



## UTILIZAÇÃO DE ZINCO ASPERGIDO TERMICAMENTE COMO ANODO DE SACRIFÍCIO PARA A PROTEÇÃO INTERNA DE JUNTAS SOLDADAS

João Paulo Klausling Gervásio

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Simone Louise Delarue Cezar Brasil

Rio de Janeiro  
Setembro de 2018

UTILIZAÇÃO DE ZINCO ASPERGIDO TERMICAMENTE COMO ANODO DE  
SACRIFÍCIO PARA A PROTEÇÃO INTERNA DE JUNTAS SOLDADAS

João Paulo Klausing Gervásio

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

---

Profa. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.

---

Profa. Renata Antoun Simão, D.Sc.

---

Dra. Denise Souza de Freitas, PhD.

RIO DE JANEIRO, RJ BRASIL

SETEMBRO DE 2018

Gervasio, João Paulo Klausling.

Utilização de zinco aspergido termicamente como anodo de sacrifício para a proteção interna de juntas soldadas / João Paulo Klausling Gervasio – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

X, 74 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes,  
Simone Louise Delarue Cezar Brasil.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 72-74.

1. Corrosão. 2. Aspersão térmica. 3. Zinco. 4. Proteção catódica. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## **Agradecimentos**

Primeiramente à minha família, em especial meus pais Jaques e Sandra, que mesmo distantes em Belo Horizonte, me deram força e incentivo, essenciais para a finalização deste trabalho.

Aos professores orientadores José Ponciano e Simone Brasil pelo direcionamento do trabalho e os valiosos conselhos para realização dos experimentos.

À equipe de pesquisadores e estudantes do Laboratório de Corrosão que me auxiliaram na montagem dos ensaios.

À equipe do Centro de Pesquisas da PETROBRAS Monica Teixeira, Kátia Regina, Rosane Alves e Viviane Paixão pelo apoio na elaboração e análise das águas utilizadas nos ensaios.

À PETROBRAS pelo apoio e incentivo, sem os quais não seria possível a realização deste ensaio.

Ao Mauro Barboza e Henrique Osório, da Sacor Siderotécnica, pelo apoio no ensaio de capacidade eletroquímica.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## UTILIZAÇÃO DE ZINCO ASPERGIDO TERMICAMENTE COMO ANODO DE SACRIFÍCIO PARA A PROTEÇÃO INTERNA DE JUNTAS SOLDADAS

João Paulo Klausling Gervásio

Setembro/2018

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Simone Louise Delarue Cezar Brasil

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O transporte de fluidos corrosivos por meio de dutos de aço-carbono pode ser crítico, em função da corrosão interna. Para evitar falhas, revestimentos podem ser usados para isolar a parede metálica interna da tubulação. Porém, quando os tubos são unidos por meio de solda, o revestimento interno é danificado pelo calor gerado durante o processo de soldagem. Consequentemente, as extremidades dos tubos não são revestidas e ficam sujeitas à corrosão. Existem soluções para este problema, porém todas apresentam algum tipo de inconveniente, seja pelo custo de implantação ou pela dificuldade de aplicação. Este trabalho tem por objetivo apresentar os resultados dos ensaios da aplicação de um método alternativo: zinco aspergido termicamente funcionando como anodo de sacrifício para proteção interna das juntas soldadas. Ensaio eletroquímico, de imersão e de caracterização foram utilizados para provar que este revestimento de zinco pode trabalhar como um anodo e eventualmente, substituí-lo.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## USE OF ZINC THERMICALLY SPRAYED AS SACRIFICIAL ANODE FOR PROTECTING THE INNER SURFACE OF WELDED JOINTS

Joao Paulo Klausing Gervasio

September/2018

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes  
Simone Louise Delarue Cezar Brasil

Department: Metallurgical and Material Engineering

The corrosive fluids transportation through carbon steel pipelines may be critical due to internal corrosion. To avoid failures, internal coatings may be applied in order to insulate the inner metal wall of the pipe. However, when the tubes are welded together, the heat generated during the welding process damages the inner coating. As a result, the ends of the tubes are uncoated and subjected to corrosion. There are solutions to this problem, but all have some kind of inconvenience, either by the cost of implementation or by the difficulty of application. This work aims to present the results of the application tests of an alternative method: zinc thermally sprayed as sacrificial anode for internal protection of welded joints. Electrochemical, immersion and characterization tests were used to prove that this zinc coating can work as an anode and eventually replace it.

# Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão bibliográfica.....	4
2.1	Corrosão eletroquímica.....	4
2.1.1	Mecanismo .....	4
2.1.2	Corrosão em águas associadas ao petróleo.....	9
2.2	Proteção catódica.....	10
2.2.1	Sistemas de proteção catódica .....	10
2.2.2	Demanda de corrente .....	12
2.2.3	Efeito do fluxo do eletrólito .....	13
2.3	Revestimentos metálicos .....	14
2.3.1	Geral .....	14
2.3.2	Aplicação por aspersão térmica.....	15
2.3.3	Cuidados e limitações do uso de zinco.....	17
2.4	Técnicas de prevenção da corrosão no interior de tubulação .....	19
2.4.1	Controle do escoamento .....	20
2.4.2	Inibidores de corrosão .....	20
2.4.3	Passagem de pig .....	21
2.4.4	Aumento da espessura da parede e mudança de material.....	21
2.4.5	Revestimento interno orgânico.....	22
2.4.5.1	<i>Liner</i> interno .....	22
2.4.5.2	Revestimento interno de tubos em fábrica .....	23
2.4.5.2.1	Pintura.....	24
2.4.5.2.2	Luva interna.....	25
2.4.5.2.3	Proteção catódica com anodos internos.....	25

2.4.5.2.4 Aspersão térmica .....	26
2.5 Proteção de juntas soldadas de dutos com zinco aspergido.....	26
2.5.1 Aplicação de aspersão do zinco em campo .....	28
2.6 Perspectivas .....	31
3 Metodologia.....	32
3.1 Preparação dos corpos de prova .....	34
3.2 Preparação dos meios .....	36
3.3 Ensaio de caracterização .....	36
3.3.1 Revestimento de zinco.....	36
3.3.2 Meios .....	37
3.3.3 Avaliação dos produtos de corrosão.....	37
3.4 Ensaio de imersão .....	38
3.4.1 Simulação da proteção.....	38
3.4.2 Corrosão do aço .....	40
3.5 Ensaio eletroquímico .....	40
3.5.1 Polarização anódica e catódica .....	40
3.5.2 Capacidade de corrente.....	42
4 Resultados e discussão .....	46
4.1 Ensaio de caracterização .....	46
4.1.1 Revestimento de zinco.....	46
4.1.1.1 Difração de raio X .....	46
4.1.1.2 Medição da espessura do revestimento .....	47
4.1.2 Meios .....	47
4.1.2.1 Condutividade elétrica.....	47
4.1.2.2 Diagramas Eh x pH.....	48

4.1.2.2.1 Meio 1 .....	49
4.1.2.2.2 Meio 2.....	50
4.1.2.2.3 Meio 3.....	51
4.2 Ensaio de Imersão.....	52
4.2.1 Simulação da proteção.....	52
4.2.1.1 Análise dos eletrólitos utilizados.....	52
4.2.1.1.1 Medição do pH das amostras.....	52
4.2.1.1.2 Análise química.....	52
4.2.1.2 Monitoramento do potencial eletroquímico .....	53
4.2.1.3 Análise dos corpos de prova.....	56
4.2.1.3.1 Visual.....	56
4.2.1.3.2 DRX.....	58
4.2.2 Corrosão do aço.....	62
4.3 Ensaio eletroquímicos.....	63
4.3.1 Polarização anódica e catódica.....	63
4.3.2 Capacidade de corrente.....	65
4.4 Análise dos resultados .....	68
5 Conclusões e trabalhos futuros .....	70
5.1 Conclusões.....	70
5.2 Trabalhos futuros.....	71
6 Referências bibliográficas .....	72

## **Lista de abreviaturas e siglas**

CP - Corpo de prova

DRX - Difração de raio X

LMCM - Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais

MAG - *Metal active gas*

PC - Proteção catódica

SRL - *Simulated rust layer*

ZRP - *Zinc-rich powder*

# 1 Introdução

Hidrocarbonetos são encontrados geralmente em reservatórios de rochas sedimentares. Estas rochas permitem o acúmulo de fluidos em suas porosidades. Porém, frequentemente, entre os fluidos armazenados está a água (Figura 1).

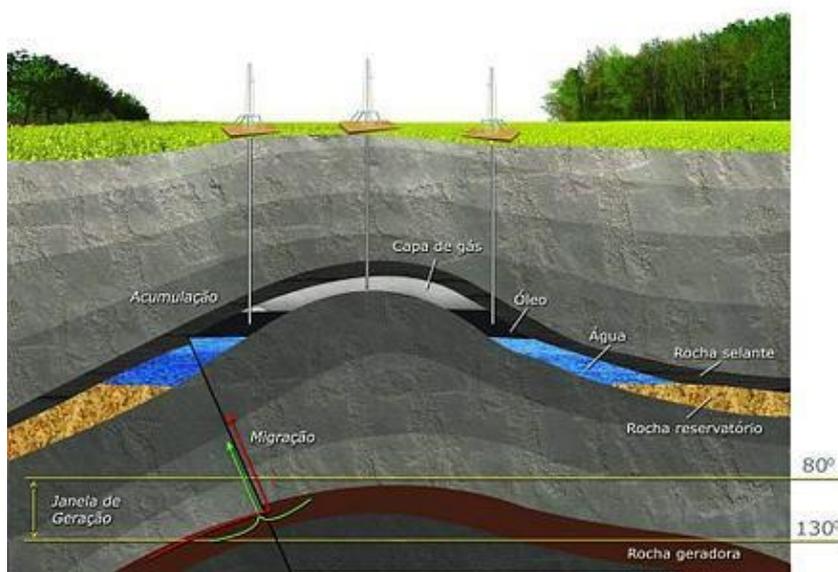


Figura 1: Exploração de um reservatório de petróleo que contém água [1]

A maior parte desta água é separada imediatamente após a extração. No entanto, uma parcela considerável permanece diluída no petróleo e é transportada até terminais e refinarias, onde é finalmente separada.

O volume de água extraído aumenta com o amadurecimento dos campos produtores, assim como as características das águas associadas ao petróleo variam de acordo com sua origem e com o tempo de produção do poço. São divididas entre:

- Água de formação: água naturalmente encontrada em um poço.
- Água de produção: mistura da água de formação com fluidos injetados no poço para aumentar a sua produtividade (usualmente água do mar, água doce ou gás carbônico).

A diversidade das águas pode ser vista ao analisar suas composições químicas. A variedade e a quantidade de íons encontrados são muito grandes, como pode ser observado na Tabela 1, que compara amostras de águas obtidas de diferentes campos petrolíferos da PETROBRAS.

*Tabela 1: Composição química da água associada ao petróleo de diferentes origens [2]*

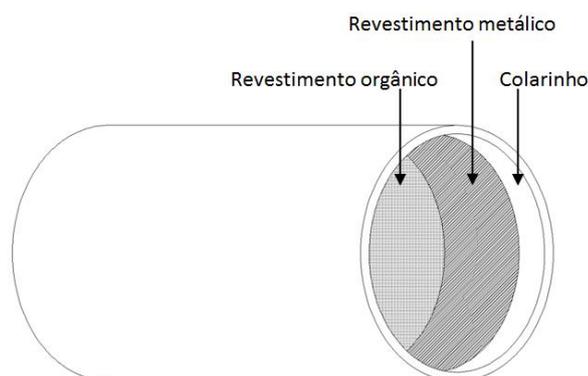
<b>Íon</b>	<b>Unidade</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>
<b>Sódio</b>	mg/ℓ	13222	37555	398
<b>Potássio</b>	mg/ℓ	170	-	29
<b>Magnésio</b>	mg/ℓ	823	694	1,5
<b>Cálcio</b>	mg/ℓ	610	4200	211
<b>Bário</b>	mg/ℓ	0,8	9,0	5,7
<b>Estrôncio</b>	mg/ℓ	57	1067	33
<b>Cloreto</b>	mg/ℓ	22796	66801	1041
<b>Brometo</b>	mg/ℓ	-	4,7	14
<b>Sulfato</b>	mg/ℓ	1729	80	0,3
<b>Bicarbonato</b>	mg/ℓ	707	2353	3,6
<b>Salinidade (NaCl)</b>	mg de NaCl/ℓ	37355	104356	1439

Em geral, com o amadurecimento do campo, além do maior volume de água, aumenta-se a corrosividade do fluido. Maiores teores de cloretos e de sulfatos são usualmente encontrados. Das águas analisadas na Tabela 1, a Amostra 1 foi obtida de um poço que já produz há muitos anos e a água coletada apresenta características semelhantes à água do mar. Já as amostras 2 e 3 são de poços recentes do pós-sal e pré-sal, respectivamente.

Para transportar e distribuir toda esta água, tubos de diversos materiais, metálicos ou não metálicos, são utilizados. A grande vantagem dos materiais não metálicos é a imunidade à corrosão. No entanto, dependendo do volume e pressão transportados, se torna mandatário o uso de materiais metálicos, sujeitos à corrosão eletroquímica, interna e externa.

Externamente, a proteção anticorrosiva já está consolidada, com a aplicação conjunta de revestimento e de proteção catódica (PC). Internamente, porém, a solução não é tão trivial.

O foco deste trabalho foi avaliar uma solução inovadora: a aplicação de zinco aspergido, com potencial eletroquímico mais negativo em relação ao potencial do aço-carbono, na adjacência do colarinho da tubulação (Figura 2), ou seja, área do tubo próximo à sua extremidade que não possui revestimento.



*Figura 2: Metalização interna de tubo, sem escala (autor)*

O zinco atua de modo similar a um anodo de PC, estando, porém, distribuído ao longo de toda a circunferência do tubo, em uma largura pré-determinada.

Neste trabalho foram desenvolvidos estudos utilizando essa metodologia, através da avaliação do consumo de zinco em eletrólitos que simulam águas do mar e de produção, elaboradas em laboratório a partir de amostras reais, para verificar possíveis limitações da técnica e determinação da qualidade do revestimento aplicado através de ensaios acelerados de corrosão.

## **2 Revisão bibliográfica**

Neste capítulo são abordados, de forma sucinta, conceitos sobre corrosão eletroquímica, PC e aspersão térmica, essenciais para entendimento dos conceitos utilizados no processo da metalização interna.

Adicionalmente foi feita uma pesquisa das limitações do uso do zinco para proteção anticorrosiva, independentemente do método de aplicação, buscando-se evitar situações onde sua utilização não seja recomendada.

As diferentes soluções para proteção anticorrosiva do interior de tubulações, com suas vantagens e desvantagens, também são descritas nesta revisão bibliográfica.

Por fim, é apresentado um resumo das atividades desenvolvidas previamente que possuem relação com o tema desta dissertação.

### **2.1 Corrosão eletroquímica**

#### **2.1.1 Mecanismo**

A corrosão metálica é o resultado da reação entre um metal ou liga metálica e o ambiente e pode ser classificada como química ou eletroquímica, dependendo do modo como o meio age sobre o metal.

A corrosão química não necessita da presença de água e ocorre devido à interação de um agente químico sobre um determinado material ou na presença de altas temperaturas.

Já a corrosão eletroquímica é mais frequente na natureza, pois ocorre geralmente na presença de água e a temperatura ambiente. Muitas vezes é identificada como o processo inverso da metalurgia. A mesma quantidade de energia necessária para extrair um metal de seu estado natural é dissipada durante as reações eletroquímicas que produzem corrosão [3].

O mecanismo de corrosão eletroquímica ocorre com a transferência de elétrons em um metal e conseqüentemente o fluxo de uma corrente iônica através de um eletrólito [4]. A Figura 3 apresenta esquematicamente a troca de cargas em uma reação eletroquímica em um meio ácido aerado. Embora esta seja apenas uma das reações catódicas possíveis, é fácil observar a dissolução de um metal M, liberando íons  $M^{2+}$  na solução e elétrons  $e^-$  no metal, que são consumidos pela redução de  $H^+$  para  $H_2$ . A reação de oxidação ocorre na área conhecida como anódica enquanto a reação de redução, na área catódica. Este conjunto é conhecido como *célula eletroquímica* ou *célula de corrosão*.

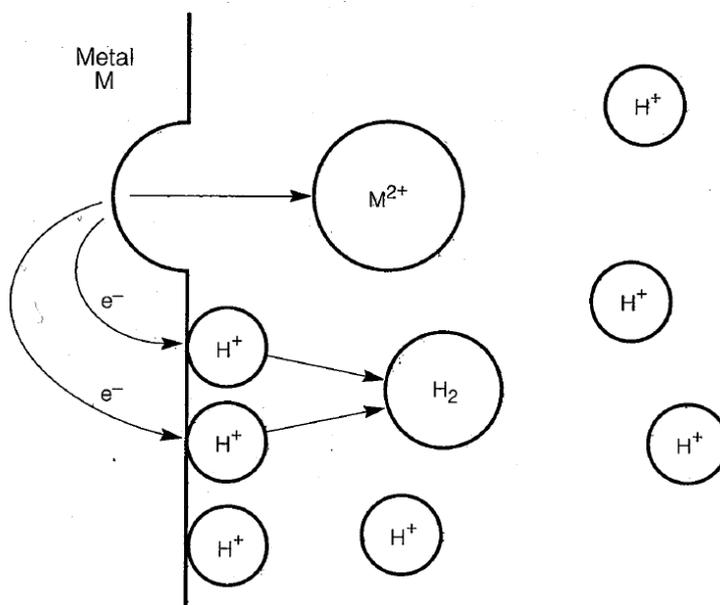
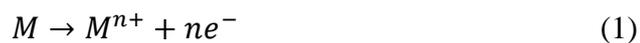


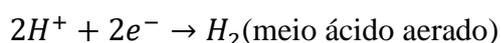
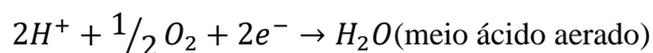
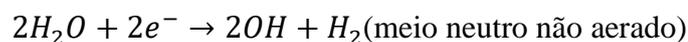
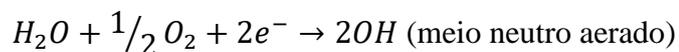
Figura 3: Esquema de troca de cargas em uma reação eletroquímica (adaptado de [3])

A presença do eletrólito é fundamental para a formação da célula de corrosão [5] visto que em sua ausência não há circulação de corrente iônica que completa o circuito..

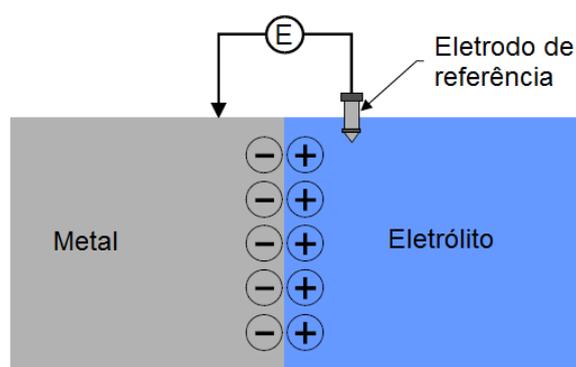
Genericamente, a reação anódica é dada pela seguinte fórmula:



As reações catódicas dependem das características do meio. A redução do oxigênio é frequentemente observada em soluções neutras e ácidas. Em ambientes desaerados, observa-se a redução da água e do hidrogênio:



De acordo com JONES [3], na interface entre o eletrólito e o metal é gerada uma divisão de cargas similar a um capacitor elétrico. O valor absoluto da carga, que é função do tipo de metal e do pH do eletrólito, não pode ser determinado. No entanto, pode ser medido em relação a um segundo elemento denominado eletrodo de referência, conforme ilustrado na figura 4 [6].



*Figura 4: Medição de potencial de um metal com um eletrodo de referência  
(adaptado de [6])*

É possível encontrar em várias fontes literárias, uma tabela com a relação de potenciais de redução padrões de metais puros, medidos em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio, em condições ambientais controladas [3,4]. Nesta tabela é possível ver a tendência à corrosão de cada metal, pois quanto mais negativo for o potencial, maior a tendência a se corroer.

É importante ressaltar que a tabela de potencial padrão refere-se a reações reversíveis, com a utilização do eletrodo em um meio com seus próprios íons. Já no processo de corrosão, as reações são irreversíveis e o potencial não pode ser determinado através dessa tabela. Assim, o potencial de corrosão de um metal puro ou liga deve ser determinado por medidas experimentais, com o uso de eletrodos de referência.

Pode-se avaliar a tendência termodinâmica de um metal corroer, utilizando relações básicas de energia e plotadas em um diagrama potencial-pH, também conhecido como Diagrama de Pourbaix [7]. A Figura 5 ilustra as condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação do ferro imerso em água a 25°C.

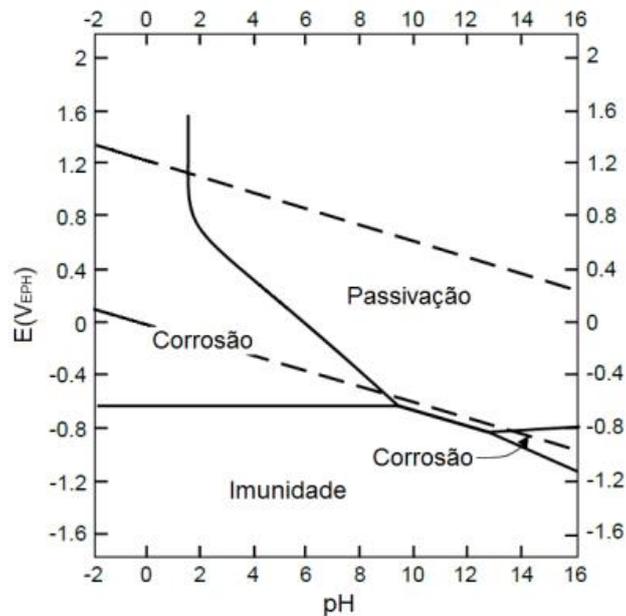


Figura 5: Diagrama de Pourbaix do ferro (adaptado de [7])

Quando dois metais distintos estão em contato com um mesmo eletrólito, cada metal desenvolve seu próprio potencial. Entretanto, ao interliga-los eletricamente, as condições de equilíbrio se alteram, resultando em uma *célula* ou *pilha eletroquímica*. No exemplo da Figura 6, zinco e aço-carbono estão conectados em um recipiente contendo um eletrólito. Neste caso, observa-se a corrosão do aço-carbono, uma vez que é mais ativo, ou seja, possui potencial de redução mais negativo que o cobre.

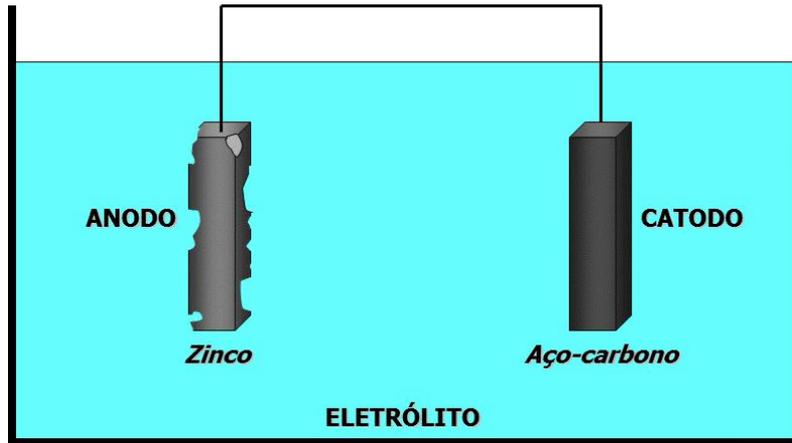


Figura 6: Pilha eletroquímica (autor)

Na pilha eletroquímica, os potenciais anódicos e catódicos envolvidos se modificam devido à energia necessária para transferência de cargas na interface metal/eletrólito. Esta variação de potencial de um metal é conhecida como polarização ou sobretensão.

Através do diagrama de Evans (Figura 7) é possível verificar como a intensidade de corrente do sistema influencia no potencial de um anodo e de um catodo.

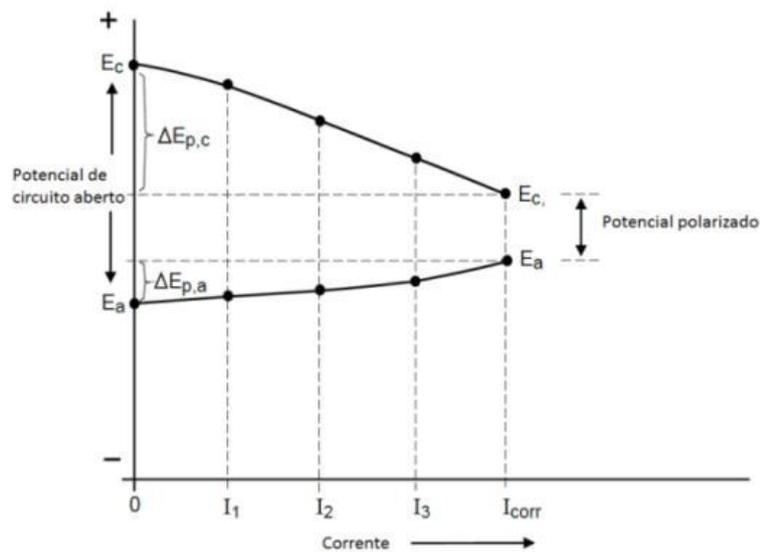


Figura 7: Diagrama de Evans de uma pilha eletroquímica com controle de corrente (adaptado de [7])

A Lei de Faraday da Eletrólise relaciona a variação de massa de um eletrodo com a massa atômica de seu metal, a carga iônica e a carga transferida:

$$\Delta m = Q \times \frac{M}{zF} \quad (2)$$

Onde  $\Delta m$  é a variação de massa, em gramas;  $Q$  é a carga elétrica transferida, em Coulombs;  $M$  é o número atômico do metal;  $z$  é a carga dos íons metálicos; e  $F$  é a constante de Faraday (96500 Colombs).

A corrosão eletroquímica pode apresentar diferentes morfologias, de acordo com o material envolvido e as condições do meio corrosivo. O conhecimento da morfologia auxilia o estudo dos mecanismos de corrosão que, por sua vez, permite a elaboração e aperfeiçoamento de medidas mitigadoras.

A corrosão, de acordo com GENTIL [4], pode ser classificada segundo:

- Morfologia: uniforme, placas, alveolar, intergranular, intragranular;
- Causas ou mecanismos: aeração diferencial, corrente de fuga, galvânica, fragilização pelo hidrogênio;
- Fatores mecânicos: tensão, fadiga, atrito, erosão;
- Meio corrosivo: atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água marinha, por sais fundidos.

### **2.1.2 Corrosão em águas associadas ao petróleo**

Águas associadas ao petróleo são meios corrosivos complexos constituídos de uma solução de sais contendo matéria orgânica e gases dissolvidos. Assim, a corrosividade da água depende da atuação de diferentes constituintes atuando em conjunto. Sua natureza química e física varia de acordo com a localização e a maturidade do campo produtor de petróleo.

Os fatores que influenciam a taxa de corrosão dos metais imersos em água produzida podem ser divididos em: i) físico-químicos, como salinidade, pH e gases dissolvidos, ii) físicos, como velocidade, temperatura e pressão e iii) biológicos, como a presença de bactérias.

Estudos sobre os efeitos de cloreto e de sulfeto de hidrogênio demonstram aceleração da corrosão com o aumento dos seus teores. SMITH et al. [8] comprovaram o aumento da densidade de corrente de corrosão e a diminuição na resistência à corrosão por pites com o aumento do teor de cloreto. A presença de H<sub>2</sub>S também promove um aumento na atividade de corrosão, embora durante a polarização seja criada um filme protetor na superfície metálica.

## 2.2 Proteção catódica

### 2.2.1 Sistemas de proteção catódica

O combate da corrosão eletroquímica está ligado ao controle do funcionamento da pilha de corrosão. Assim, pode-se atuar no metal, no meio corrosivo e nos potenciais eletroquímicos.

Proteção catódica é uma técnica que altera o potencial eletroquímico de um metal, levando-o para a região de imunidade ou de passivação (vide Figura 5), através da aplicação de uma corrente contínua em uma intensidade suficiente [5].

A PC se divide em dois sistemas: corrente galvânica e corrente impressa. A proteção catódica galvânica utiliza anodos diretamente ligados eletricamente à estrutura a ser protegida (Figura 8). A diferença de potencial entre os diferentes materiais é suficiente para fornecer a corrente elétrica necessária ao sistema. Para proteção do aço-carbono, em geral utilizam-se ligas com potencial negativo em relação ao ferro, como zinco, alumínio ou magnésio. Sistemas de corrente galvânica são geralmente utilizados em eletrólitos de baixa resistividade, como água do mar.

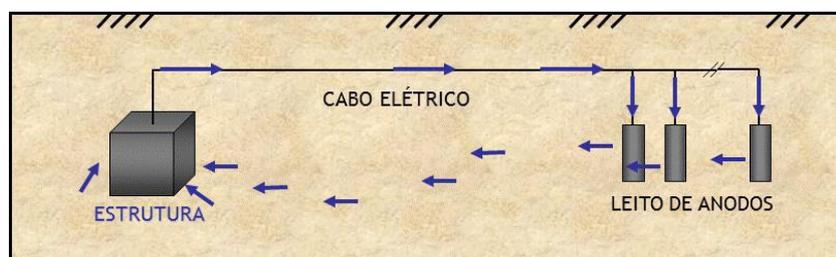


Figura 8: PC galvânica (autor)

Os anodos utilizados no sistema galvânico possuem uma taxa de desgaste e são popularmente conhecidos como anodos de sacrifício. Sua massa mínima requerida pode ser calculada em função da corrente fornecida à estrutura ao longo do funcionamento do sistema de PC [5]:

$$M = \frac{8760 \times V \times I}{F \times C} \quad (3)$$

Onde M é a massa mínima requerida, em quilogramas; V é a vida útil, em anos; I é a corrente necessária à proteção, em ampères; F é o fator de utilização, adimensional; e C é a capacidade de corrente do material do anodo, em ampères-hora por quilograma.

A distribuição dos anodos galvânicos em uma estrutura depende do alcance da PC e da corrente máxima fornecida por cada anodo [6].

Quando a estrutura está em um eletrólito de resistividade alta, como o solo, ou necessita de grandes quantidades de corrente, pode-se utilizar um sistema por corrente impressa, onde a diferença de potencial entre o anodo e o catodo é obtida por meio de uma fonte externa de corrente contínua (Figura 9). Sistemas de corrente impressa são geralmente utilizados em estruturas enterradas, como dutos e fundo de tanques de armazenamento, ou em cascos de navios de grande porte. Os anodos deste sistema são especialmente fabricados para este fim e possuem uma taxa de desgaste pequena ou desprezível. É preciso tomar bastante cuidado ao energizar o sistema, observando a polaridade da fonte. O terminal positivo deve ser ligado aos anodos e o negativo, à estrutura a proteger. Uma inversão pode aumentar a taxa de corrosão da estrutura a ponto de danificá-la em pouco tempo.

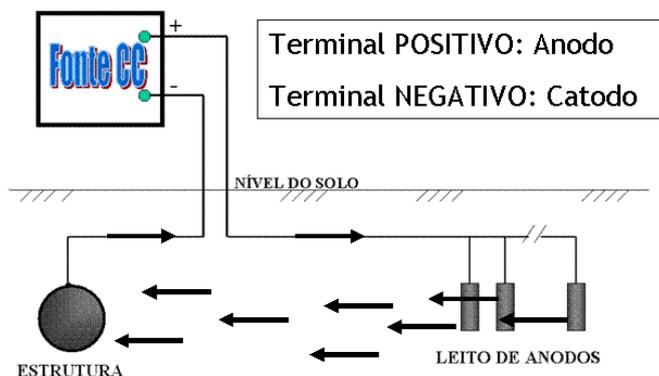


Figura 9: PC por corrente impressa (autor)

### 2.2.2 Demanda de corrente

Geralmente a PC é utilizada em conjunto com um revestimento protetor. Este revestimento reduz a área metálica exposta ao eletrólito, limitando a necessidade de corrente aos locais onde houver falhas.

A corrente, em ampères, necessária à proteção de um sistema depende da área da estrutura em contato com o eletrólito e da corrosividade do meio. Ela pode ser estimada através da seguinte fórmula [9]:

$$I = S \times j \times f_c \quad (4)$$

Onde  $S$  é a área da estrutura a proteger, em metros quadrados;  $j$  é a densidade de corrente em função da corrosividade do meio, em ampères por metro quadrado; e  $f_c$  é um fator de falha do revestimento, adimensional.

Embora o cálculo matemático seja relativamente simples, a determinação dos parâmetros densidade e fator de falha de revestimento são complexos.

Os valores de densidade de corrente podem ser obtidos através de fontes literárias, experiências com estruturas em operação em situações similares ou através de ensaios de laboratório ou de campo [6].

O fator de falha de revestimento é geralmente obtido de normas técnicas, como a NBR ISO 15589-1 [9], para dutos terrestres, ou a DNV RP B-401 [10], para estruturas submersas.

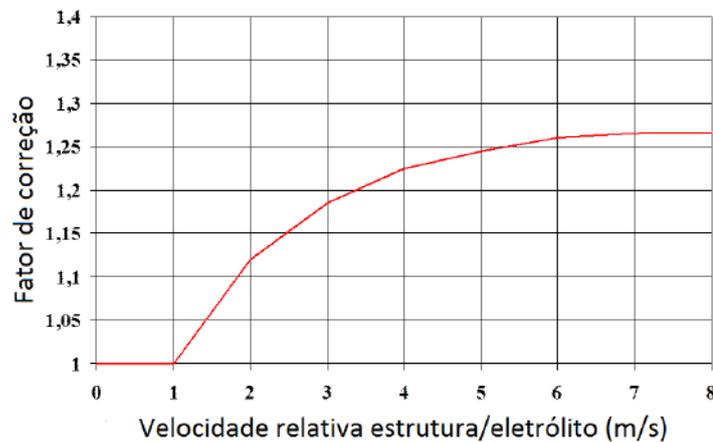
Eventualmente a fórmula pode ser simplificada de forma a aglutinar os dois termos  $j$  e  $f_c$  em um terceiro, o  $j_c$ , densidade de corrente para uma estrutura protegida, em ampères por metro quadrado:

$$I = S \times j_c \quad (5)$$

### 2.2.3 Efeito do fluxo do eletrólito

Uma vez que a técnica apresentada é usada no interior de dutos, um aspecto importante deve ser avaliado: o impacto da velocidade do eletrólito no consumo do zinco aspergido, sugerido neste trabalho.

DUTRA e NUNES [5] apresentam um gráfico que correlaciona a velocidade relativa do eletrólito em relação ao meio a um fator de correção para o cálculo da corrente de PC de uma estrutura (Figura 10). O movimento relativo aumenta a cinética das reações, devido a maior difusão dos íons formados e, em meios aerados, aumenta o suprimento de oxigênio à superfície catódica. Em ambos os casos a consequência é a redução da polarização.



*Figura 10: Fator de correção da corrente de PC em função da velocidade relativa estrutura/eletrólito [5]*

O estudo de LÓPEZ et al. [11] correlacionou o efeito do fluxo sobre a resistência à corrosão de um aço inox austenítico AISI 304L, em uma solução 3,5% NaCl. Embora o material do estudo tenha sido diferente, conclui-se que efeitos mecânicos ativam a superfície do aço, aumentando a densidade de corrente. A presença de sólidos aumenta ainda mais a influência do fluxo na corrosão.

## 2.3 Revestimentos metálicos

### 2.3.1 Geral

Engenharia de superfícies estuda os fenômenos que ocorrem na superfície dos materiais com o objetivo final de promover o aperfeiçoamento das suas propriedades. Todos os tipos de revestimentos, orgânicos, metálicos ou cerâmicos, têm como objetivo aprimorar as características superficiais da estrutura a qual são aplicados.

Revestimentos metálicos são aplicados com inúmeros objetivos, entre eles, resistência à corrosão por barreira ou sacrifício. Existem diversos métodos disponíveis comercialmente para aplicação de um revestimento metálico. A Figura 11 a seguir é um resumo das principais técnicas de aplicação de revestimentos metálicos disponíveis.

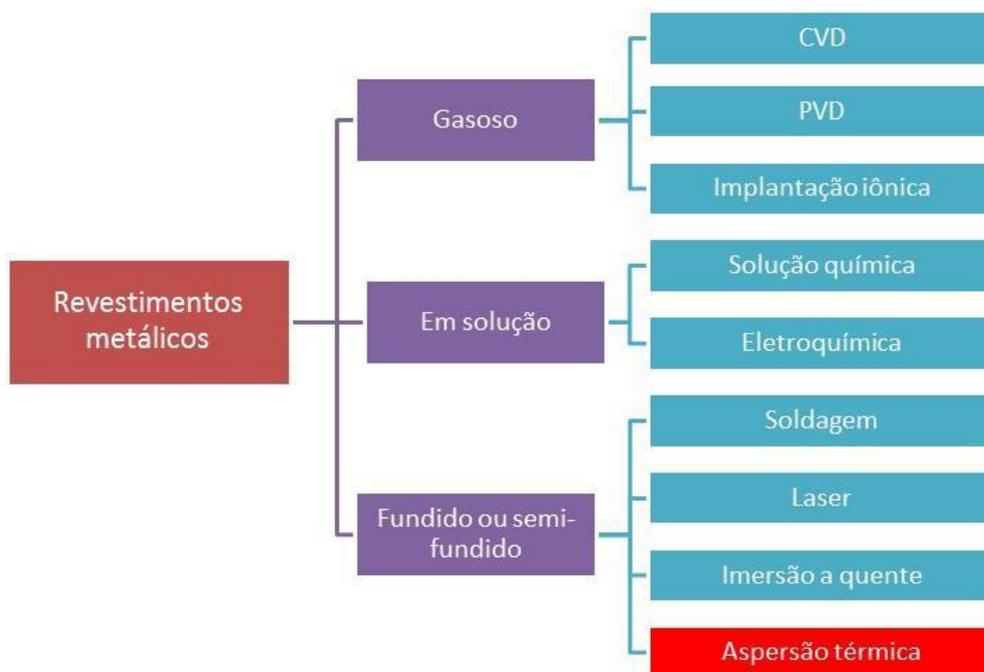
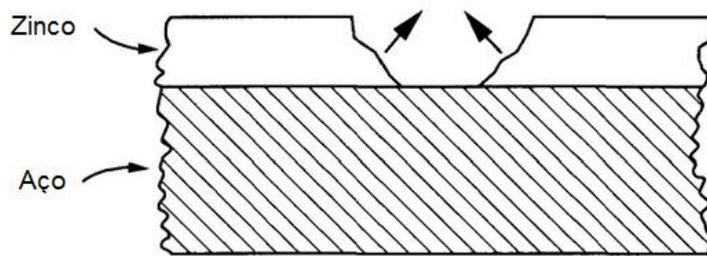


Figura 11: Revestimentos metálicos (autor)

Revestimentos metálicos por sacrifício são aqueles que utilizam metais com potencial de corrosão catódico em relação ao metal da estrutura que se quer proteger, corroendo preferencialmente. A Figura 12 exemplifica o mecanismo de atuação de um revestimento de zinco sendo consumido, preservando o aço, como nos aços galvanizados. Em caso de falhas ou poros, o metal base permanece protegido até que todo o metal de sacrifício seja consumido.

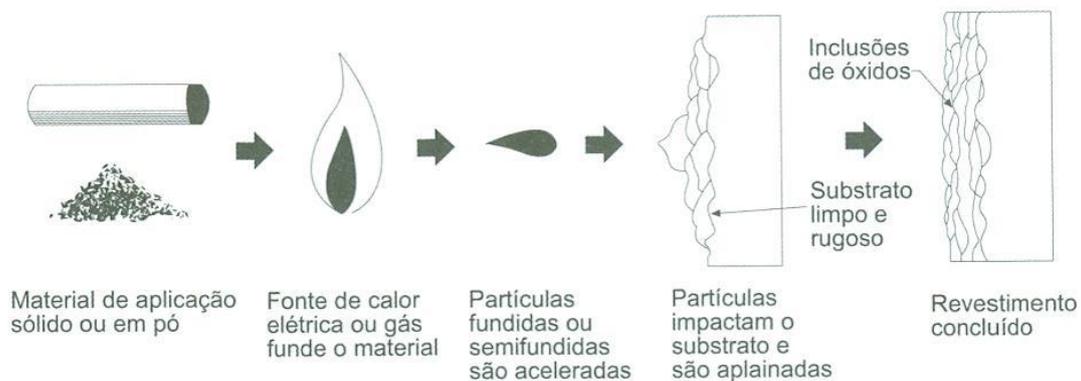


*Figura 12: Consumo do revestimento de zinco sobre uma estrutura de aço  
(adaptado de [12])*

### **2.3.2 Aplicação por aspersão térmica**

Aspersão térmica não é uma técnica nova. As primeiras experiências de deposição de camadas de metais sem o uso de adesivo ou imersão datam do início do século XX, embora tenha sido aprimorado durante a 2ª Guerra Mundial e durante a década de 1960, decorrente de pesquisas aeroespaciais.

A técnica consiste na deposição de materiais (metálicos ou não metálicos) fundidos ou semifundidos sobre um substrato previamente preparado, conforme ilustrado pela Figura 13. O material aplicado pode estar na forma de pó, vareta ou arame [13].



*Figura 13: Esquema do processo de aspersão térmica [13]*

O material aplicado é aquecido, mudando para um estado plástico ou fundido, e são acelerados por um gás comprimido, impelindo-o para o substrato. A ligação entre o material aspergido e o substrato pode ser mecânica, metalúrgica, física ou a combinação destas formas.

Os processos de aspersão térmica são geralmente classificados de acordo com o método de geração de calor. Os processos mais simples e mais utilizados são os seguintes:

- Chama: a queima de gases acetileno e oxigênio fundem o metal que é propelido por ar comprimido;
- Arco elétrico: o metal a ser depositado é alimentado por dois arames cujas pontas são fundidas devido a formação de um arco elétrico. As partículas fundidas são aceleradas também com o uso de ar comprimido.

Outras técnicas mais modernas, como plasma ou chama de alta velocidade tem por objetivo aspergir metais de alto ponto de fusão (ou até mesmo materiais cerâmicos).

A norma PETROBRAS N-2568 [14] é uma norma de procedimento que prescreve as atividades de qualificação, execução, controle de qualidade e manutenção de revestimentos metálicos de alumínio, zinco e aço inox aplicados por aspersão térmica. O objetivo é aumentar a durabilidade de equipamentos metálicos expostos a um meio corrosivo, utilizando metais eletronegativos (alumínio e zinco) ou um metal nobre (aço inox).

Este revestimento é tipicamente utilizado para cobrir toda a estrutura protegida, com uma espessura que pode variar entre 225 e 400  $\mu\text{m}$ . A fim de aumentar sua vida útil, um selante é aplicado sob o metal aspergido.

A garantia da qualidade da aplicação da metalização é obtida por meio de ensaios de qualificação e, corpos de prova devidamente preparados para este fim. Os ensaios cobertos pela norma PETROBRAS N-2568 [14] são:

1. Avaliação da espessura do revestimento, que deve variar entre 225 e 400  $\mu\text{m}$ , como descrito anteriormente, aferido pela média da leitura da espessura de cinco amostragens em corpos de prova especialmente preparados;
2. Ensaio de dobramento, onde o corpo de prova não pode ter indícios de trincamento grosseiro ou deslocamento;

Ensaio de aderência, de acordo com a NBR 15877 [15], com utilização de pinos colados em um corpo de prova revestido. Após a cura da cola, estes pinos são tracionados com o apoio de um dispositivo hidráulico ou pneumático até o rompimento. Os valores de aceitação estão descritos na Tabela 2:

Tabela 2: Valores de adesão para esquemas de aspersão térmica [14]:

Material aspergido	Aspersão a arco elétrico		Aspersão a Chama
	Valor mínimo individual (MPa)	Valor médio (MPa)	Valor mínimo individual (MPa)
Alumínio	7	10	7
Ligas de zinco (85Zn15Al)	7	10	7
Zinco	5	7	5
Aços inoxidáveis	10	14	10

### 2.3.3 Cuidados e limitações do uso de zinco

A eficiência do zinco, atuando como anodo de uma pilha de corrosão, pode ficar comprometida, dependendo dos contaminantes presentes no fluido. É imprescindível conhecer as características do eletrólito para aplicar a solução sem inconvenientes futuros.

LI et al. [16] realizaram ensaios de corrosão atmosférica e imersão em um ambiente rico em enxofre, comparando o zinco aspergido com um revestimento rico em zinco (*zinc-rich powder* - ZRP). A Figura 14 mostra o aspecto micrográfico da seção transversal do corpo de prova utilizado, enfatizando a presença de poros e trincas na superfície do revestimento.

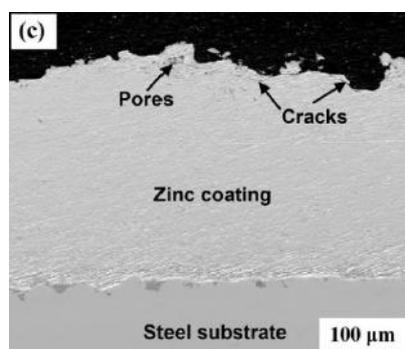


Figura 14: Aspecto micrográfico da seção transversal do corpo de prova [16]

No estudo, em um ano de ensaio de corrosão atmosférica, a perda de massa verificada foi linear com tempo. O potencial eletroquímico das amostras foi gradualmente ficando mais negativo à medida que os produtos de corrosão eram formados. O estudo concluiu ainda que o consumo do ZRP é menor que o zinco aspergido. É importante ressaltar que o trabalho considera que todo o corpo de prova está revestido, portanto um consumo baixo de zinco é sempre desejável.

LIUA et al. [17] avaliaram os efeitos do pH e da concentração de cloretos no zinco galvanizado sob uma solução de camada de corrosão simulada (SRL – *simulated rust layer*) de  $Zn_5Cl_2(OH)_8$ . Verificou-se que o comportamento de corrosão do aço galvanizado era dependente dos valores de pH e da concentração de  $Cl^-$ . Em uma solução muito alcalina (pH 13), o material apresenta características passivadoras que inibem a corrosão no substrato. Porém, o  $Cl^-$  ataca a camada do revestimento, reduzindo seus efeitos protetores.

VU et al. [18] traçaram diagramas de equilíbrio do zinco, mostrando a concentração das espécies em soluções ricas em cloreto e em sulfato. O comportamento do zinco, indicado na Figura 15, é similar nos dois casos, com a precipitação de produtos de zinco em condições neutras e alcalinas.

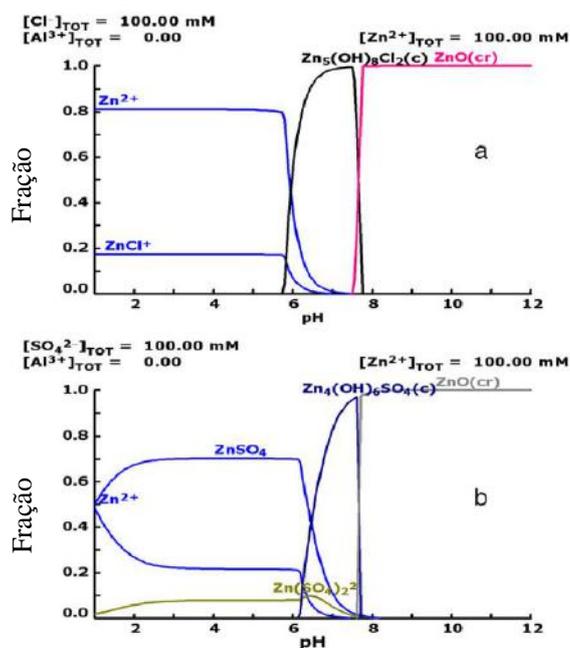


Figura 15: Concentração de espécies de zinco (a) em meio de cloreto e (b) em meio de sulfato [18]

O mesmo estudo de VU et al. [18] também mediu a variação do perfil do pH nas soluções de cloreto e sulfato na interface aço-revestimento zinco-alumínio. Verificou-se que o aumento do pH devido às reações catódicas foi limitado a uma região muito próxima da interface, não alterando significativamente a solução como um todo.

TADA et al. [19] estudaram a distribuição espacial do produto de corrosão do zinco eletrodepositado em um substrato de aço, em um meio 0,01 M NaCl. Embora seja esperado o aumento do pH na superfície do aço em função das reações catódicas do par galvânico, este aumento não foi observado próximo da interface zinco/aço (aproximadamente 1 mm), onde há concentração de  $Zn^{2+}$ .

O limite do alcance da proteção provida pelo zinco deve ser motivo de preocupação também já que está diretamente ligado à resistividade do meio. A Figura 16, adaptada de MARCUS e MANSFELD [20], mostra a distribuição de potencial ao longo de uma haste semi-galvanizada, comparando eletrólitos com duas resistividades distintas.

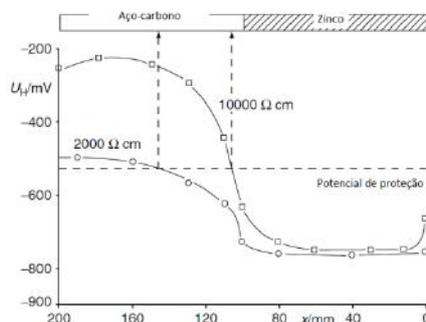


Figura 16: Distribuição de potencial ao longo de uma haste semi-galvanizada para duas resistividades distintas (adaptada de [20])

## 2.4 Técnicas de prevenção da corrosão no interior de tubulação

O controle da corrosão no interior de uma tubulação não é simples. Diversas técnicas podem ser empregadas neste processo. PAPA VINASAM [21] descreve detalhadamente as atividades comprovadamente efetivas no controle da corrosão interna. Algumas medidas visam alterar as características do projeto e outras estão ligadas a procedimentos de operação das linhas, conforme o esquema da Figura 17 a seguir. Infelizmente, cada alternativa apresenta algum tipo de inconveniente.



Figura 17: Medidas de prevenção de corrosão no interior de tubulação

#### 2.4.1 Controle do escoamento

É comum encontrar operadores de dutos que seguem as condições operacionais citadas por EMMANUEL [22]: velocidade mínima do fluido de 1 m/s e concentração de água inferior a 20%, garantem um oleoduto livre de corrosão. Considera-se que, nestas condições, a água contida no óleo bruto fica em dispersão no óleo e não entra em contato com as paredes internas do duto. Entretanto, o regime de trabalho e a presença de H<sub>2</sub>S podem alterar esta premissa e medidas adicionais necessitam ser tomadas.

#### 2.4.2 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias que, quando presentes em concentrações baixas no meio corrosivo, reduzem a corrosão. Esses produtos não devem reagir com o meio e não devem interferir na qualidade do produto.

De acordo com PAPA VINASAM [21], a seleção do inibidor é feita em três etapas: avaliação da sua eficiência, avaliação de suas propriedades secundárias e classificação das alternativas, onde os resultados técnicos são confrontados para definição do melhor custo/benefício. O volume de inibidor necessário deve ser calculado em função do volume escoado, relação óleo/gás/água e área de aço exposta.

Com frequência, na indústria de óleo e gás, é necessária a injeção de produtos químicos para controle de microrganismos ou para inibir a formação de parafinas ou hidratos.

### **2.4.3 Passagem de pig**

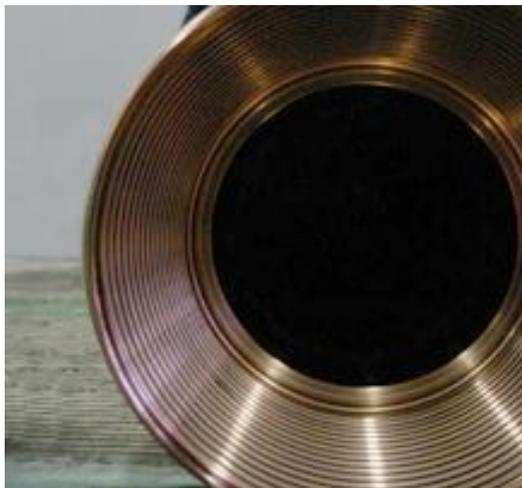
*Pig*, na indústria de óleo e gás, é qualquer dispositivo que é conduzido no interior de um duto a uma velocidade controlada. PAPA VINASAM [21] classifica os *pigs* em três grupos, de acordo com sua funcionalidade: limpeza, vedação e inspeção interna.

*Pigs* de limpeza removem sujeira em geral acumulada, como depósitos sólidos e parafinas. *Pigs* de vedação são usados para escoar água acumulada, aplicar inibidores, separar produtos. Estes dispositivos são geralmente utilizados em sequência para mitigar a corrosão interna.

### **2.4.4 Aumento da espessura da parede e mudança de material**

O aumento da espessura da parede do tubo ou a mudança do material utilizado influenciam diretamente o custo de uma obra, seja pelo aumento do peso final do produto ou pela utilização de uma liga metálica especial e onerosa.

Uma forma de minimizar os custos de uma liga resistente à corrosão é utilizá-la somente na interface com o fluido corrosivo, por meio de um “cladeamento” ou seja, o uso de um revestimento metálico. A Figura 18 ilustra um tubo nesta condição.



*Figura 18: Aplicação de liga resistente à corrosão [1]*

### 2.4.5 Revestimento interno orgânico

O revestimento interno dos tubos, com um material orgânico, visa isolar o metal do meio corrosivo. A eficiência da medida depende da forma de aplicação do mesmo e, eventualmente, do tipo de conexão entre tubos utilizada.

#### 2.4.5.1 Liner interno

A tecnologia do *liner* interno também é muito utilizada e consiste em inserir um tubo termoplástico no interior de um tubo de aço existente. É utilizada principalmente para a reabilitação de dutos com incidência de corrosão interna, embora possa ser aplicada a novos projetos. A inserção do *liner* é feita com o seccionamento do duto de aço em seções que podem chegar a comprimentos superiores a 1 km. A Figura 19 mostra o momento do puxamento de um *lining* por uma seção de duto da PETROBRAS. O fechamento das seções é feito por meio de flanges. Existe a possibilidade de falha por colapso em sistemas com a presença de gás associado e cuidados na escolha do material termoplástico devem ser tomados para evitar sua degradação precoce. A norma NACE RP0403-2004 [22] apresenta requisitos de projeto, instalação e operação dos *liners* termoplásticos.



Figura 19: Instalação de liner [1]

#### 2.4.5.2 Revestimento interno de tubos em fábrica

O uso de tubos revestidos internamente é bastante comum em gasodutos, porém com objetivo de diminuir o atrito do gás com a parede do tubo e, conseqüentemente, aumentar a eficiência dos compressores.

Eventualmente, verificou-se que este revestimento possui características isolantes, portanto, anticorrosivas. Começou a ser utilizado com esse propósito em dutos cujas conexões são flangeadas ou são tipo ponto e bolsa (sem a necessidade de solda, muito utilizados por empresas da área de saneamento).

Tubos revestidos soldados entre si são problemáticos, uma vez que a temperatura da solda queima o revestimento interno. Conseqüentemente, a extremidade dos mesmos não pode ser revestida. A pequena área do tubo próximo à sua extremidade que não possui revestimento é denominada colarinho ou *cutback* (Figura 20).

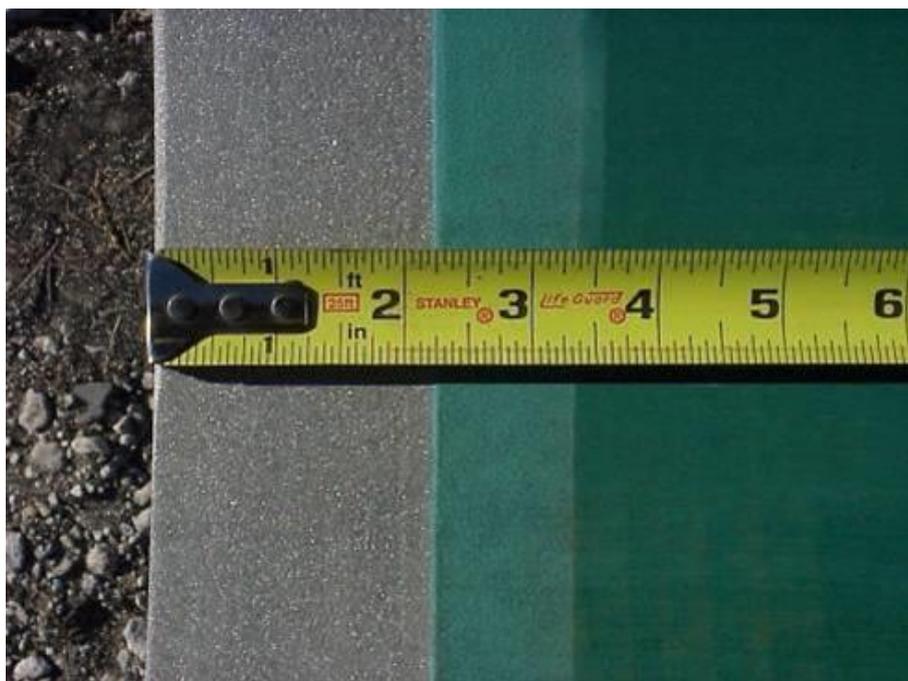
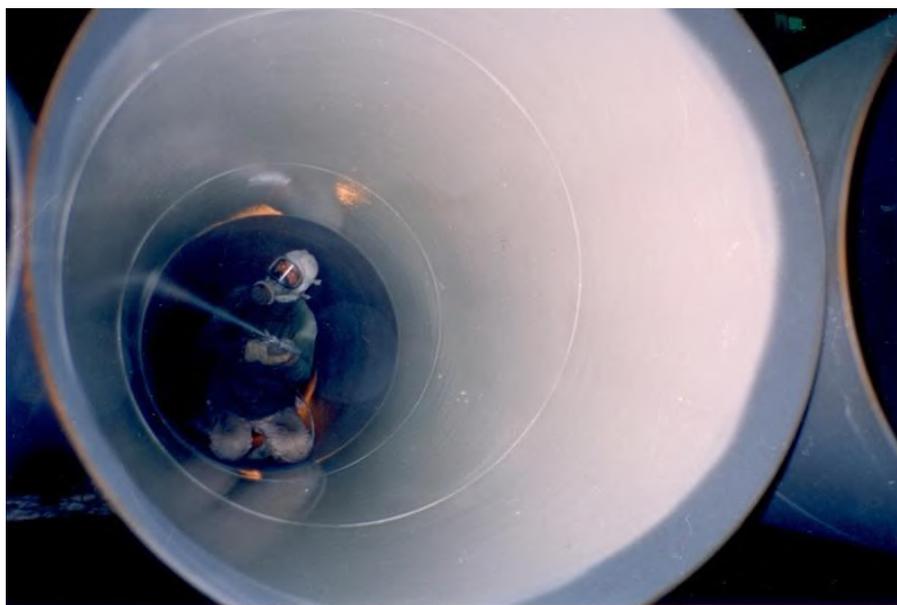


Figura 20: Detalhe do colarinho [1]

Nessa condição, tubos soldados que possuem revestimento interno, se faz necessário implantar uma proteção adicional para a região da solda. Entre as possíveis técnicas aplicáveis, se destacam as seguintes:

### 2.4.5.2.1 Pintura

A pintura manual (Figura 21) é amplamente difundida na construção e montagem de dutos, principalmente em adutoras de grande diâmetro. No entanto, existem pontos negativos muito significativos, como a exposição do trabalhador a um ambiente confinado altamente insalubre, além da falta de garantia da qualidade do produto final, devido à dificuldade de aplicação e inspeção do revestimento. A logística da obra também é muito afetada, já que o alcance do pintor é de um ou no máximo dois tubos soldados em sequência.



*Figura 21: Pintura manual [24]*

Com o uso de uma haste, é possível revestir a junta soldada pela extremidade adjacente, descartando a necessidade da passagem de um trabalhador no interior do tubo. A limitação neste caso se deve à qualidade da pintura aplicada, que cai com o aumento do diâmetro e à logística da obra, em função do tamanho da haste.

Com a ajuda de um robô especialmente projetado para este fim, consegue-se aplicar pintura nas juntas com uma alta qualidade. No entanto, pontos negativos têm se destacado: limitação de fabricantes que fornecem a tecnologia, elevadas despesas ligadas à logística de montagem do duto, limitação de alcance durante a obra, impossibilidade de revestir os *tie-ins*, ou seja, nos locais onde são executadas as interligações de colunas ou trechos de duto.

#### **2.4.5.2.2 Luva interna**

A luva interna (Figura 22) funciona isolando a região não revestida da junta. Acoplada internamente, ela é soldada junto aos tubos. Infelizmente, para grandes diâmetros, pequenas imperfeições entre tubos e a luva geram enormes dificuldades para a montagem dos mesmos e facilitam a ocorrência de falhas de vedação que, na prática, inviabilizam esta solução.



*Figura 22: Luva interna [25]*

#### **2.4.5.2.3 Proteção catódica com anodos internos**

Anodos soldados no interior de tubos têm sido usados com certa frequência em projetos de dutos de transporte de água da PETROBRAS. A técnica consiste em proteger catodicamente a região sem revestimento do duto com a instalação de anodos próximos à extremidade dos tubos e é prevista em normas estrangeiras, como a EN 12499 [26]. Esta prática não é nova, porém antigamente era limitada, devido à restrição imposta ao diâmetro interno da linha.

A grande inovação nos últimos anos foi o início da utilização de anodos achatados (Figura 23), tipo “linguado”, que permitem a passagem de *pigs* de limpeza e de inspeção. Como desvantagens, estão: limitação do diâmetro do tubo (solução recomendada para diâmetros superiores a 12’’), instalação artesanal, e impossibilidade de ser utilizado em dutos de petróleo com baixo teor de água, uma vez que a água se concentra na geratriz inferior e durante a construção de um duto não é possível garantir que o anodo permaneça nesta posição.



*Figura 23: Anodos internos instalados em tubos (autor)*

#### **2.4.5.2.4 Aspersão térmica**

Esta técnica é uma evolução da aplicação dos anodos internos, com aplicação da liga metálica que funciona como anodo na adjacência do colarinho da tubulação, por toda sua circunferência. (Figura 2).

É necessário que a massa de metal aspergida seja similar à massa dos anodos, calculada como se fosse um sistema tradicional de PC. Detalhes da aplicação e ensaios realizados para utilização desta técnica estão em 2.6.1.

## **2.5 Proteção de juntas soldadas de dutos com zinco aspergido**

A ideia de proteger juntas soldadas de dutos por meio de aspersão de alumínio e zinco une duas técnicas de proteção anticorrosiva: PC galvânica e revestimento metálico por sacrifício.

GERVÁSIO et al. [27] apresentaram os resultados dos estudos preliminares desta técnica, inicialmente utilizando alumínio e zinco. Estes estudos foram realizados em três etapas:

- Aplicação dos revestimentos em diferentes condições;
- Ensaios de soldagem;
- Ensaios de corrosão.

As diferentes condições ensaiadas estão resumidas na Tabela 3. Foram avaliados qual seria o menor colarinho possível sem que o revestimento fosse afetado pelo calor da solda circunferencial e a aplicabilidade de camadas mais espessas que a normalizada. Nota-se que, com o aumento do colarinho, aumenta-se a área de aço exposta e, conseqüentemente, a massa de metal aspergido, representada pelo aumento da espessura.

*Tabela 3: Condições avaliadas [27]*

Material aspergido	Colarinho (mm)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
Alumínio / zinco	0	225 a 400
Alumínio / zinco	5	540
Alumínio / zinco	20	2000

Os ensaios de soldagem ajudaram na determinação do colarinho mínimo. Anéis de tubos nas diferentes configurações foram soldados entre si. É possível visualizar os anéis soldados na Figura 24. As soldas nos colarinhos de 0 e 5 mm apresentaram defeitos de porosidade, enquanto com 20 mm, não ocorreram problemas.



*Figura 24: Anéis de tubo soldados*

O trabalho de MOREIRA et al. [28] apresentou os resultados de ensaios de imersão em água de produção e em água do mar sintética, avaliando a taxa de consumo por perda de massa do zinco e alumínio aspergido e determinando a corrente galvânica dos pares revestimento/aço-carbono. Este trabalho, no entanto, foi realizado antes da definição das premissas de aplicação e qualificação da aspensão térmica em campo (vide item 2.6.1).

A Figura 25 destaca o aspecto de corpos de prova imersos na água do mar sintética por 90 dias, protegido pelo zinco aspergido com colarinho de 20 mm (esquerda) e sem proteção (direita).

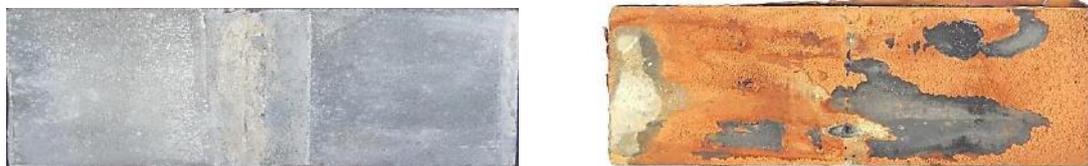


Figura 25: Aspecto de corpos de prova imersos na água do mar sintética, protegido pelo zinco aspergido com colarinho de 20 mm (esquerda) e sem proteção (direita)

O estudo demonstrou que tanto o zinco quanto o alumínio mostraram-se eficazes na proteção da junta. No entanto, o zinco apresentou maior estabilidade nos eletrólitos avaliados (Tabela 4) e teve sua perda de massa similar à de um anodo de PC. Esta observação foi fundamental para determinar as premissas de projeto utilizadas no oleoduto de 32 polegadas descrito no item 2.5.1 a seguir.

Tabela 4: características dos eletrólitos avaliados [28]

Meio de ensaio	pH	Condutividade (mS/cm)	Teor de íons cloreto (mg/l)	Teor de íons Fe (mg/kg)	Teor de íons Al (mg/kg)	Teor de íons Zn (mg/kg)
Água do mar sintética	8,20	110,1	$(20,21 \pm 0,19) \cdot 10^3$	< 2	< 2	< 1
Água produzida	7,57	78,2	$(32,22 \pm 0,67) \cdot 10^3$	< 2	< 2	< 1

### 2.5.1 Aplicação de aspersão do zinco em campo

O uso de zinco aplicado por aspersão térmica para proteção da junta soldada foi utilizado em campo, em um oleoduto de 32 polegadas da PETROBRAS, cuja construção iniciou-se em 2015 (Figura 26).

De acordo com informações do projeto, todos os tubos foram fornecidos de fábrica com revestimento orgânico, com um colarinho de 25 mm. Foi determinado que cada extremidade de tubo seria metalizada com 2,38 kg de zinco, distribuídos por uma faixa de 100 mm. A massa foi calculada de acordo com os seguintes parâmetros de PC:

- Densidade de corrente: 70 mA/m<sup>2</sup>;
- Fator de correção da velocidade do fluido: 1,20;
- Vida útil: 30 anos;
- Fator de utilização do revestimento: 0,8;
- Capacidade de corrente do zinco: 740 Ah/kg.



*Figura 26: Aplicação de metalização em tubulação (autor)*

Como não é possível medir com precisão a quantidade de zinco depositado em um tubo que pesa algumas toneladas, é necessário realizar ensaios de qualificação, de forma a garantir que os parâmetros mínimos de projeto sejam atendidos.

A qualificação consiste na confecção de duas chapas de aço com área idêntica à superfície a ser metalizada no duto. As chapas são jateadas até metal quase branco, para limpeza e criação da rugosidade necessária. Em seguida, são pesadas e metalizadas.

O tempo de metalização é determinado na qualificação, considerando o modelo da máquina aspersora, a regulagem (tensão, corrente, vazão de ar comprimido) e as características do arame utilizado. Mudanças nos parâmetros implicam em novos ensaios.

Os critérios de verificação da qualidade de uma aplicação tradicional da aspersão térmica do zinco são diferentes dos critérios utilizados em uma aspersão para a proteção da junta soldada de um duto. Os objetivos são ligeiramente diferentes:

- Tradicional: cobertura de toda estrutura a ser protegida, minimizando ao máximo o contato do substrato com o meio corrosivo. Espessuras típicas entre 225 e 400  $\mu\text{m}$ .
- Proteção da junta soldada: o colarinho permanece desprotegido durante toda a vida útil do duto. A massa de material aspergido ganha importância e a espessura típica pode ultrapassar 1 mm, dependendo das premissas de projeto.

O resultado final da aplicação da aspersão térmica no projeto do oleoduto pode ser visto na Figura 27, onde é possível observar a faixa de zinco nas extremidades dos tubos.



*Figura 27: Tubos aspergidos (fonte: autor)*

## 2.6 Perspectivas

Ao analisar todos os aspectos envolvidos na proteção anticorrosiva no interior de uma tubulação descritos neste trabalho, tem-se a dimensão da dificuldade de implementar ações práticas, econômicas e eficientes.

Não existe uma solução definitiva a ser adotada em todos os casos e essa complexidade abre caminhos para novas tecnologias, ou, no caso específico deste trabalho, adaptação de tecnologias já consolidadas para um uso totalmente novo.

Oleodutos de transporte de petróleo com qualquer teor de água são o principal foco desta tecnologia, uma vez que toda a circunferência dos tubos recebe o zinco aspergido. No entanto, pode ser utilizada em adutoras, emissários e dutos de água em geral, que muitas vezes tem seu controle anticorrosivo negligenciado.

Este trabalho visa abrir uma nova alternativa prática e viável para a prevenção de corrosão no interior de tubos soldados, através da realização de ensaios eletroquímicos que comprovam a efetividade da técnica estudada em meios com diferentes condições de corrosividade.

### 3 Metodologia

Foram preparados corpos de prova aspergidos com zinco objetivando: determinar a extensão da proteção; avaliar o consumo do zinco e a qualidade do revestimento aplicado.

Os corpos de prova foram retirados de dois trechos de tubos metalizados e soldados. Na Figura 28, é possível visualizar a amostra utilizada.



*Figura 28: Segmento utilizado na fabricação dos corpos de prova (fonte: autor)*

Os tubos utilizados nos ensaios foram fabricados a partir de chapas de aço-carbono, PSL 2, grau X70, com costura por arco submerso e espessura de parede 0,438 polegadas, atendendo as especificações da API 5L [29]. A composição química do aço-carbono usado na fabricação do tubo está informada na Tabela 5 e foi retirada da ASTM A 751 [30]:

*Tabela 5: Composição química do aço-carbono utilizado no tubo ensaiado (%m/m máxima)*

C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	Cu	Ni	Cr	Mo
0,12	0,45	1,70	0,025	0,015	Nb + V + Ti ≤ 0,15			0,50	0,50	0,50	0,50

O primeiro passe da solda de união entre tubos foi executado pelo método de soldagem por arco elétrico com gás de proteção ativo (MAG – *metal active gas*) na proporção 95% ar / 5% O<sub>2</sub>. Foram utilizados eletrodos E80C-NI1, cuja especificação química, de acordo com a AWS A5.28 [31] está na Tabela 6:

*Tabela 6: Composição química do eletrodo utilizado no primeiro passe da solda circumferencial (%m/m máxima)*

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>
0,12	0,90	1,50	0,025	0,030	0,35	0,80- 1,10	0,50	0,30

Os tubos foram metalizados conforme especificações descritas no item 2.5.1. Antes, porém, foram realizados ensaios de qualificação.

Para a qualificação foram utilizados dois corpos de prova em formato de chapas com dimensões de 500 mm x 256 mm, com área equivalente à metade da área a ser metalizada no tubo de 32 polegadas. Realizou-se a limpeza das chapas e o jateamento das suas superfícies com abrasivo óxido de alumínio.

O zinco aspergido foi fornecido em bobinas com seção transversal de 2,5 mm<sup>2</sup> e ajustada a regulagem do equipamento para uma taxa de deposição de 25 kg por hora.

Por critério da metodologia da qualificação, definiu-se que um dos corpos de prova, CP-1, receberia toda a massa de zinco especificada em projeto (2,38 kg), enquanto o outro, CP-2, receberia metade desta massa. O tempo total de metalização por extremidade do tubo seria determinado pelo CP-1, enquanto no CP-2 obter-se-ia a espessura final do zinco.

Para garantir que a massa especificada em projeto seja totalmente depositada, as chapas foram pesadas antes e após o término da aspersão. Nas condições pré-determinadas na qualificação, foram necessários 13 minutos para que fossem depositados 2,428 kg de zinco aspergido no CP-1, resultando em uma espessura média de 3,6 mm, e 6 minutos e 30 segundos para depositar 1,236 kg no CP-2, resultando em uma espessura média de 1,6 mm.

O critério da norma PETROBRAS N-2568 [14] quanto ao ensaio de dobramento não pode ser atingido, devido à alta espessura do revestimento, como pôde ser visto na Figura 29. Adotou-se como critério de aceitação o não deslocamento do revestimento.

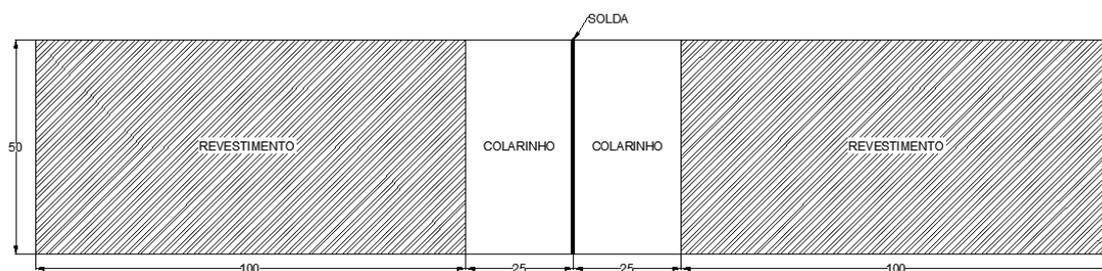


*Figura 29: Amostras após ensaio de dobramento*

Foram realizados ensaios de tração (três repetições por chapa), onde atingiu-se uma tensão média de 10,4 MPa no CP-1 e 9,5 MPa no CP-2, valores superiores ao especificado para o zinco na norma PETROBRAS N-2568 [14].

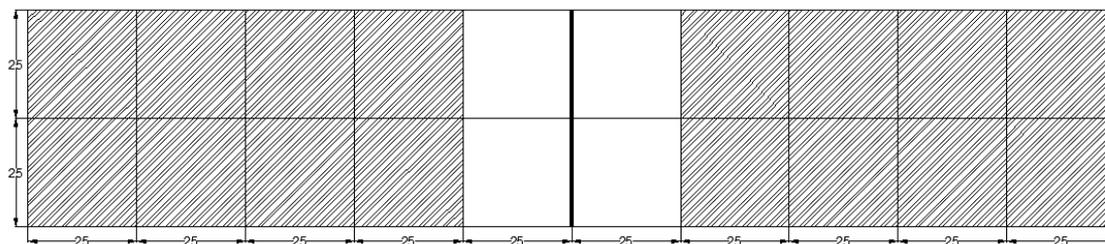
### 3.1 Preparação dos corpos de prova

O segmento foi cortado em corpos de prova retangulares com as dimensões em milímetros indicadas na Figura 30, totalizando uma área de 12500 mm<sup>2</sup>, que representa uma seção do sistema de proteção do oleoduto. Nota-se que a área anódica, representada pelo revestimento, é quatro vezes maior que a área catódica, representada pelo colarinho.



*Figura 30: Corpo de prova retangular (fonte: autor)*

Alguns corpos de prova retangulares foram cortados em partes menores quadrangulares, cujas dimensões em milímetros estão indicadas na Figura 31. Cada corpo de prova quadricular terá uma área de  $625 \text{ mm}^2$ .



*Figura 31: Corpos de prova quadrangular (fonte: autor)*

A Figura 32 apresenta um corpo de prova quadricular já cortado. Pode-se claramente ver pela diferença de coloração o aço carbono, de maior espessura, e o revestimento de zinco solidamente aderido na sua extremidade direita.



*Figura 32: Detalhe do corpo de prova*

Para realização dos ensaios, todos os corpos de prova foram isolados, de forma que somente uma das faces ficasse em contato com o eletrólito.

Como premissa básica, para simular a real condição submetida por um tubo, não foi realizada nenhum tipo de preparação de superfície do revestimento e do metal base.

## 3.2 Preparação dos meios

Diferentes meios foram utilizados com o objetivo de mapear condições desfavoráveis à aplicação da técnica. Os eletrólitos a seguir foram utilizados para todos os ensaios descritos a seguir:

- 1) Água do mar sintética, preparada em conformidade com a ASTM D 1141 [32], identificado como MEIO 1;
- 2) Água de formação sintética, com características similares à amostra 2 da Tabela 1, identificado como MEIO 2;
- 3) Água de formação sintética, com características similares à amostra 3 da Tabela 1, identificado como MEIO 3;

Para determinação do volume de solução dos ensaios em relação à área da superfície de contato das superfícies ensaiadas foi usado o critério da NACE TM0169/G31 [33], que estabelece a razão mínima de  $0,20 \text{ mL/mm}^2$ .

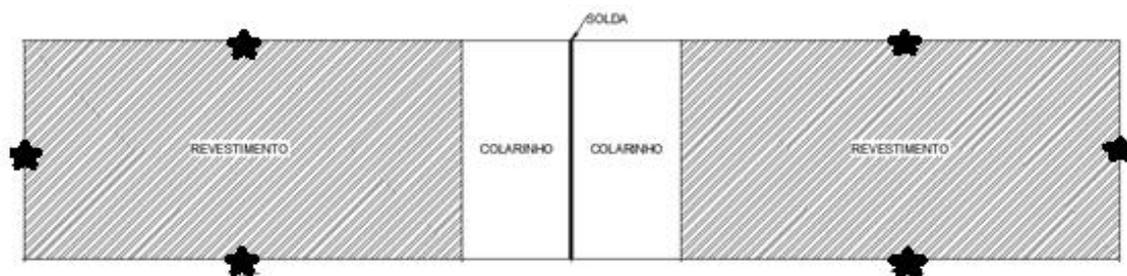
## 3.3 Ensaios de caracterização

Foram realizados diversos ensaios nos meios e no material metálico para obter, com maior precisão possível, todas as características importantes para análise final dos dados coletados. A caracterização foi feita antes e após a execução dos ensaios de imersão e ensaios eletroquímicos, descritos nos itens 3.4 e 3.5, respectivamente.

### 3.3.1 Revestimento de zinco

Foi realizada a análise química do revestimento de zinco aplicado através da técnica de difração de raios-X. Cabe ressaltar que, embora zinco puro tenha sido aplicado sob a superfície de aço do tubo, nenhuma preparação da superfície foi realizada, de forma a simular a aplicação de campo, quando um tubo pode ficar estocado por longos períodos sem uma adequada proteção contra intempéries até que seja utilizado.

Adicionalmente foi realizada uma análise estatística da espessura de zinco metalizada, em seis pontos distintos dos corpos de prova retangulares. O procedimento utilizado para aplicação do zinco, manualmente, não favorece a uniformidade da camada metalizada. A Figura 33 indica os pontos onde as espessuras foram coletadas, medidas com o auxílio do microscópio digital Zeiss modelo Smartzoom 5.



*Figura 33: Corpo de prova retangular (fonte: autor)*

Foi realizada a análise visual dos corpos de prova após os ensaios de imersão, por meio de macro e microfotografia.

### **3.3.2 Meios**

Os meios, preparados em conformidade com 3.2, foram avaliados ao longo e ao final do ensaio de imersão. Foram realizadas medições de pH, de condutividade e análise química ao final do ensaio de corrosão. Os dados do resultado da análise química das águas foram utilizados para a elaboração de Diagramas Eh-pH (Diagramas de Pourbaix) do zinco e do ferro, com auxílio do *software* HSC versão 9.2.2.

### **3.3.3 Avaliação dos produtos de corrosão**

Enquadra-se neste item a caracterização, por difração de raio X, dos precipitados encontrados nos corpos de prova após o ensaio de imersão.

## 3.4 Ensaios de imersão

### 3.4.1 Simulação da proteção

Utilizando um corpo de prova retangular, foi realizado o acompanhamento do potencial do par galvânico zinco e aço-carbono ao longo do tempo, nos três meios descritos no item 3.2 (Figura 34).

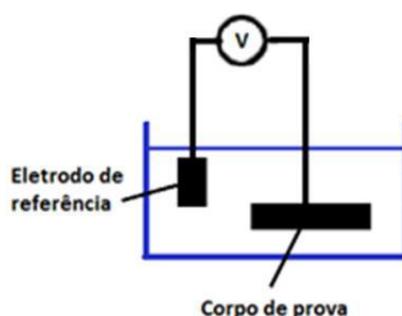


Figura 34: Esquema de montagem do ensaio de imersão (fonte: autor)

O objetivo do ensaio foi verificar o comportamento do zinco nos meios estudados, observando se houve formação de camadas de passivação que poderiam limitar sua eficiência.

Para este ensaio, foram projetados recipientes retangulares, com as dimensões de  $(250 \times 150 \times 150) \text{ mm}^3$ , suficientes para conter 4 l de água, volume acima do mínimo necessário para cada amostra, que seria de 2,5 l.

Ao todo, seis recipientes foram utilizados para realização de ensaios em duplicata para cada um dos meios. A duração total dos ensaios foi de três meses.

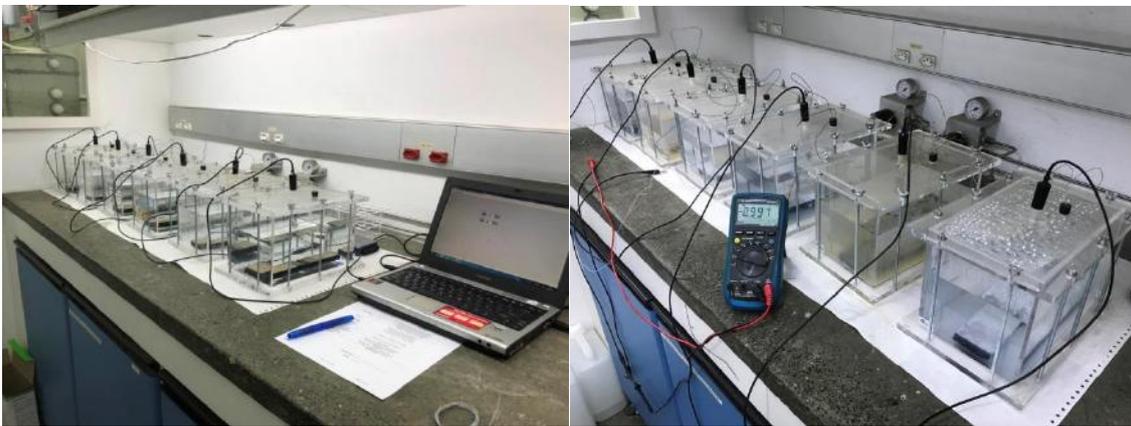
Os eletrodos de referência utilizados nos ensaios foram de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl).

Para o registro do potencial foram usados dois dispositivos para aquisição de dados USB-6002 da *National Instruments*, que possui quatro canais analógicos de entrada, resolução de 16 bits e impedância de entrada superior a  $1 \text{ G}\Omega$ , idêntico ao apresentado na Figura 35.



*Figura 35: Dispositivo para aquisição de dados [34]*

A Figura 36 apresenta as células usadas no ensaio de imersão, com, aproximadamente, 3 meses de duração.



*Figura 36: Montagem do ensaio de imersão*

Concluído o ensaio de imersão, foram coletadas as seguintes informações adicionais:

- 1) Análise química dos meios, para atestar se as características dos mesmos não sofreram alterações significativas e se não há indícios da presença de íons de ferro;
- 2) Análise visual dos corpos de prova;
- 3) Ensaio de difração por raio X (DRX) dos precipitados encontrados nos corpos de prova, separando aqueles encontrados sobre o revestimento de zinco daqueles encontrados sobre o aço-carbono.

### 3.4.2 Corrosão do aço

Utilizando os corpos de prova quadrilobulares sem revestimento de zinco, ou seja, sem nenhum tipo de proteção, foi avaliada a corrosividade dos meios através do ensaio de imersão por um mês em células que não estavam hermeticamente fechadas. Na Figura 37, é possível visualizar o ensaio em dois momentos distintos, ao início (à esquerda) e ao final, um mês depois (à direita). Observa-se claramente a presença de precipitados de óxido de ferro no fundo das células ao final do ensaio.



*Figura 37: Esquema de montagem do ensaio de avaliação da corrosão do aço no início (esquerda) e ao final (direita) do mesmo*

Ao final do período estabelecido, os corpos de prova foram decapados quimicamente em solução de Clark ( $50 \text{ g/l SnCl}_2 + 20 \text{ g/l SbO}_3$  em  $1 \text{ l HCl}$ ) e analisados no microscópio digital Zeiss modelo Smartzoom 5.

## 3.5 Ensaios eletroquímicos

Ensaios eletroquímicos foram usados para estudos dos mecanismos de corrosão, além de fornecer dados sobre a cinética das reações de corrosão.

### 3.5.1 Polarização anódica e catódica

Curvas de polarização  $E \text{ (V)} \times i$  foram obtidas para determinar o comportamento anódico e catódico dos materiais (metalizado e não metalizado) em diferentes condições. Assim, foi verificado o efeito da agressividade do meio.

A norma ASTM G5 [35] foi utilizada como referência para a execução dos ensaios e avaliação dos resultados. A Figura 38 mostra o esquema do ensaio.

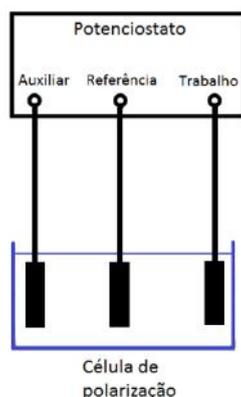


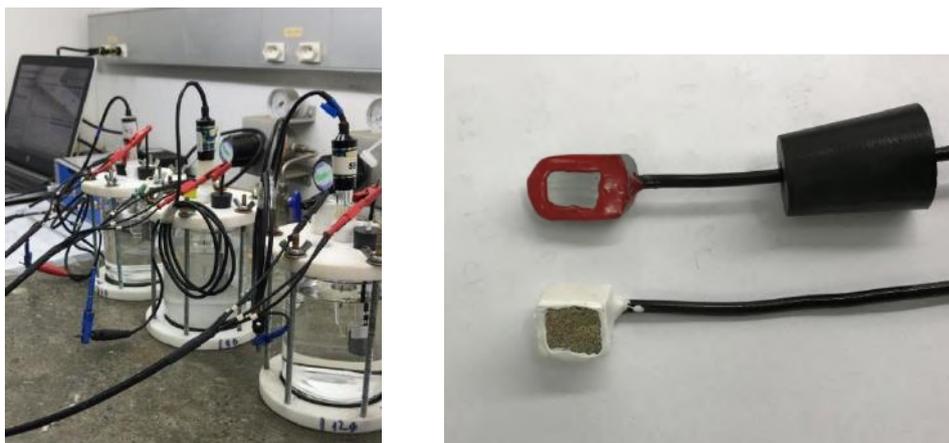
Figura 38: Esquema de montagem do ensaio eletroquímico (autor)

A Tabela 7 mostra o resumo das dimensões dos corpos de prova utilizados. Os CP's de aço foram polarizados catodicamente, enquanto os CP's de zinco foram polarizados anodicamente. Estes dados são importantes para o cálculo da densidade de corrente de polarização. Foram realizados ensaios em triplicata para cada uma das condições. O primeiro número refere-se ao meio utilizado, enquanto o segundo, à identificação de cada corpo de prova.

Tabela 7: Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de polarização

Ensaio	Área (mm <sup>2</sup> )	Ensaio	Área (mm <sup>2</sup> )
<b>Anódico 1-1</b>	44,79	<b>Catódico 1-1</b>	76,96
<b>Anódico 1-2</b>	58,45	<b>Catódico 1-2</b>	77,04
<b>Anódico 1-3</b>	82,43	<b>Catódico 1-3</b>	68,03
<b>Anódico 2-1</b>	55,46	<b>Catódico 2-1</b>	62,62
<b>Anódico 2-2</b>	67,32	<b>Catódico 2-2</b>	61,80
<b>Anódico 2-3</b>	67,98	<b>Catódico 2-3</b>	73,75
<b>Anódico 3-1</b>	63,05	<b>Catódico 3-1</b>	66,92
<b>Anódico 3-2</b>	64,40	<b>Catódico 3-2</b>	59,62
<b>Anódico 3-3</b>	52,48	<b>Catódico 3-3</b>	83,97

A montagem do ensaio pode ser observada na Figura 39 (a). Foi utilizado o potenciostato PalmSens modelo MultiEm Stat<sup>3+</sup>, que possui quatro canais multiplexados. Tanto os ensaios de polarização anódica quanto de catódica foram realizados em triplicata para cada meio estudado, em corpos de prova especialmente fabricados e medidos para determinação da densidade de corrente. A Figura 39 (b) detalha dois dos corpos de prova utilizados nos ensaios.



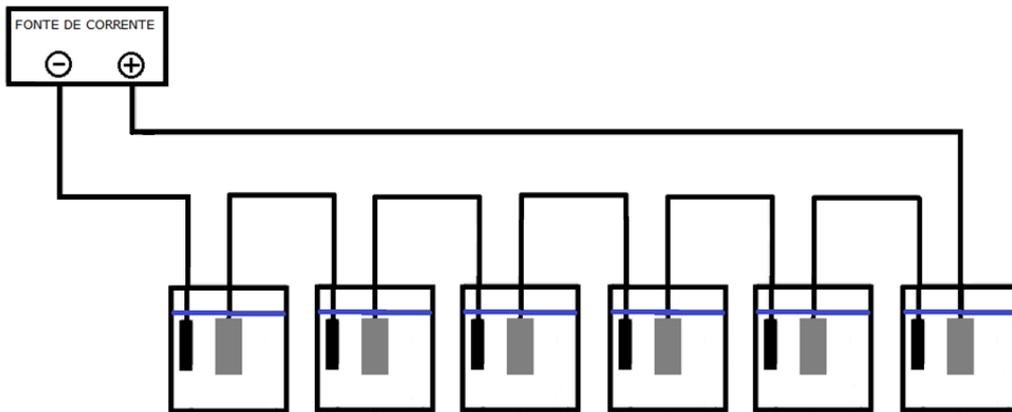
*Figura 39 (a): Montagem do ensaio eletroquímico; (b) Detalhes dos corpos de prova*

### **3.5.2 Capacidade de corrente**

Utilizando a fonte de corrente contínua externa, foi avaliada a eficácia do revestimento aplicado funcionando como um anodo de PC. O objetivo foi comparar a capacidade de corrente eletroquímica do revestimento com a de um anodo de zinco convencional. Adicionalmente, verificou-se a uniformidade do consumo do zinco.

O procedimento de ensaio de desempenho e de controle de qualidade de anodos galvânicos, baseado nas normas NBR ISO 15589-2 [36] e PETROBRAS N-1733 [37] e descrito a seguir, foi usado como referência para a realização dos ensaios.

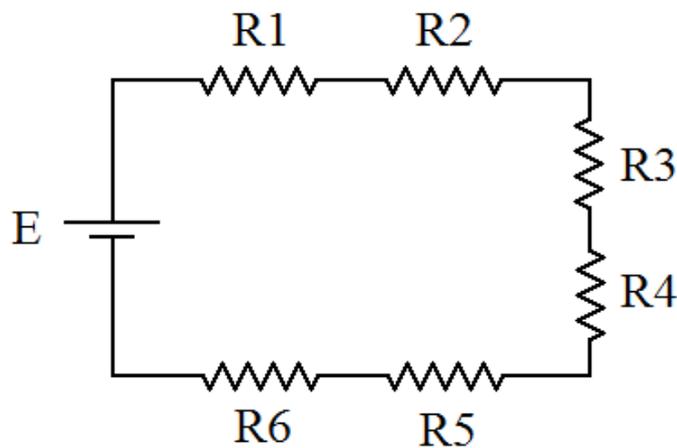
A Figura 40 apresenta o esquema da montagem de um circuito em série dos anodos ensaiados ligados à fonte de corrente contínua. Esta configuração simplifica o ensaio ao utilizar apenas uma fonte e adicionalmente, garante que a corrente que flui por todos os corpos de prova seja sempre a mesma. Nesta representação da montagem, os CPs de zinco estão na cor cinza, enquanto os eletrodos de aço-carbono estão na cor preta.



*Figura 40: Esquema de montagem do ensaio de capacidade de corrente*

*(Adaptada de [36])*

De acordo com a 2ª Lei de Kirschhoff ou Lei das Tensões, a soma das quedas de tensão em uma malha fechada é nula e circuito em série faz com que a corrente seja a mesma para todas as células. Assim, cada célula funciona individualmente como se estivesse ligada a uma fonte independente, ajustadas para uma mesma corrente. A Figura 41 mostra a analogia com um circuito elétrico.



*Figura 41: Analogia com um circuito elétrico do ensaio de capacidade de corrente*

*(autor)*

Para este ensaio, foram utilizados corpos de prova quadriculares com  $400 \text{ mm}^2$  de área exposta, aplicando-se diferentes densidades de corrente conforme o procedimento a seguir:

- 1) Preparação dos corpos de prova. Cada CP foi enxaguado com água corrente, secado e pesado;
- 2) Instalação dos corpos de prova conforme figura 36, em seis células individuais ligadas em série com a fonte de corrente. Os eletrólitos utilizados foram descritos no item 3.2, sendo duas células para cada meio;
- 3) Medição do potencial em circuito aberto, após uma hora;
- 4) Fase 1: ajuste da densidade de corrente para  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  ( $6,0 \text{ mA}$  para a área dos CP's) com medição de potencial após 24 horas.
- 5) Fase 2: ajuste da densidade de corrente para  $0,4 \text{ mA/cm}^2$  ( $1,6 \text{ mA}$  para a área dos CP's) com medição de potencial após 24 horas.
- 6) Fase 3: ajuste da densidade de corrente para  $4,0 \text{ mA/cm}^2$  ( $16,0 \text{ mA}$  para a área dos CP's) com medição de potencial após 24 horas.
- 7) Fase 4: ajuste da densidade de corrente para  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  ( $6,0 \text{ mA}$  para a área dos CP's) com medição de potencial após 24 horas.
- 8) Limpeza para remoção dos produtos corrosivos, com imersão por duas horas em solução de cloreto de amônia a temperatura ambiente. Depois, enxaguados com água de torneira, secados e pesados.
- 9) Cálculo da capacidade de corrente eletroquímica do revestimento, através da fórmula:

$$\varepsilon = Q / \Delta m \quad (6)$$

Onde  $\varepsilon$  é a capacidade eletroquímica, em ampères horas por quilograma,  $Q$  é a carga elétrica, em ampères horas e  $\Delta m$  é a perda de massa do corpo de prova, em quilogramas.

- 10) Inspeção visual e microscópica dos CPs para avaliar o desgaste do revestimento metálico.

A Figura 42 ilustra a montagem do ensaio, que utilizou a fonte de corrente contínua constante marca Yanashi modelo YGC – 200', um multímetro Minipa modelo ET - 2907 e um coulômetro de cobre (integrador de corrente). O ensaio foi montado em seis células, sendo duas para cada meio estudado.



*Figura 42: Montagem do ensaio de verificação da qualidade do revestimento*

O coulômetro de cobre consiste em dois eletrodos de cobre imersos em uma solução de sulfato de cobre. O fluxo de corrente leva à dissolução do eletrodo anódico e à deposição de íons de cobre no eletrodo catódico. A quantidade de massa transportada é proporcional carga elétrica total a que os corpos de prova foram submetidos e pode ser calculada através da fórmula (2).

## 4 Resultados e discussão

A seguir, estão expostos todos os resultados obtidos nos ensaios descritos no capítulo anterior.

### 4.1 Ensaio de caracterização

#### 4.1.1 Revestimento de zinco

##### 4.1.1.1 Difração de raio X

Em dois corpos de prova, escolhidos aleatoriamente, foi realizado o DRX, confirmando a informação que o revestimento de zinco foi realmente aplicado, como pode ser observado na Figura 43. O ensaio foi realizado no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ e analisado no *software* Match! versão 6.3.2.

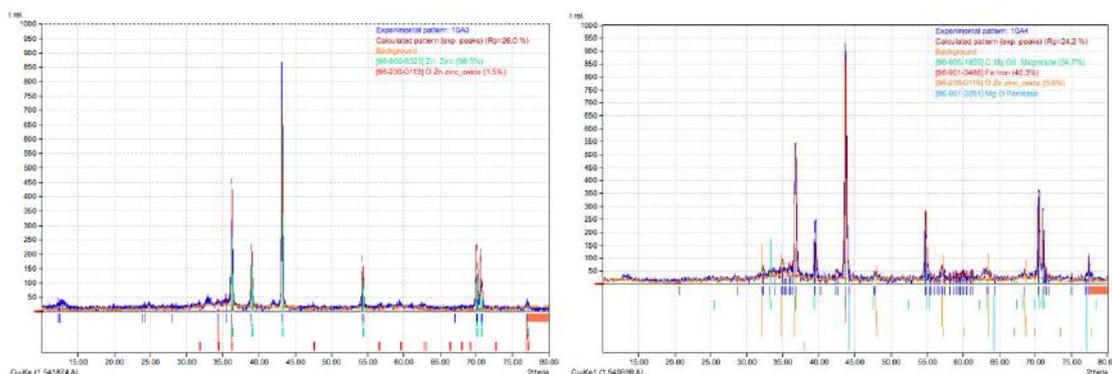


Figura 43: Resultado do DRX do zinco

Nenhuma proteção ao zinco aspergido foi feita. Essa é uma premissa de projeto, uma vez que, na prática, os tubos que receberam metalização podem ficar dias ou até meses estocados e sujeitos a intempéries antes de serem utilizados.

No gráfico à esquerda, foi possível identificar com facilidade o zinco em estado puro, muito predominante, além de óxido de zinco (ZnO). Visualmente, o gráfico à direita similar, embora apresente uma maior quantidade de picos. É possível que durante o processo de extração do material para análise tenha ocorrido alguma contaminação com o metal base, não sendo possível identificar a presença de zinco elementar no *software*.

#### 4.1.1.2 Medição da espessura do revestimento

Foram coletados dados de espessura em 15 corpos de prova, totalizando 90 medições de espessura realizadas conforme descrito no item 3.3.1. Como esperado, as medidas apresentaram uma grande variabilidade, com uma tendência de espessuras maiores no centro e menores na extremidade da faixa metalizada (vide Figura 31).

A espessura média obtida nas medições foi de 1,737 mm, com um desvio padrão de 0,345 mm. A distribuição dos valores obtidos está demonstrada no histograma da Figura 44.

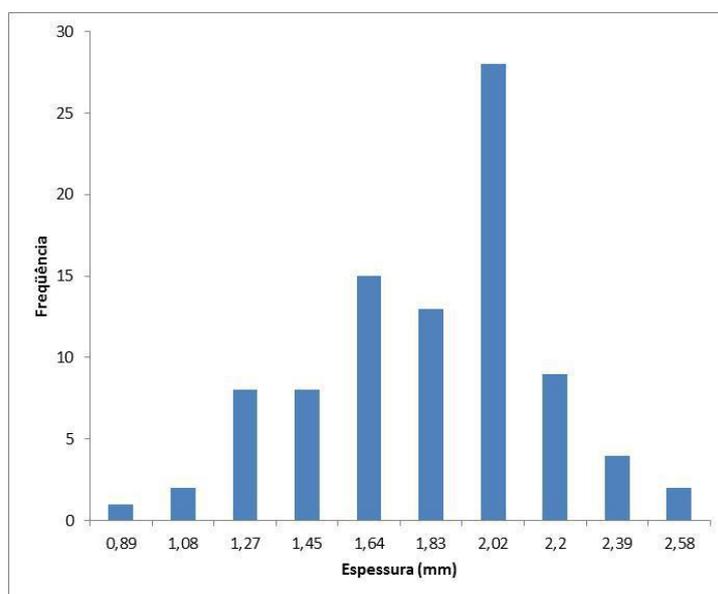


Figura 44: Distribuição da espessura do revestimento das amostras

#### 4.1.2 Meios

Para melhor acompanhamento dos resultados, a apresentação das caracterizações dos meios analisados está dividida em duas partes. Neste item, serão avaliadas as análises realizadas nos meios que não dependem dos demais ensaios de imersão ou eletroquímicos.

##### 4.1.2.1 Condutividade elétrica

O levantamento da condutividade dos eletrólitos, conforme o esperado, indicou valores altos para os meios 1 e 2 e mais baixos para o meio 3. Os valores obtidos estão na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8: Condutividade dos eletrólitos utilizados

Meio	Condutividade (mS/cm)	Resistividade ( $\Omega\text{cm}$ )
1	46,85	21,34
2	117,0	8,55
3	3,0	333,33

Uma maior condutividade elétrica favorece a atuação do zinco como anodo de sacrifício. No entanto, altos valores estão ligados à presença de sais contaminantes, que normalmente estão associados a maiores taxas de corrosão.

Analisando por este ponto de vista, a tendência é que o zinco atue melhor nos meios onde ele é mais necessário, ou seja, nos meios mais corrosivos.

#### 4.1.2.2 Diagramas Eh x pH

Os diagramas das Figuras 45 a 50 foram elaborados utilizando as massas molares calculadas a partir da análise dos fluidos aquosos da Tabela 7.

Em cada uma das curvas foi indicado com uma marcação ✚ no ponto de equilíbrio do pH e do potencial eletroquímico, obtidos nos ensaios de imersão, cujos resultados estão descritos nos itens 4.2.1.1 e 4.2.2, respectivamente.

É importante observar que nos gráficos do ferro (Figuras 45, 47 e 49) os pontos mostrados permaneceram na faixa da imunidade. Por outro lado, nos gráficos do zinco (Figuras 46, 47 e 50), todos os pontos indicaram a formação de sulfeto de zinco (ZnS), numa região sujeita a corrosão. Essa é a comprovação de que o zinco está funcionando como anodo da pilha galvânica nos três casos estudados.

Nos meios 1 e 2 o potencial necessário para proteção do ferro é mais negativo que no meio 3, indicando um deslocamento positivo no equilíbrio entre a região de corrosão e imunidade do ferro. Isso se deve a menor atividade no meio 3 em função da menor concentração de íons dissolvidos.

A presença dos íons complexa bastante o resultado obtido em computador do equilíbrio das amostras, principalmente em relação ao ferro, promovendo o aparecimento de diversos campos de solubilidade distintos. Não foi analisado, no entanto, a viabilidade da formação de todos os espécimes gerados pelo computador.

#### 4.1.2.2.1 Meio 1

As Figuras 45 e 46 apresentam os diagramas Eh x pH para ferro e zinco, respectivamente, no meio 1.

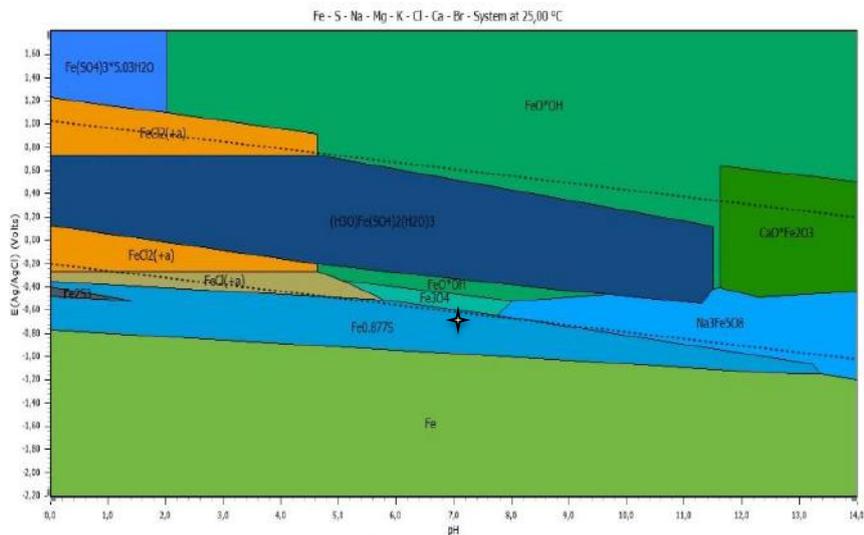


Figura 45: Diagrama de Pourbaix do ferro para o meio 1

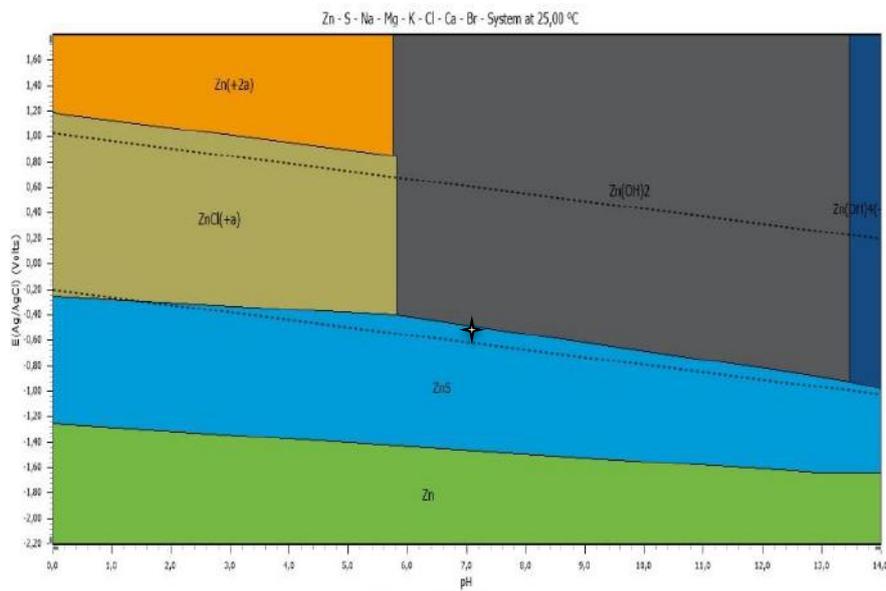


Figura 46: Diagrama de Pourbaix do zinco para o meio 1

#### 4.1.2.2.2 Meio 2

As Figuras 47 e 48 apresentam os diagramas Eh x pH para ferro e zinco, respectivamente, no meio 2.

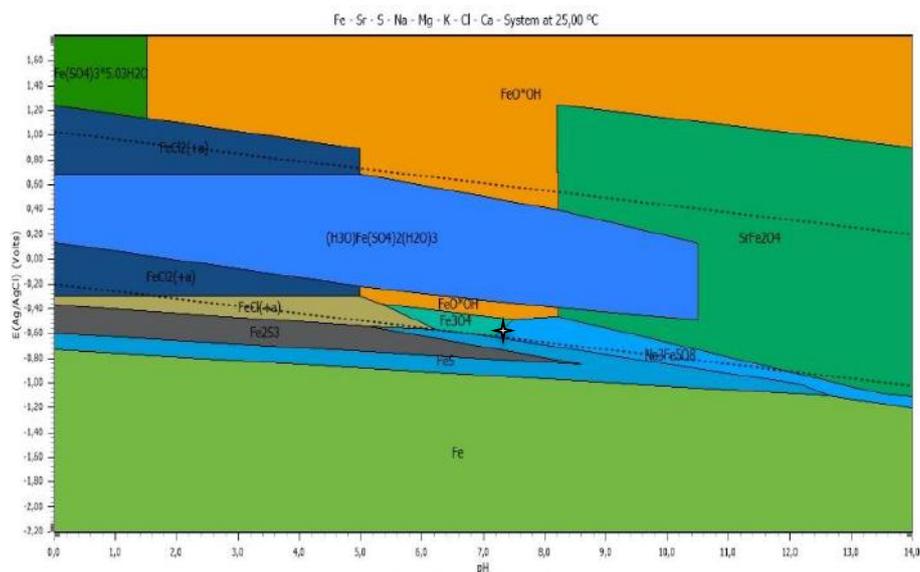


Figura 47: Diagrama de Pourbaix do ferro para o meio 2

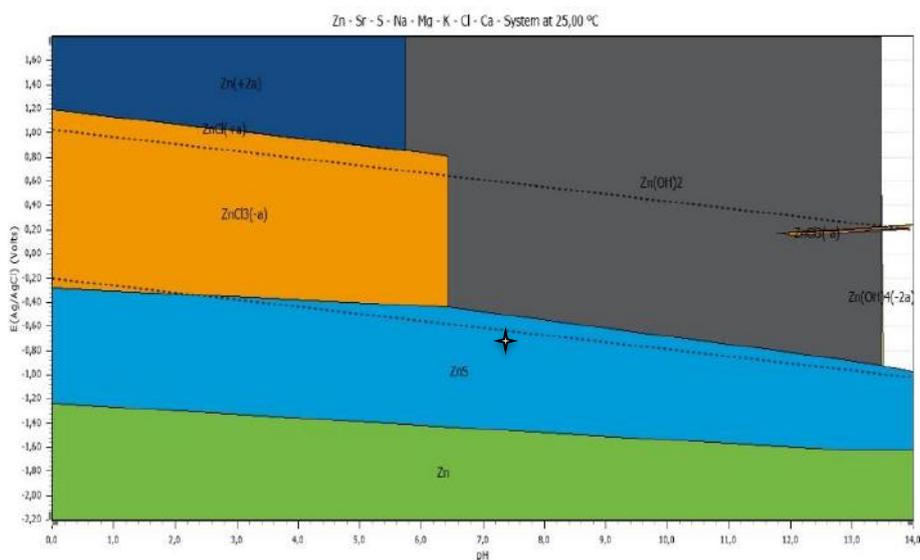


Figura 48: Diagrama de Pourbaix do zinco para o meio 2



## 4.2 Ensaio de Imersão

### 4.2.1 Simulação da proteção

#### 4.2.1.1 Análise dos eletrólitos utilizados

##### 4.2.1.1.1 Medição do pH das amostras.

Os valores indicados na Tabela 9 são as médias de cada um dos meios ensaiados. A primeira leitura corresponde ao início dos ensaios. As leituras foram repetidas durante a realização dos ensaios de imersão, que tiveram a duração de pouco mais de três meses.

Interessante observar que, ao contrário do que se esperava, não foi observado aumento significativo no pH das amostras, embora as leituras tenham indicado que o revestimento estava atuando como um anodo de sacrifício (vide o monitoramento do potencial eletroquímico no item 4.2.1.2).

O estudo de VU et al. [18] dá uma indicação do motivo da pouca variação do pH. Embora a proteção catódica atue no sentido de deixar o meio mais alcalino, esta mudança é pontual e pouco afeta o meio como um todo.

*Tabela 9: Valores de pH dos meios ensaiados*

Intervalo (Dias)	MEIO 1	MEIO 2	MEIO 3
0	8,1	7,47	7,29
13	7,84	6,45	8,06
51	7,13	6,99	8,06
105	7,09	7,24	8,69
129	7,16	7,33	7,65

##### 4.2.1.1.2 Análise química

Amostras dos eletrólitos utilizados foram analisadas no laboratório do Centro de Pesquisa da PETROBRAS após o termino dos ensaios de simulação da proteção.

Percebe-se na Tabela 10 que não houve variação significativa dos eletrólitos, em comparação com os valores originais. Outro aspecto importante é a ausência de íons de ferro nas soluções, indicando que não há corrosão do aço. Já os íons de zinco estão presentes, em maior escala nos meios 1 e 2, indicando que o zinco está funcionando como anodo de um par galvânico com o aço.

*Tabela 10: Análise dos fluidos aquosos*

Análise	Meio 1 (1)	Meio 1 (2)	Meio 2 (1)	Meio 2 (2)	Meio 3 (2)	Meio 3 (2)
<b>Densidade</b> (g/cm <sup>3</sup> )	1,0231	1,0231	1,0742	1,0722	0,9984	0,9979
<b>Cloreto</b> (mg/l)	19824	19894	68883	68874	1042	1062
<b>Brometo</b> (mg/l)	63,47	62,26	ND	ND	16,71	15,67
<b>Sulfato</b> (mg/l)	2634	2697	84,13	81,93	ND	ND
<b>Sódio</b> (mg/l)	11500	12010	38640	38120	409,6	409,2
<b>Potássio</b> (mg/l)	368,7	383,8	70,56	70,76	93,91	87,2
<b>Magnésio</b> (mg/l)	1228	1257	680,8	679,7	ND	ND
<b>Cálcio</b> (mg/l)	401,5	411,5	3359	3369	179,5	187,8
<b>Bário</b> (mg/l)	ND	ND	9,479	9,587	5,544	5,520
<b>Estrôncio</b> (mg/l)	12,92	13,14	1049	1048	38,16	37,99
<b>Ferro</b> (mg/l)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Zinco</b> (mg/l)	60,24	56,16	54,76	47,19	1,831	4,041

#### 4.2.1.2 Monitoramento do potencial eletroquímico

A visualização dos gráficos de monitoramento de potencial apresentou uma variabilidade elevada, devido a um ruído devido à ausência da ligação do dispositivo de coleta de dados ao aterramento. Ao serem plotados os potenciais, destaca-se uma grande variação, que não é representativa dos valores reais. Entretanto, ao inserir junto aos gráficos, as linhas de tendência com a média móvel das leituras, obteve-se valores similares às leituras realizadas comparativamente com um multímetro tradicional.

Como foi descrito no item 3.4.1, ao todo foram ensaiados seis corpos de prova em três meios diferentes.

As leituras do meio 1 são bastante estáveis e analisando a linha de tendência (Figura 51) verifica-se que ao final do ensaio os valores permaneceram próximos de  $-1,0 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . As leituras finais ficaram em  $-0,997 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-0,998 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .

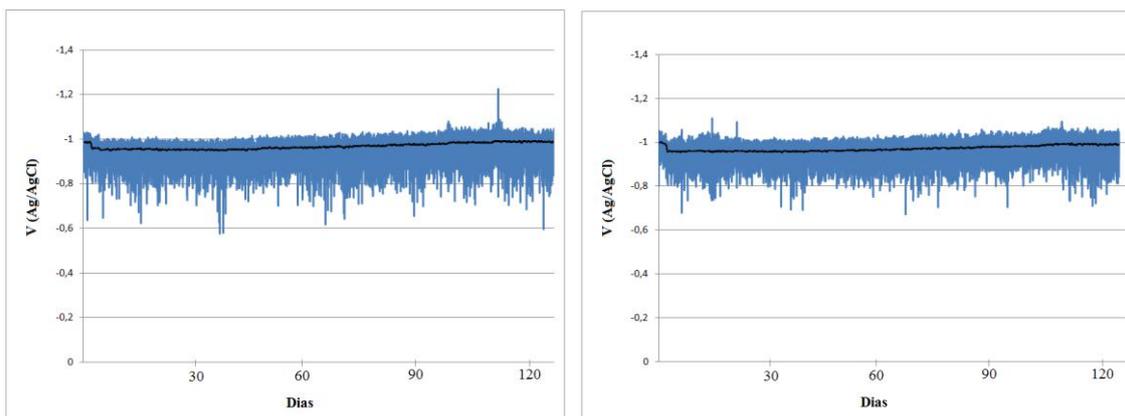


Figura 51: Leituras de potencial eletroquímico no meio 1 (duplicata)

As leituras do meio 2 apresentaram uma variação maior em um dos corpos de prova devido a um mal contato na ligação elétrica da montagem, porém de um modo geral, após detectar e corrigir o problema, as leituras se estabilizaram. É importante ressaltar que as linhas de tendência nos dois gráficos (Figura 52) se estabilizam em um valor próximo a  $-0,95 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . As leituras finais com um multímetro ficaram em  $-0,952 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-0,944 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .

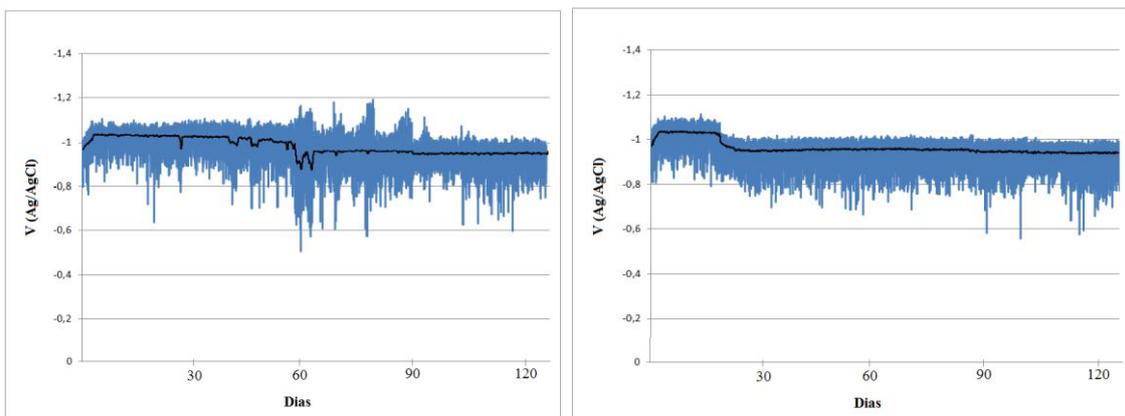


Figura 52: Leituras de potencial eletroquímico no meio 2 (duplicata)

No meio 3, os potenciais finais ficaram menos negativos que os demais. As linhas de tendência (Figura 53) ficaram ligeiramente mais negativas que  $-0,8 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . As leituras finais com o multímetro ficaram em  $-0,805 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-0,831 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ .

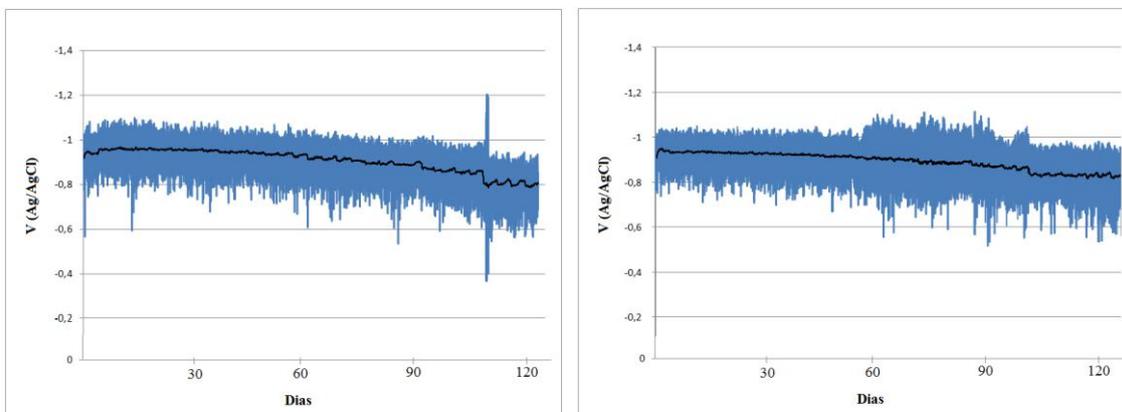


Figura 53: Leituras de potencial eletroquímico no meio 3 (duplicata)

Para análise estatística da amostragem de dados durante toda a duração do ensaio, a Figura 54 a seguir apresenta os valores médios e o desvio padrão do potencial, em relação ao eletrodo de referência de prata – cloreto de prata. Observa-se que para o período de três meses do ensaio, os valores médios não devem ser usados como única referência para avaliação dos resultados. É possível, no entanto, que o elevado desvio padrão, afetado pelo ruído das leituras, tenha influenciado no resultado desta avaliação.

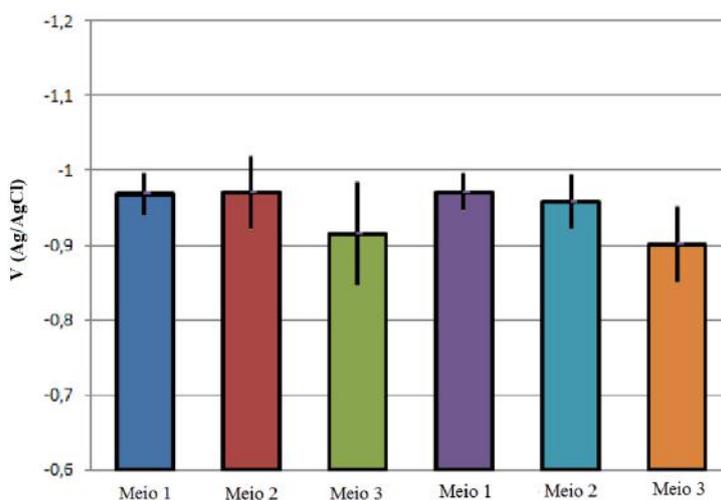
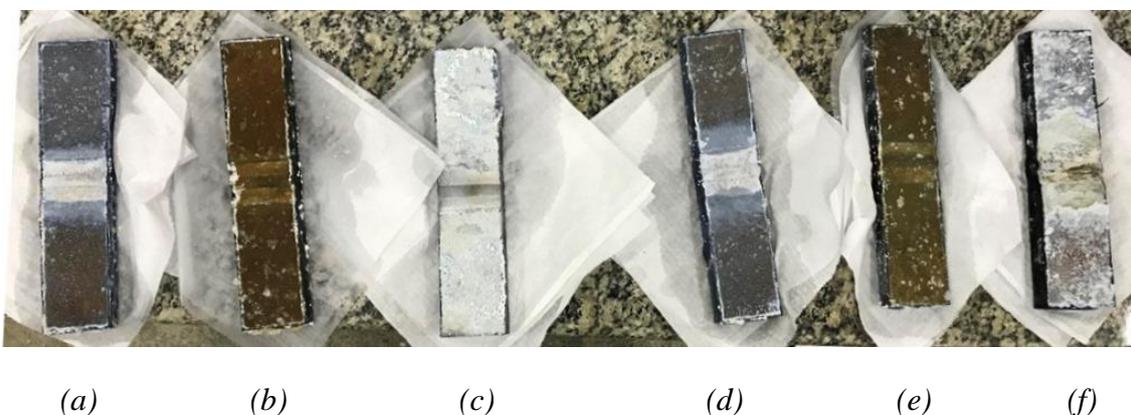


Figura 54: Valores médios e o desvio padrão do potencial

### 4.2.1.3 Análise dos corpos de prova

#### 4.2.1.3.1 Visual

A aparência dos corpos de prova após o término do ensaio pode ser vista na Figura 55. Observa-se claramente a formação de precipitados, que se comportaram de modo diferente, dependendo do meio. Interessante observar que no meio 1, os precipitados se acumularam com maior intensidade na região exposta de aço e no meio 3, ao contrário, a concentração foi maior sobre o revestimento de zinco. Já no meio 2, não há visualmente diferença significativa. Em 4.2.3.2, os precipitados foram analisados quanto à sua composição química.



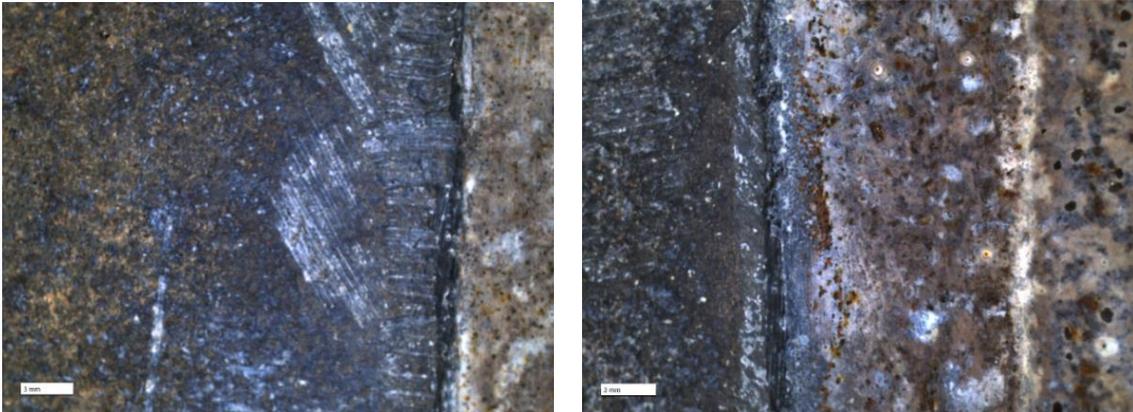
*Figura 55: Aparência visual dos CP's após término do ensaio de imersão. Amostras (a) e (d) ficaram imersas no Meio 1; (b) e (e) no Meio 2; (c) e (f) no Meio 3.*

No dia seguinte após a limpeza dos corpos de prova em água corrente para retirada dos precipitados, as amostras foram levadas para o microscópio digital Zeiss modelo Smartzoom 5 para análise da superfície. Por se tratar de um par metálico zinco/aço, nenhuma decapagem foi realizada. Alguns pontos de leve oxidação em decorrência da exposição ao tempo surgiram.

Todas as imagens realizadas nesta etapa detalham a região de interface entre o revestimento de zinco e o colarinho dos corpos de prova.

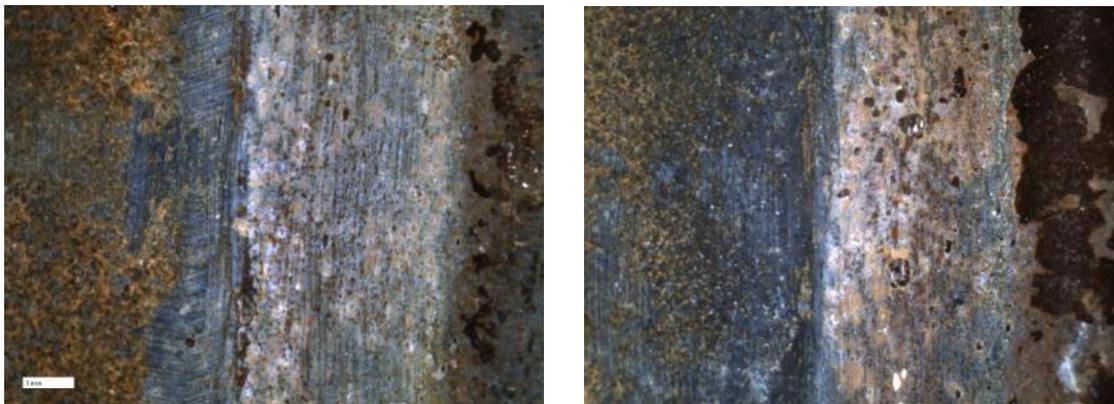
A observação da interface é importante e demonstra que o par galvânico atuou conforme previsto. Não foram observados sinais de corrosão acelerada ou localizada no aço, somente corrosão causada pela exposição ao ar.

A Figura 56 mostra um detalhe de dois pontos observados no corpo de prova (a) e (d), ambos imersos no meio 1.



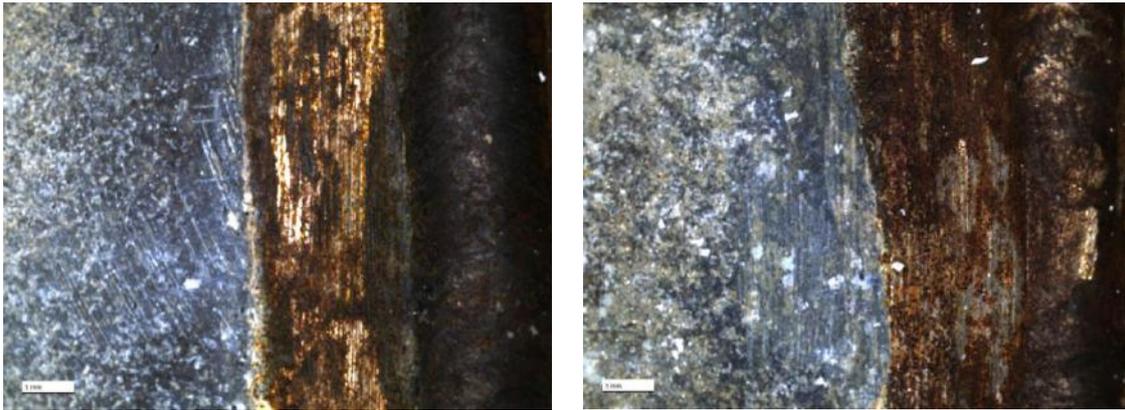
*Figura 56: Detalhe da interface revestimento de zinco e colarinho dos corpos de prova (a) e (d) imersos no meio 1*

A Figura 57 mostra um detalhe de dois pontos observados no corpo de prova (b) e (e), ambos imersos no meio 2.



*Figura 57: Detalhe da interface revestimento de zinco e colarinho dos corpos de prova (b) e (e) imersos no meio 2*

A Figura 58 mostra um detalhe de dois pontos observados no corpo de prova (c) e (f), ambos imersos no meio 3.



*Figura 58: Detalhe da interface revestimento de zinco e colarinho dos corpos de prova (b) e (e) imersos no meio 2*

#### **4.2.1.3.2 DRX**

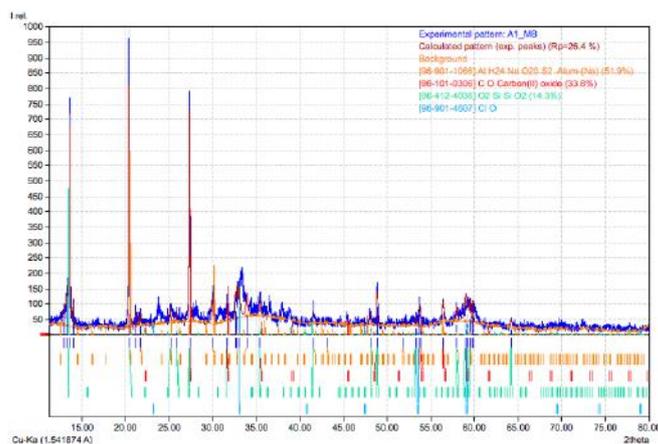
Amostras dos precipitados foram colhidas para análise de DRX. Novamente o LMCM foi utilizado para realização dos ensaios, assim como foi utilizado o *software Match!* versão 6.3.2 para análise dos resultados. A concentração e a quantidade de precipitados variaram bastante de acordo com o meio estudado. Foi verificada uma coloração avermelhada nas amostras do meio 2 (ver Figura 50), que poderia estar associada a um produto de corrosão do ferro. No entanto, após análise, verificou-se que compostos a base de enxofre foram os responsáveis pela cor avermelhada.

As amostras de precipitados foram colhidas separadamente, por corpo de prova e por localização, sobre a superfície do zinco ou sobre a superfície do aço.

As Figuras 59 a 64 apresentam os resultados dos ensaios realizados nos precipitados coletados sobre o aço-carbono e o zinco, através da relação dos principais elementos encontrados.

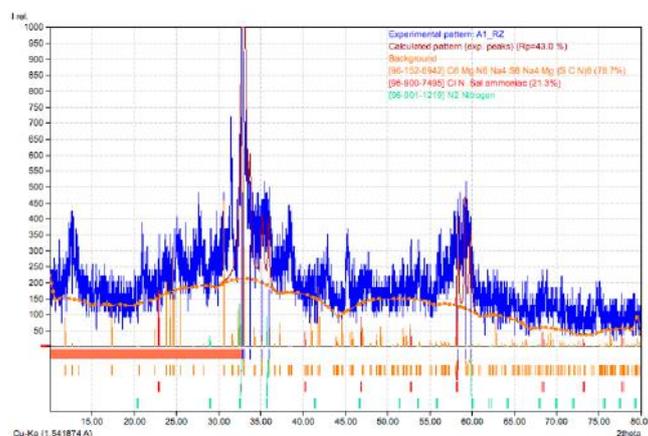
Em geral, é notada a presença de sais precipitados e compostos de óxido de zinco, indicando que a proteção catódica está atuante e localmente houve um aumento do pH, conforme previsto.

A Figura 59 mostra o resultado do DRX nos precipitados sobre o aço do corpo de prova imerso no Meio 1. A quantidade de material coletado foi baixa, mas há indicativo de precipitados dos sais presentes no meio, indicando pH alcalino na região.



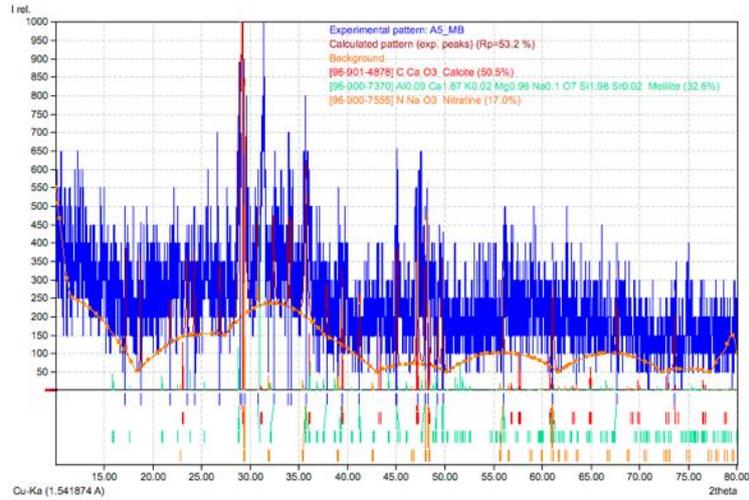
*Figura 59: Resultado do DRX nos precipitados sobre o aço do corpo de prova imerso no Meio 1*

A Figura 60 mostra o resultado do DRX nos precipitados sobre o zinco do corpo de prova imerso no Meio 1. A presença de precipitados dos sais em quantidade superior foi encontrada, indicando um pH ainda mais alcalino na região sob o revestimento de zinco.



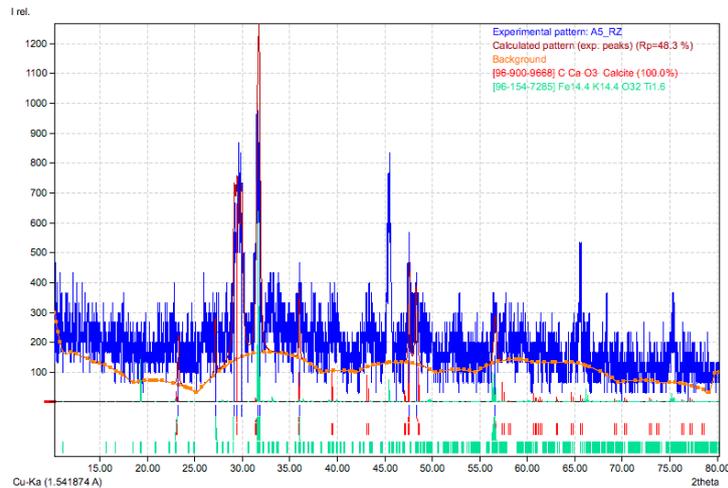
*Figura 60: Resultado do DRX nos precipitados sobre o zinco do corpo de prova imerso no Meio 1*

A Figura 61 mostra o resultado do DRX nos precipitados sobre o aço do corpo de prova imerso no Meio 2. A baixa presença de precipitados dificultou a identificação dos mesmos. Verificou-se o predomínio de compostos de cálcio, sódio e estrôncio, bastante presentes no meio.



*Figura 61: Resultado do DRX nos precipitados sobre o aço do corpo de prova imerso no Meio 2*

A Figura 62 mostra o resultado do DRX nos precipitados sobre o zinco do corpo de prova imerso no Meio 2. A baixa presença de precipitados também dificultou a identificação dos mesmos, destacando-se compostos de cálcio.



*Figura 62: Resultado do DRX nos precipitados sobre o zinco do corpo de prova imerso no Meio 2*

A Figura 63 mostra o resultado do DRX nos precipitados sobre o aço do corpo de prova imerso no Meio 3. A baixa presença de precipitados também dificultou a identificação dos mesmos. Compostos de cálcio, nitrato e zinco foram detectados.

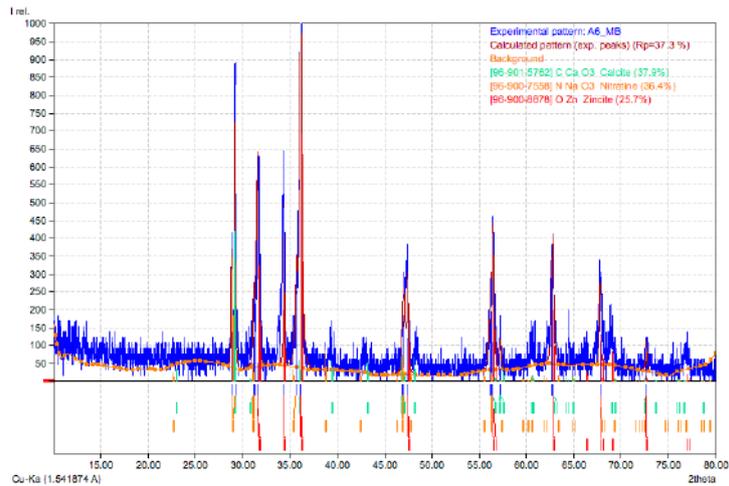


Figura 63: Resultado do DRX nos precipitados sobre o aço do corpo de prova imerso no Meio 3

A Figura 64 mostra o resultado do DRX nos precipitados sob o zinco do corpo de prova imerso no Meio 3. Neste caso, a presença de precipitados foi marcante, destacando-se a presença de magnésio.

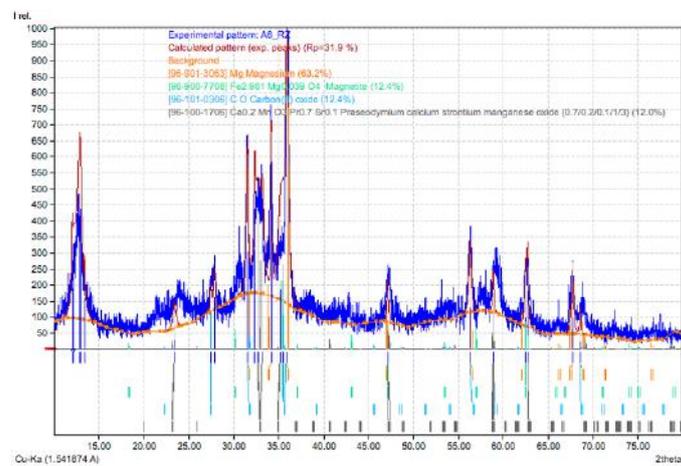


Figura 64: Resultado do DRX nos precipitados sobre o zinco do corpo de prova imerso no Meio 3

#### **4.2.2 Corrosão do aço**

Ao contrário do resultado observado no ensaio de simulação da proteção, observou-se que o aço não revestido, em um mês de imersão, sofreu os efeitos da corrosão localizada. Ao observar a cor das soluções ao final de um mês de imersão (Figura 37, à direita), pode-se claramente concluir que houve um processo de corrosão significativo. As Figuras 65, 66 e 67 foram obtidas com o uso do microscópio digital Zeiss modelo Smartzoom 5 e detalham a superfície dos corpos de prova expostos nos meios 1, 2 e 3, respectivamente.



*Figura 65: Detalhe da superfície do CP imerso no meio 1*



*Figura 66: Detalhe da superfície do CP imerso no meio 2*



*Figura 67: Detalhe da superfície do CP imerso no meio 3*

## **4.3 Ensaio eletroquímicos**

### **4.3.1 Polarização anódica e catódica**

As Figuras 68, 69 e 70 apresentam os resultados das curvas de polarização anódicas e catódicas, nos meios 1, 2 e 3, respectivamente.

As curvas obtidas nos ensaios de polarização foram bem distintas, comprovando a influência do meio no resultado final. As curvas foram levantadas após uma hora de estabilização do potencial das amostras.

Como não foi feita qualquer preparação da superfície do zinco, as curvas de polarização anódica apresentaram um desvio maior que nas curvas de polarização catódica.

Como era esperado, as densidades de corrente na interseção das curvas anódicas e catódicas foram grandes nos meios 1 e 2. No meio 1, a variação ficou entre 80 e 200 mA. No meio 2, a maior, entre 300 e 500 mA. Já no meio 3, entre 20 e 33 mA.

Foi observado um comportamento típico de passivação do zinco em potenciais mais negativos nas curvas dos meios 2 e 3. A interseção com as curvas anódicas, no entanto, ocorreram em potenciais mais altos. Isso significa que o zinco não se passivará no potencial do par galvânico nos meios estudados.

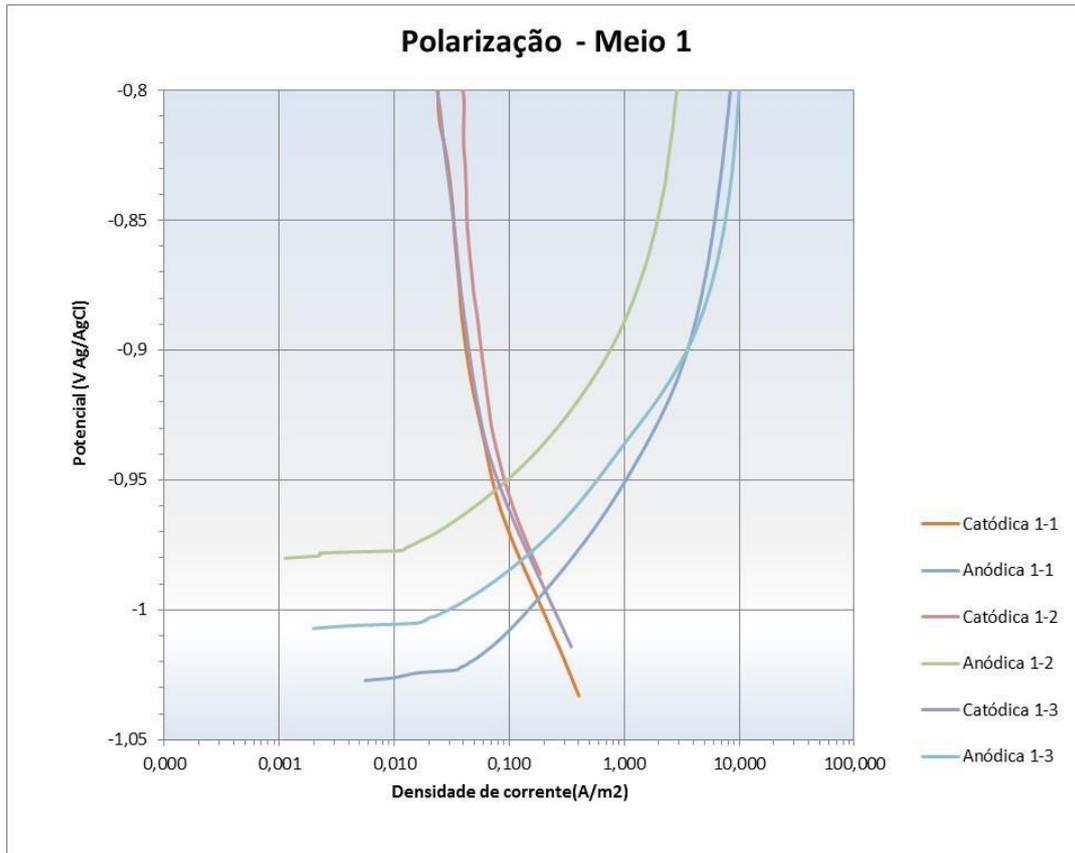


Figura 68: Polarização anódica e catódica no meio 1

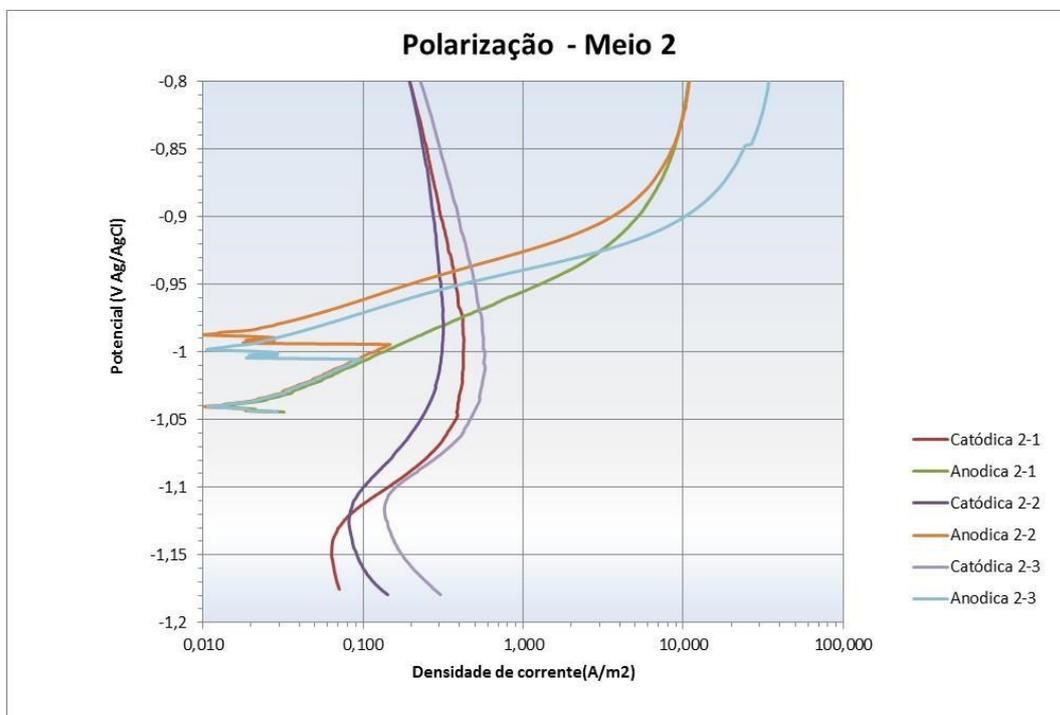


Figura 69: Polarização anódica e catódica no meio 2

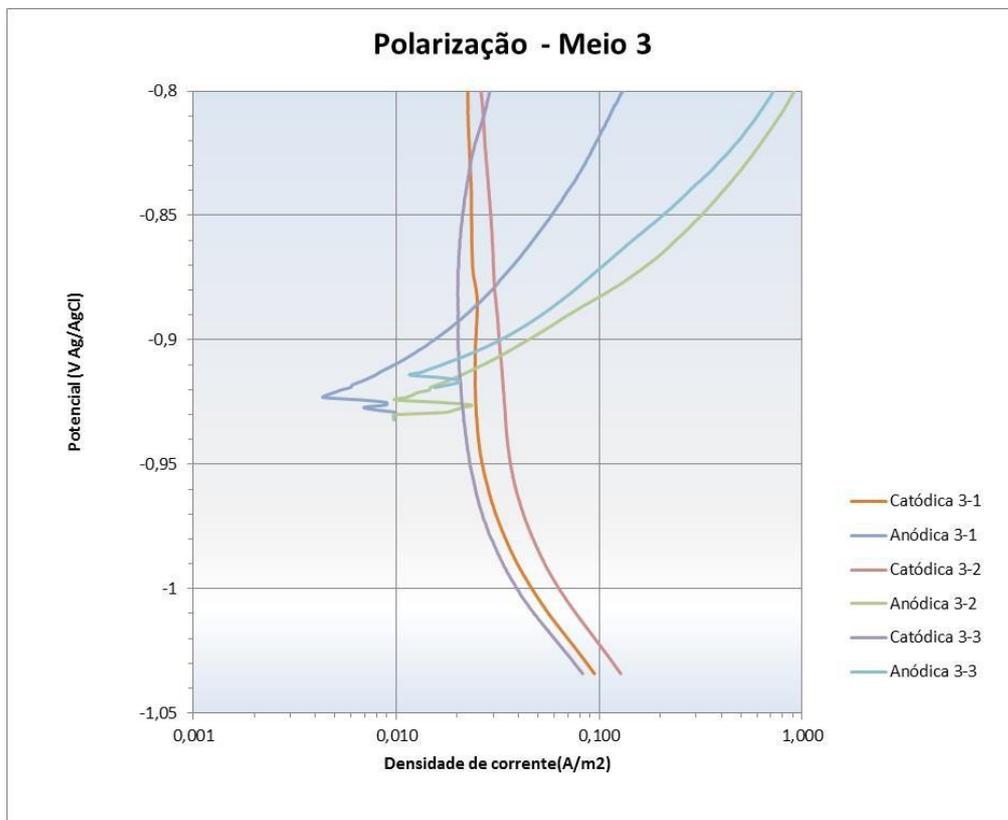


Figura 70: Polarização anódica e catódica no meio 3

#### 4.3.2 Capacidade de corrente

A Tabela 11 mostra o resumo dos dados coletados ao longo do ensaio de verificação da capacidade de corrente do revestimento.

Foi medida a massa do eletrodo de cobre utilizada no coulômetro no início e ao final do experimento para calcular a carga total aplicada no ensaio. A massa inicial foi 2,5671 g e a final, 3,4078 g, resultando em um ganho de massa de 0,8407 g. Aplicando-se a fórmula (2), chegou-se ao valor de 2553,4 C ou, para efeitos de comparação com valores comerciais de anodos, 709,3 mAh. Este valor foi utilizado para determinar a capacidade de corrente de cada amostra utilizada.

Tabela 11: Resultados do ensaio de capacidade de corrente

<b>Amostra</b>	<b>a</b> <b>(meio 1)</b>	<b>b</b> <b>(meio 1)</b>	<b>c</b> <b>(meio 2)</b>	<b>d</b> <b>(meio 2)</b>	<b>e</b> <b>(meio 3)</b>	<b>f</b> <b>(meio 3)</b>
<b>Potencial inicial</b> <b>(V<sub>A/AgCl</sub>)</b>	-0,947	-0,959	-0,983	-0,979	- 0,931	-0,948
<b>Potencial fase 1</b> <b>(V<sub>A/AgCl</sub>)</b>	-0,842	-0,880	-0,657	-0,770	-0,487	-0,478
<b>Potencial fase 2</b> <b>(V<sub>A/AgCl</sub>)</b>	-0,904	-0,925	-0,763	-0,829	-0,792	-0,779
<b>Potencial fase 3</b> <b>(V<sub>A/AgCl</sub>)</b>	-0,797	-0,792	-0,782	-0,759	-0,784	-0,782
<b>Potencial fase 4</b> <b>(V<sub>A/AgCl</sub>)</b>	-0,885	-0,877	-0,788	-0,813	-0,484	-0,378
<b>Peso inicial</b> <b>(g)</b>	72,3340	65,7527	63,9813	64,6736	66,9428	60,4993
<b>Peso final</b> <b>(g)</b>	71,3843	64,9365	63,2710	63,9980	66,1310	59,7741
<b>Diferença</b> <b>(g)</b>	0,9497	0,8162	0,7103	0,6756	0,8118	0,7252
<b>Capacidade de corrente</b> <b>(Ah/kg)</b>	746,8	868,9	998,4	1049,7	873,6	977,9

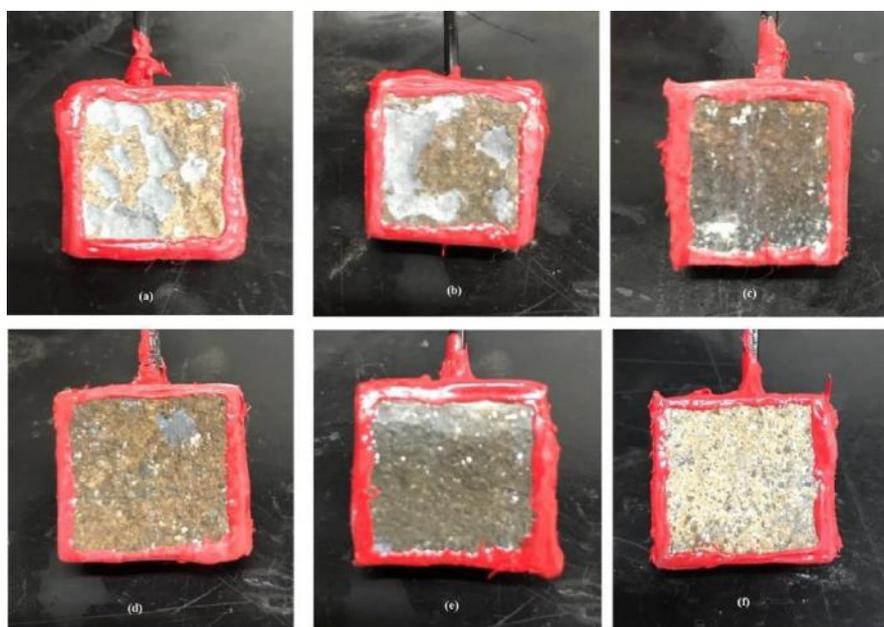
O valor do potencial em circuito aberto do corpo de prova revestido com zinco foi medido após uma hora, por meio de eletrodo de referência de Ag/AgCl. Os demais potenciais foram levantados com o circuito de corrente em funcionamento. Há evidentemente uma tendência de quanto maior a corrente, maior a tensão imposta pela

fonte e, conseqüentemente, um potencial menos negativo é esperado. No meio 3, que é menos condutivo, o aumento do potencial medido é mais evidente.

A Figura 71 mostra o aspecto visual dos corpos de prova após a realização do ensaio. É possível verificar nas amostras (a), (b) e (d) apresentaram corrosão localizada, que para uma liga de anodo convencional seria inaceitável. No entanto, o método de aplicação do zinco aspergido produz uma camada externa com um certo grau de contaminação que pode se soltar mais facilmente.

A capacidade eletroquímica de anodo de zinco tradicional, de acordo com a norma NBR ISO 15589-2 [35], deve ficar entre 750 e 780 Ah/kg em temperaturas inferiores a 30°C.

Estes resultados comprovam que o revestimento de zinco aspergido tem comportamento similar ao de um anodo tradicional utilizado em PC. Mais do que isso, ao apresentar uma capacidade de corrente superior ao valor da norma faz com que a vida útil do mesmo seja superior à calculada, inclusive nas amostras que não tiveram uma corrosão uniforme.



*Figura 71: Aspecto visual dos corpos de prova após o ensaio de capacidade de corrente*

## 4.4 Análise dos resultados

Os resultados dos ensaios de um modo geral são muito otimistas, uma vez que comprovam a viabilidade de se utilizar a solução apresentada para proteção de juntas não revestidas de tubos de aço soldados.

É importante ressaltar que a solução proposta pode ser uma nova alternativa a se considerar em um projeto de um duto de transporte de um fluido corrosivo, somando-se àquelas atualmente listadas, como aplicação de um *liner* interno ou a utilização de uma liga de material nobre e mais oneroso, se comparado a uma liga de aço-carbono tradicional.

O método de qualificação utilizado antes da execução da metalização se mostrou eficiente para determinar a quantidade de zinco a ser depositado sem a necessidade de pesar os tubos.

As leituras das espessuras da camada de zinco metalizada comprovam a ideia tácita de que a espessura tende a ser maior no meio da área aplicada, uma vez que o operador, ao manipular a máquina aspersora, tende a focar a região central e o resultado se assemelha a uma curva estatística de distribuição normal. Esta constatação, porém, não afeta significativamente o funcionamento do sistema, uma vez que a massa do zinco irá se consumir por inteiro.

O ensaio de simulação da proteção demonstrou a capacidade do revestimento se adaptar a diferentes condições em meios com diferentes níveis de corrosividade, protegendo o aço da corrosão. Os potenciais eletroquímicos mensurados durante a duração do mesmo comprovaram que os corpos de prova permaneceram dentro do potencial de proteção em todas as condições estudadas. As caracterizações realizadas após o ensaio corroboraram com esta afirmação, ao não ser detectada a presença de íons de ferro nos meios após o término dos ensaios. Os ensaios de DRX realizados nos precipitados dos CPs tampouco detectaram a presença significativa de ferro.

O ensaio de corrosão demonstrou que, a partir de um mês de exposição do aço aos meios estudados, já foi possível visualizar pontos de corrosão, comprovados nas imagens do microscópio. Foi possível, inclusive, verificar a presença da coloração típica da corrosão do aço nos meios estudados antes do fim dos ensaios.

Os ensaios de polarização anódica e catódica demonstram cineticamente o funcionamento do par metálico zinco/aço. Em cada um dos gráficos é possível identificar a densidade de corrente necessária para atingir a polarização desejada do par metálico, que ficou dentro do esperado. O meio 2 demandou, como esperado, da maior densidade de corrente para proteção do aço e o meio 3, o menor.

Por fim, para garantia de que o revestimento de zinco funcionasse analogamente como anodo de sacrifício, foi realizado o ensaio de capacidade de corrente. Utilizando a metodologia usada para medir a capacidade de corrente de anodos de sacrifício, foram determinados quais os valores do zinco aspergido. Os resultados foram muito positivos, uma vez que na maioria dos casos, superou a capacidade de corrente esperada para um anodo de zinco tradicional.

## 5 Conclusões e trabalhos futuros

### 5.1 Conclusões

O transporte de fluidos corrosivos é uma realidade. Cabe ao operador definir a melhor técnica de combate aos efeitos deletérios da corrosão. O uso de revestimentos orgânicos tem se destacado para esta atividade. No entanto, como qualquer proteção anticorrosiva por barreira, está sujeito a falhas.

A partir de um projeto que atestou a viabilidade econômica da utilização de zinco aspergido no interior de uma tubulação funcionando como um anodo de sacrifício, este trabalho, buscou-se realizar ensaios que demonstraram a eficiência da técnica, dando uma nova visão ao uso já tradicional do conjunto revestimento orgânico e PC.

Analisando os resultados dos ensaios pode-se concluir que:

- O comportamento eletroquímico do revestimento de zinco é similar ao de um anodo de sacrifício. Sua capacidade de corrente medida foi inclusive superior aos requisitos normativos. Isso significa que ele pode fornecer mais corrente com uma menor perda de massa;
- Não foi observada passivação ou alguma outra condição que impedisse o funcionamento do revestimento como anodo de sacrifício, mesmo em meios completamente diferentes como os utilizados neste trabalho;
- A falta de preparação da superfície do zinco não comprometeu os resultados do seu desempenho como anodos de sacrifício. Essa confirmação é muito importante, pois o tubo com o zinco aplicado pode ficar exposto a intempéries por um longo período.

## 5.2 Trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Estudar outras ligas comerciais utilizadas na aspersão térmica para buscar materiais mais eficientes;
- Realizar ensaios com fluidos em movimento;
- Realizar ensaios com fluidos aquecidos;
- Realizar ensaios em escala real;
- Acompanhar a eficácia do revestimento utilizado no oleoduto da PETROBRAS.

## 6 Referências bibliográficas

- [1] Banco de imagens PETROBRAS
- [2] Relatório interno PETROBRAS
- [3] Jones, A. D. *Principles and prevention of corrosion* (2ª ed.). Upper Side River, NJ: Prentice-Hall, 1996.
- [4] Gentil, V. *Corrosão* (4º ed.). Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [5] Dutra, A. C. e Nunes, L. P. *Proteção catódica – Técnica de combate à corrosão* (5ª ed.). Rio de Janeiro: Interciência, 2011.
- [6] NACE CP3 – *Cathodic protection technologist course manual*, 2011.
- [7] Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*. Houston, TX: NACE, 1974.
- [8] Smith, P., Roy, S., Swailes, D., Maxwell, S., Page D., Lawson J. *Model for the corrosion of steel subjected to synthetic produced water containing sulfate, chloride and hydrogen sulfide*. Chemical Engineering Science, 2011.
- [9] NBR ISO 15589-1:2016. *Indústrias de petróleo, petroquímica e gás natural - Proteção catódica de sistemas de transporte por dutos. Parte 1: Dutos terrestres*.
- [10] DNV RP B-401:2010. *Cathodic protection design*.
- [11] López, D., Falleiros, N. A., Tschiptschin, A. P. *Efeito do fluxo de eletrólito sobre a resistência à corrosão de um aço inoxidável austenítico AISI 304L*. Tecnologia em metalurgia e materiais, 2009.
- [12] *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*, 2<sup>nd</sup> Edition, American Water Works Association, Awwa. Denver, Colorado, 1996.
- [13] Lima, C. C. e Trevisan, R. *Aspersão térmica – Fundamentos e aplicações* (2ª ed.). São Paulo: Artliber, 2007.
- [14] PETROBRAS N-2568:2011. *Revestimentos metálicos por aspersão térmica*.
- [15] NBR 15877:2010. *Pintura Industrial - Ensaio de Aderência por Tração*.

- [16] Li H., Duan J., Min X. *Comparative studies on the initial stage of arc-sprayed and zinc-rich powder coatings in sulfur-rich environment*. Journal of Alloys and Compounds, 2014.
- [17] Liua, S., Suna H., Suna, L., Fana, H. *Effects of pH and Cl<sup>-</sup> concentration on corrosion behavior of the galvanized steel in simulated rust layer solution*. Corrosion Science, 2012.
- [18] Vu, A.Q., Vuillemin, B., Oltra, R., Allély, C. *Cut-edge corrosion of a Zn–55Al-coated steel: A comparison between sulphate and chloride solutions*. Corrosion Science, 2011.
- [19] Tada, E., Satoh S., Kaneko, H. *The spatial distribution of Zn<sup>2+</sup> during galvanic corrosion of a Zn/steel couple*. Electrochimica Acta 49, 2004.
- [20] Marcus, P., Mansfeld, F. *Analytical methods in corrosion science and engineering*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.
- [21] Papavinasam, S. *Corrosion control in the oil and gas industry*. Gulf Professional Publishing, 2014.
- [22] Emmanuel, J. I. *Application of 5-M Approach to Control Internal Corrosion for Crude Oil Transmission Pipelines*. Corrosion 2016.
- [23] NACE RP0304:2004. *Design, installation, and operation of thermoplastic liners for oilfield pipelines*.
- [24] *Interior pipeline protection*. Disponível em <http://www.acotec.be/SolutionDetail.aspx?id=718c1e43-a45c-42f5-a44e-c01d5e208754>. Acesso em: 04 mar. 2017, 12:30.
- [25] *Pipe Sleeve / Insert Sleeve for Internally Coated Steel Pipes*. Disponível em <http://www.relisleeve.com/pipe-sleeve.html>. Acesso em: 09 jan. 2017, 10:20.
- [26] EN 12499: 2003. *Internal cathodic protection of metallic structures*.
- [27] Gervásio, J. P. K., Nunes, E. B., León, H. R. *Use of metal coatings by thermal spraying as sacrificial anodes for protecting the inner surface of welded joints*. Rio Pipeline, 2013.

- [28] Moreira, A. R., Almeida, M. L., León, H. R., Gervásio, J. P. K. Proteção catódica de juntas soldadas de dutos com revestimento de alumínio e de zinco. *Revista Corrosão & Proteção* n° 55. São Paulo: Aporte Editorial, 2015.
- [29] API 5L:2013. Especificação de tubos de condução.
- [30] ASTM A751-11. *Standard Test Methods, Practices, and Terminology for Chemical Analysis of Steel Products*.
- [31] AWS A5.28-2005. *Specification for Low-Alloy Steel Electrodes and Rods for Gas Shielded Arc Welding*
- [32] ASTM D1141-98. *Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*.
- [33] NACE TM0169/G31-12a. *Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*.
- [34] USB-6002 Dispositivo de E/S multifuncionais. Disponível em <http://www.ni.com/pt-br/support/model.usb-6002.html>. Acesso em: 13 set. 2017, 10:30.
- [35] ASTM G5-14. *Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*.
- [36] NBR ISO 15589-2:2015. Indústrias de petróleo, petroquímica e gás natural - Proteção catódica de sistemas de transporte por dutos. Parte 2: Dutos submarinos.
- [37] PETROBRAS N-1733:2001. Desempenho de anodos galvânicos de alumínio e de zinco.