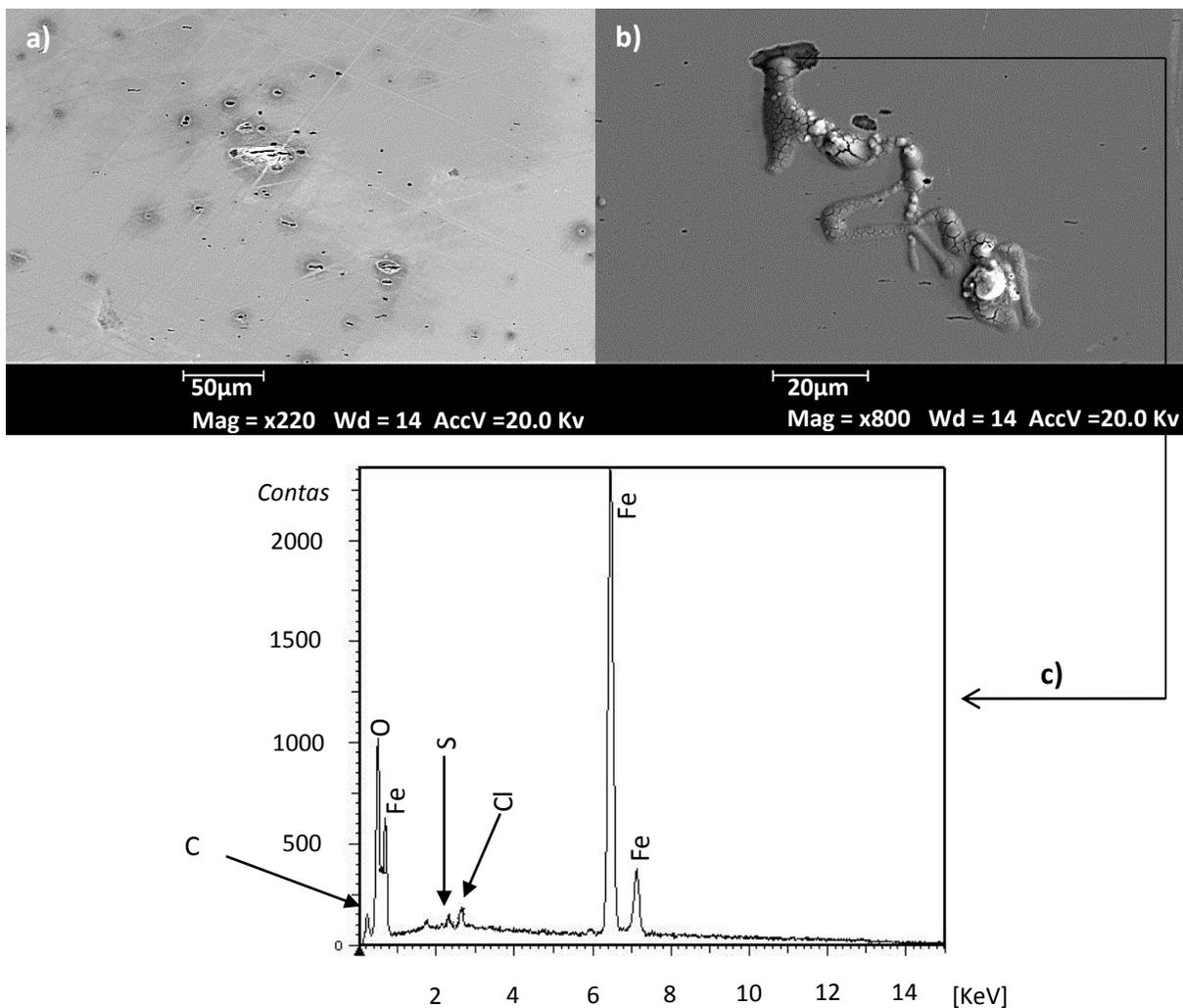


Figura 4.52 a) Mistura 90%EG apresentando ataque em região de presença de inclusões, 270x; (b) Ataque a partir de inclusão com 100%EG, 800x. (c) EDS revelando presença de enxofre e cloro sobre a inclusão.

As imagens revelam que a corrosão localizada (inclinação igual a -2), vista nos PSD das misturas contendo água do mar e etilenoglicol, são resultantes do ataque preferencial em regiões com presença de inclusões.

A mistura contendo 80%EG que apresentou corrosão por pites, não revelou diferenças marcantes na análise do ruído do potencial. O que leva a crer que o tempo de aquisição do ruído (1hora), talvez não tenha sido o suficiente para caracterizar corretamente os fenômenos de corrosão. Pois durante este período de tempo, a corrosão ocorre preferencialmente localizada para todas as amostras.

Analisando os resultados pode-se concluir que a utilização de etilenoglicol, como substância administrada no procedimento do RISERBOT, possui grandes restrições de uso. Em 20% EG e 80%EG verificou-se que, há elevação da agressividade do meio e ataque localizado. Este comportamento possuiria efeito deletério da integridade da armadura de tração do riser. Para o emprego desta substância, logo seria necessário garantir que estas proporções não fossem alcançadas durante a prática de reparo.

4.6.5 Resistência ao ruído – Misturas SE

Para o cálculo da resistência ao ruído (R_n), construiu-se o espectro a partir da relação apresentada nas equações 9, 14, 15, 16 e 17. A Figura 4.53 apresenta o PSD do R_n , sobreposto ao diagrama de Bode obtido por EIS, para a mistura 0%EG. Percebe-se que o espectro de R_n possui relativa equivalência com os valores da impedância de Bode, no entanto, apresentando uma grande dispersão. Assemelhando-se ao comportamento observado por Mansfield et al (1998).

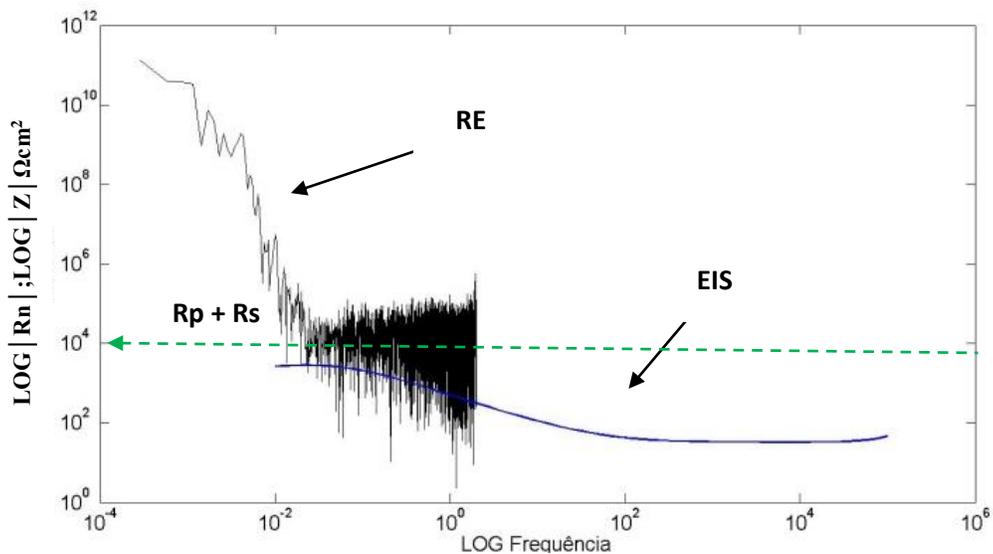


Figura 4.53 Espectro do R_n (linha preta) e de impedância eletroquímica (linha azul), do aço em 0%EG . A seta verde indica o valor que corresponde a $R_p + R_s$.

A curva fornecida por EIS indica graficamente, a contribuição da resistência a polarização (R_p), e a contribuição da resistência do eletrólito (R_s). De forma análoga, o valor de R_n (Gráfico PSD) pode ser associado ao valor de R_p e R_s e, portanto, a resistência a corrosão do material.

Observando o comportamento dos gráficos PSD, apenas as misturas 90%EG e 100%EG apresentaram um aumento considerável da amplitude de Rn, Figuras 4.54 e 4.55.

Baseado nos gráficos PSD pode ser concluído que, a resistência a corrosão das amostras de arame de riser apenas apresentaram um aumento significativo, para altos teores de etilenoglicol nas misturas com água do mar sintética. No entanto, esperava-se observar um aumento gradativo do valor de Rn com o aumento do teor de EG, devido a observação microscópica indicar uma diminuição substancial da presença de produtos de corrosão sobre o aço, sendo bastante significativa a partir de 70% de etilenoglicol.

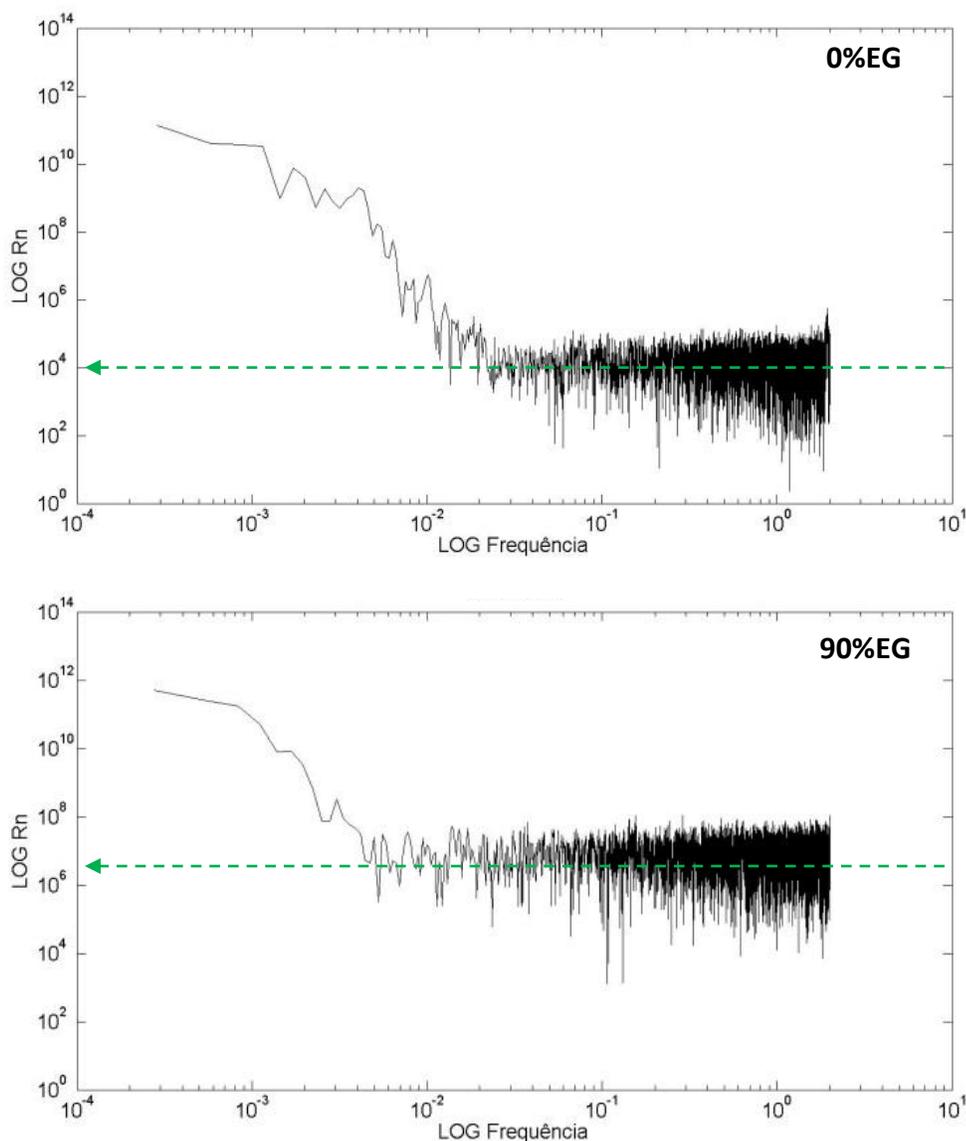


Figura 4.54 Espectro do Rn para as misturas 0%EG(a) e 90% (EG).

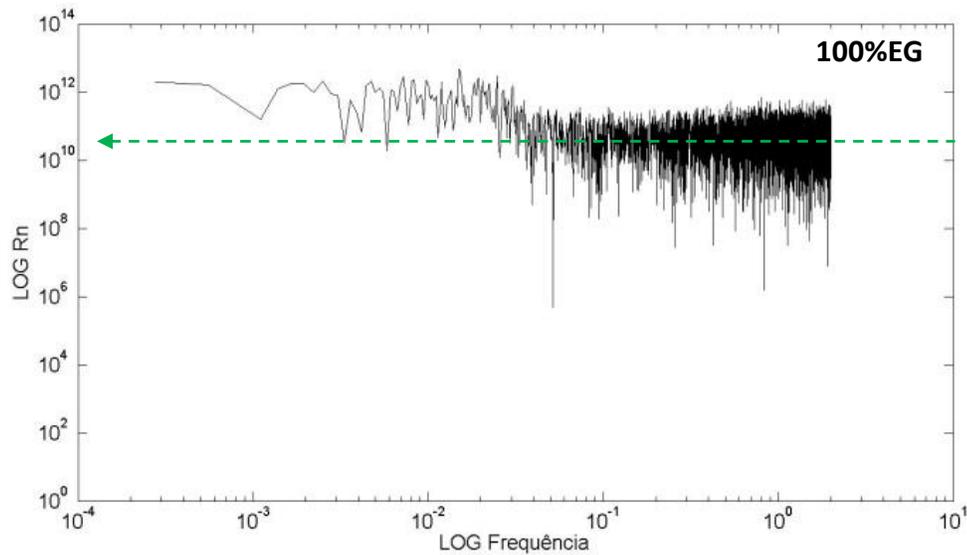


Figura 4.55 Espectro PSD do Rn para a mistura etilenoglicol puro.

Como pode ser visto nas micrografias da superfície das amostras 0%, 10%, e 40%EG, mostradas nas Figuras 4.56 e 4.57 em magnificação de 50x, pode ser visualizado o resultado de 1 hora de imersão dos ensaios de corrosão.

Através da análise por microscopia ótica, observa-se que há uma diminuição da formação de produtos de corrosão sobre a superfície (coloração entre preta e marrom), entretanto, não foram observadas alterações nas curvas no PSD para estas proporções. Uma possível causa seja a elevada dispersão dos resultados, o que impede a visualização através dos gráficos PSD, na verificação de modificações na impedância dos sistemas. Outro fator a ser discutido, é que o valor da resistência Rn considera a somatória da resistência elétrica da mistura, e da resistência a corrosão do metal, não sendo possível distinguir o efeito isolado de cada variável.



Figura 4.56 Presença de produtos de corrosão sobre a superfície do aço para a mistura 0%EG.

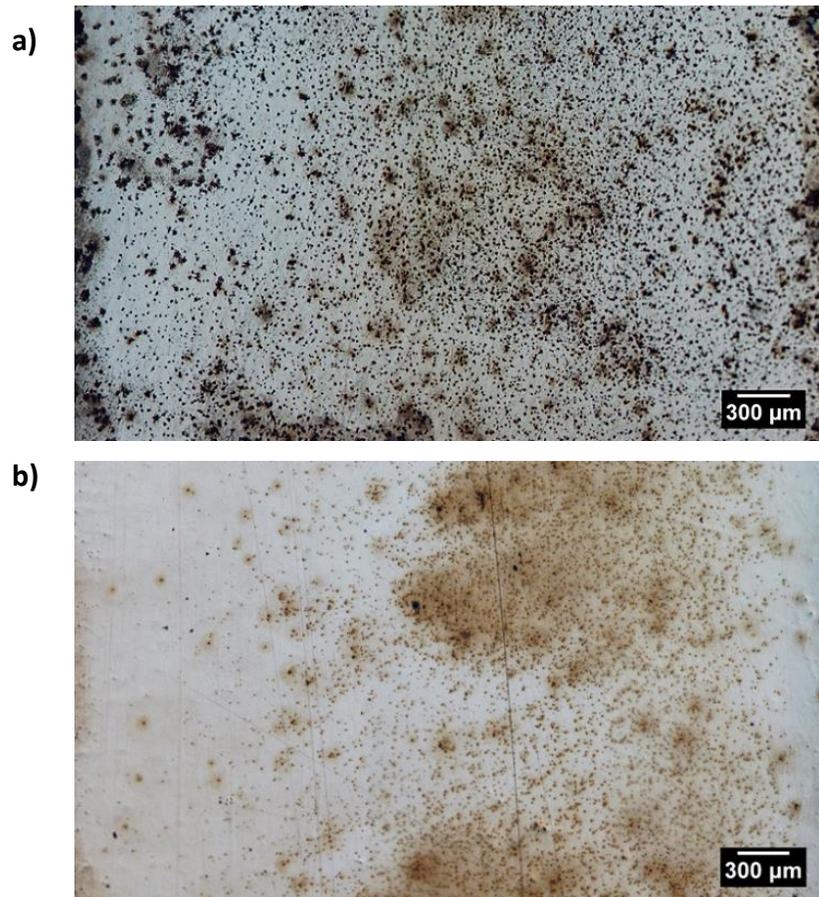


Figura 4.57 As imagens revelam diminuição da presença de produtos de corrosão sobre a superfície do aço para as misturas as misturas: a) 10%MEG; b) 40%MEG. (50x)

A Figura 4.58 apresenta a micrografia das proporções de 70%EG, 80%EG e 90%EG. O substrato metálico aparece nas imagens como uma região bastante clara semelhante a uma superfície polida, sem a presença de produtos de corrosão em sua maior parte. O que revela que, uma parte da superfície do aço se manteve intacta, para estes sistemas de mistura.

O aspecto da corrosão encontrado se dá na forma de pequenos pontos escuros dispersos sobre a superfície, destacam-se pequenas regiões de corrosão localizada em 80%EG (pontos azuis, Figura 4.58b). A amostra corroída em 100%EG não revelou modificações da superfície ao ser analisada por MO.

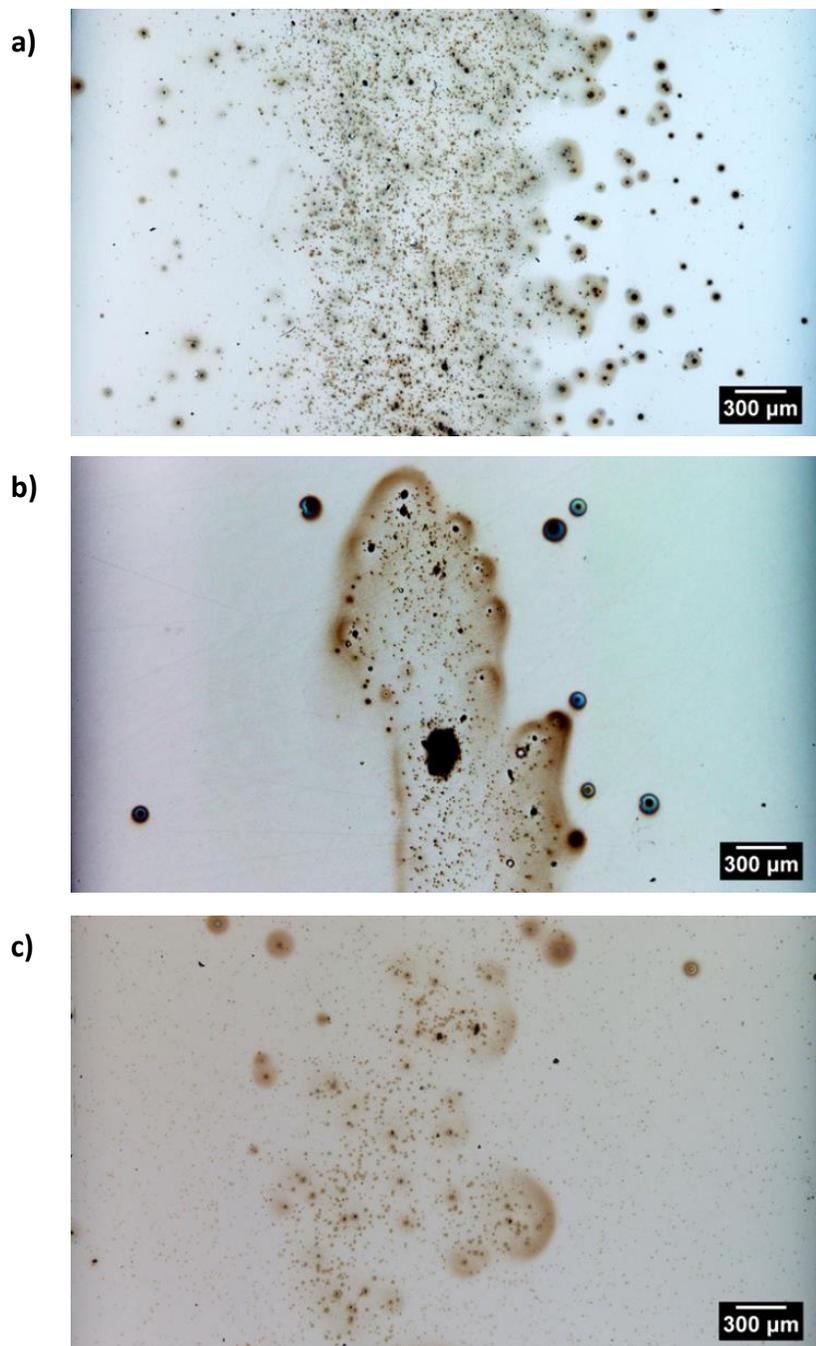


Figura 4.58 Amostras corroídas em mistura com 70%EG(a), 80%EG(b) e 90% MEG(c).

A Tabela 4.7 compila os resultados obtidos através da análise do ruído eletroquímico e das análises por microscopia. Utilizando os resultados obtidos conclui-se que a utilização de etilenoglicol, nas operações de reparo do RISERBOT, possui restrições de uso. Os resultados indicam que apenas em elevadas concentrações de EG são obtidos resultados significativos a

respeito de ganho em resistência a corrosão, e por consequência, revela que o EG não apresenta caráter como inibidor de corrosão do aço em meio de água do mar sintética.

Tabela 4.7 Resultados da análise da corrosão do aço em etilenoglicol.

Análise	Misturas AE	Misturas SE
PSD Ruído do potencial	<ul style="list-style-type: none"> - A maioria das curvas apresenta o mesmo comportamento roll-ff; - Houve modificação da frequência de corte com o teor de etilenoglicol nas misturas; - Maior agressividade encontrada na mistura com 40% de etilenoglicol nas soluções; - Presença de ruído branco na região das altas frequências; - Características de ataque localizado e generalizado; 	<ul style="list-style-type: none"> - Modificação da inclinação roll-off em relação ao teor de etilenoglicol nas misturas; - A frequência de corte se mantém praticamente inalterada, ou não possui apresenta relação direta com a adição de etilenoglicol; - Não há presença de ruído branco na região das altas frequências; - Características de ataque localizado;
PSD Resistência ao Ruído (Rn)	*	-Apresentou ganho de resistência ao ruído apenas misturas acima de 90%EG.
Microscópica	*	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosão localizada ao redor de inclusões; - Grande severidade de corrosão na mistura contendo 20% de EG. - Presença de pites na mistura contendo 80% de EG.

*Não realizado

5.0 CONCLUSÕES

Os objetivos estipulados na pesquisa foram divididos em duas etapas:

Etapa 1 - Simulando as condições de aplicação da resina no procedimento de reparo do RISERBOT que visa à vedação do dano na camada polimérica externa. Obter informações sobre o comportamento e características de adesão entre o substrato de aço carbono e a resina epóxi N-2680.

Etapa 2 - Avaliação do comportamento eletroquímico de arames de riser em misturas contendo água do mar e etilenoglicol.

Conclusões da Etapa 1

- A partir do estudo foi possível concluir que, o procedimento de lavagem com emprego de água deionizada e etilenoglicol, possuirá um sutil impacto positivo, na adesão da resina epóxi N-2680 sobre as camadas metálicas do riser. Para fim de projeto do RISERBOT, o ganho de adesão gerado pelo procedimento de lavagem do substrato metálico, não foi considerado satisfatório para garantir a proteção dos arames de riser.
- A capacidade de adesão da resina epóxi N-2680 sobre o aço foi comprometida nas condições de aplicação avaliadas, e em especial, na aplicação sobre o substrato contendo água do mar sintética (condição C).
- A partir dos resultados da força de adesão não foi possível alcançar resultados úteis para a diferenciação da sua capacidade de adesão, em três condições de aplicação: Condição A (Aplicação da resina sobre substrato seco); Condição B (Aplicação da resina sobre o substrato úmido com etilenoglicol); Condição C (Aplicação da resina sobre o substrato úmido com água do mar sintética).
- O cálculo da fração de resina epóxi N-2680 aderida sobre o punção de aço (ensaio de adesão em tração), demonstrou-se um parâmetro aceitável para conclusão de avaliação das características de adesão. Neste aspecto, a resina epóxi N-2680 apresentou capacidade

superior de adesão sobre o aço úmido com etilenoglicol (condição B), quando comparada com úmido com água do mar sintética (condição C).

- Os resultados de câmara de névoa salina revelaram um comportamento muito similar, a respeito do avanço da corrosão, na região interfacial revestimento/metal, em duas condições estudadas: Condição E (Aplicação da resina sobre aço lavado com o procedimento (água do mar + água deionizada + etilenoglicol); Condição F (Aplicação da resina sobre o aço úmido com água do mar);
- Através dos resultados da análise do ruído eletroquímico, e análise através de PSD, demonstrou ser possível avaliar a modificação das condições de corrosão ocorridas na região da interface revestimento/metal. Concluindo que a corrosão uniforme apresentou uma curva com inclinação igual a -1, a corrosão localizada na interface revestimento/metal apresenta com uma inclinação igual a -2 em altas frequências, e inclinação igual a 0 em baixas frequências.

Conclusões da Etapa 2

- Considerando os resultados, este trabalho conclui que a administração de etilenoglicol através da ferramenta de reparo Riserbot possui resultado negativo para a integridade do aço. Observou-se em termos gerais que o aumento do teor de EG nas misturas diminuiu a corrosão sofrida pelo aço. Entretanto, determinadas concentrações causam corrosão localizada sobre o material, gerando um risco para a aplicação.
- A corrosão de arames de riser em misturas contendo, água deionizada e etilenoglicol, revela ser mais agressiva na mistura contendo 40% (v/v) de etilenoglicol. O efeito foi observado através da modificação da frequência de corte na análise via PSD.
- Na corrosão de arames de riser em misturas contendo, água do mar sintética e etilenoglicol, observou-se corrosão localizada por pite na mistura 80%(v/v)EG. A maior agressividade do meio sobre o aço foi encontrada em 20%(v/v) de etilenoglicol. A análise via PSD revelou a detecção de corrosão localizada em todas as misturas (etilenoglicol + água do mar sintética), fato que se relaciona ao ataque em regiões localizadas ao redor de inclusões de MnS no aço amostrado.

- Os resultados da análise espectral da resistência ao ruído, demonstraram que apenas a partir da concentração de 90% de etilenoglicol em água do mar sintética, há uma diminuição significativa da corrosão do aço.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros.

Os estudos apresentados nesta pesquisa levantam algumas questões que podem gerar trabalhos futuros:

- Estudo da natureza do fenômeno de formação de estruturas translúcidas aderidas sobre o aço, resultantes das reações entre etilenoglicol e resina epoxídica, e o seu possível efeito como forma de proteção da superfície.
- Avaliação do emprego da técnica de ruído eletroquímico para medições de longos períodos de exposição do aço em misturas contendo etilenoglicol, visando avaliar a evolução dos processos de corrosão localizada.
- Avaliação extensiva do procedimento de medição do RE do potencial em defeito artificial em revestimentos orgânicos, visando a consolidação da análise, analisando suas vantagens e limitações.

6.0 REFERENCIAS BLIBLIOGRÁFICAS

AVCI R. et al. Mechanism of MnS-mediated pit initiation and propagation in carbon steel in an anaerobic sulfidogenic media. *Corrosion Science*, v. 76, p. 267-274, 2013.

BABOIAN, R “Corrosion Engineers Reference Book”, 3ed., Houston, NACE, p145, 2002.

BAI Y; BAI Q. Subsea Pipeline integrity and risk management. Gulf Professional Publishing, Waltham, 2014 ISBN: 978-0-12-394432-0]

BAUTISTA, A. Filiform corrosion in polymer-coated metals. *Progress in Corrosion coating*, [S.l.], vol. 28, p. 49-58, 1996.

BEAUNIER, L. Comparison of Spectral Analysis with fast Fourier transform and maximum entropy Method. Application to role of Molybdenum implantation on localized corrosion of type 304 stainless steel.

BEAUNIER, L. Comparison of Spectral Analysis with fast Fourier transform and maximum entropy Method. Application to role of Molybdenum implantation on localized corrosion of type 304 stainless steel. ASTM STP 1277, Philadelphia, p. 114-128, 1996.

BETANZOS J. Projeto, construção e teste de equipamento para ensaios de fadiga de risers flexíveis. (Mestrado em engenharia)) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2004

BLOOM M.C.; SOMMERS H. The corrosion products of iron and their relation to corrosion in steam-generating equipment. Naval research Laboratory, Washington, 1969

BLOOM M.C.; SOMMERS H. The corrosion products of iron and their relation to corrosion in steam-generating equipment. Naval research Laboratory, Washington, 1969

BOSCHEE P. Best practices for flexible pipe integrity evolve. *Oil & Gas Facilites*, n. 21, 2012

BUENO A. Avaliação das armaduras de tração de riser flexível durante ensaios de tração e fadiga. (Doutorado em engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2010

CARNEVAL R. et al. Flexible Line Inspection. 9th European NDT conference (ECNDT), Berlin, Alemanha, 2006

CHENG et al. Spectral analysis of electrochemical noise with different transient shapes. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 1763-1771, 2000

COTTIS, R. A; TURGOOSE S. *Electrochemical Noise Measurements – A Theoretical Basis*. Materials Science, Switzerland, Trans Tech Publications v.192-194,p 663-672, 1995.

CZICHOS H.; SAITO T; SMITH L. *Springer Handbook of Metrology and Testing*. 2. Ed. Berlin Springer, 2011.1229p. ISBN: 978-3-642-16640-2

DAWSON J .L. et al. *Electrochemical noise measurement: The definitive in situ technique for corrosion applications*. ASTM STP 1277, Philadelphia, p. 3-35, 1996.

DEVA Y. P. et al. Use of electrochemical noise to monitor multiphase flow and corrosion. NACE international annual conference and exposition,[S. l],artigo n. 337, 1996

FAIDI S. E. The corrosion of mild steel in ethylene glycol monoethyl ether-water mixtures. *Electrochimica Acta*, [S.l], v. 32, p. 947-953, 1987.

FEKRY A. M.;FATAYERJI M. Z. Electrochemical corrosion behavior of AZ91D alloy in ethylene glycol. *Electrochimica Acta*, v.54, p.6522-6528. 2009

FINGGAR M.; JACKSON J. Application of corrosion inhibitors for steel in acidic media for the oil and gas industry: a review. *Corrosion Science*, [S.l.], v. 86, p. 17-41, 2014

FIRDAUS F. E. Effect of ethylene glycol to soy polyurethane foam classifications. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 6, n. 09, 2012.

FUKUDA T; MIZUNO T. The evaluation of pitting corrosion from the spectrum slope of noise fluctuation on iron and 304 stainless steel electrodes. *Corrosion Science*, UK, v. 38, p. 1085-1091, 1996.

GIRIJA J. et al. Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method. *Materials Science and Engineering*, USA, v. 405, p 288-195, 2005.

GUILMOT E. et al. Mechanism of iron corrosion in water-polyethylene glycol (PEG400) mixtures. *Corrosion Science*, [S. l.], v. 44, p. 2199-2208, 2002

HALDKY K.; DAWSON J.L. *The measurement of corrosion using electrochemical 1/f noise*. Corrosion and Protection Centre, Manchester, 1981.

HLADKY K.; DAWSON J. L. The measurement of localized corrosion using electrochemical noise. *Corrosion Science*, UK, v. 21, p.317-322, 1980.

HOLZLE L. R. Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água. Efeito da adição de agentes quelantes. (Tese de doutorado em química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2005.

HUDSON J. C. Corrosion of bare iron and steel in seawater. Iron Steel Institute, London, v.166, p. 123-136, 1950
JOEL J. Reinforcing wire corrosion in flexible pipe. Health & safety Laboratory, Buxton, 2009.

INTERNATIONAL SOCIETY ORGANIZATION. ISO8044: Corrosion of metals and alloys – Basics terms and definitions, 1999.

JACQUES R. Avaliação de parâmetros de emissão acústica para monitoramento de risers flexíveis. (Doutorado em engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2009

JAMES. J F. A student-s guide to Fourier transforms with applications in physics and engineering. 3 ed. Cambridge University Press, 2011, 145p, ISBN: 978 0 521 17683 5

JOEL J. Reinforcing wire corrosion in flexible pipe. Health and safety Laboratory, UK, 2007.

KEARNS. J. R. et al. Electrochemical Noise Measurement for corrosion Applications. 1ed.A Philadelphia, ASTM, 1996, 476p, ISBN 080312032.

KRIAA A. et al. Corrosion of iron in highly acidic hydro-organic solutions. Corrosion Science, [S.l], v. 51, p. 668-676, 2009.

LEGAT. A; ZEVNIK C. The electrochemical noise of mild and stainless steel in various water solutions. Corrosion Science, UK, v. 35, p. 1661-1666, 1993

LOTO C. A. Electrochemical noise measurement technique in corrosion research. International Journal of Electrochemical Science, v. 7, p, 9248 – 9270, 2012

MAGALHÃES R. et al Desenvolvimento de ferramenta automatizada de reparo e controle de corrosão em riser flexíveis. Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 13^a, Santo agostinho, PE, 2015.

MANSFELD F. *et al.* Comparison of electrochemical impedance and noise data in the frequency domain. Electrochimica Acta, UK, v. 43, p. 435-439, 1998.

MANSFELD F; et al. Evaluation of corrosion protection by polymer coatings using electrochemical impedance spectroscopy and noise analysis. Electrochimica Acta, v.43, p19-20, 1998.

MANSFELD F; XIAO H. Electrochemical noise measurement: The definitive in situ technique for corrosion applications. ASTM STP 1277, Philadelphia, p. 59-78, 1996.

MCCAFFERTY E. Introduction to corrosion Science. Springer, London, 2010. ISBN 978-1-4419-0454-6

MONTICELLI C. et al. Corrosion inhibition of steel in alkaline chloride solutions. Corrosion Science, UK, v. 35, p. 1483-1489, 1993.

MUREN J. Failure modes, inspection, testing and monitoring. Seaflex, P5996-RPT01-REV02, 2007

NOV DYNAMIC FLEXIBLE RISERS. Disponível em: <http://fps.nov.com/subsea/flexibles/dynamic-flexible-risers> Acesso em 04/08/2015

OFFSHOREENERGYTODAY. Disponível em: <http://www.offshoreenergytoday.com/kongsberg-to-inspect-flexible-risers-at-statoils-peregrino-field/> Acesso em: 03/08/2015

OUT J. M. M. et al. The integrity of flexible pipe: search for an inspection strategy. Engineering Structures, [S.l.] v. 17, n. 4, p.305-314, 1995

PLESHIVTSEV V. G. Effect of carbon content and stresses state corrosion rate of pipe steel heating system. Metallurgist, [S.l.], v. 53, n.7-8, 2009.

POURBAIX M. Theoretical and experimental considerations in corrosion testing. Corrosion Science, [S.l.], v. 12, p. 161-190, 1972.

RANJBAR K.; ABASI A. Failure assessment of crude oil preheating tubes in mono ethylene glycol-water mixture solution. Engineering Failure Analysis, v. 31, p. 161-167, 2013

REUBEN R. L. Materials in marine technology. Springer-Verlag, Londond,1994. ISBN-13:978-1-4471-2013-1

RIBAS G. C. Efeito do benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para o aço carbono 1008 empregando como solventes água e misturas água-álcool. (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

RIOS et al. Corrosion of AISI 1020 steel in crude oil studied by the electrochemical noise measurements. Fuel, [S.l.] v. 150, p.325-333, 2015

RIOS et al. Analysys of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy. Electrochimica Acta, v. 124, p. 211-217, 2014.

ROBERGE P. R. Handbook of corrosion engineering. McGraw-Hill, New York, 2000 ISBN 0-07-076516-2

SAMANTA B. C. et al. Toughening of epoxy resin with solid amine terminated poly(ethylene glycol) Benzoate and effect of red mud wasted particles. J. Master Sci. Technol., v. 24, n. 24, 2008

SANDENGEN K.; KAASSA B. Estimation of monoethyleneglycol (MEG) content in water + MEG + NaCl + NaHCO₃. J. Chem. Eng., v. 51, p.443-447, 2006.

SONG G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys. Advanced Engineering Materials, Weinhein, n. 7, p. 563-585, 2005

SOUZA J. et al. On the response of flexible risers to loads imposed by hydraulic collars. Applied Ocean Research, [S.I.], v. 31, p. 157-170, 2009.

SPEIGHT J. Oil and gas corrosion prevention. Waltham, Gulf Professional Publishing, 2014, 147p., ISBN: 978-0-12-800346-6.

TROMBETTA F. Eletrólitos à base de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio para aplicação em capacitores eletrólitos de alumínio. (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

VIANNA C.; ALBUQUERQUE L. Propriedades Físicas e estruturais do etilenoglicol e do glicerol e sua relação com propriedades químicas. Revista Port. Quim., Lisboa, v.24, p. 225, 1982.

YUE et al. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. The Royal Society of Chemistry, [S.I.], v. 41, p. 4218-4244, 2012

ZACHARUK et al. Estudo da reação entre polietilenoglicol e resina epoxídica na presença de N,N-dimetilbenzilamina. Polímeros, v. 21, p.73-77, 2011.