



APOIO À SELEÇÃO DE MATERIAIS RESISTENTES À CORROSÃO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Luísa Vicari do Valle

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

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Setembro de 2017

APOIO À SELEÇÃO DE MATERIAIS RESISTENTES À CORROSÃO POR
TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Luísa Vicari do Valle

DISSERTAÇÃO SUBMETIDO 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.

Prof. Luiz Carlos Pereira , D.Sc.

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

Eng^o. Eduardo Alencar de Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2017

Valle, Luísa Vicari do

Apoio à Seleção de Materiais Resistentes à Corrosão por Técnicas Eletroquímicas / Luísa Vicari do Valle. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

IX, 167 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 157-167.

1. Seleção de Materiais. 2. Corrosão. 3. Técnicas eletroquímicas. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Injustiça é o mundo prosseguir assim mesmo quando desaparece quem mais amamos”.

Mia Colto

“O amor jamais passará. As profecias desaparecerão, as línguas cessarão, a ciência também desaparecerá.

Pois o nosso conhecimento é limitado; limitada também é a nossa profecia.

Mas, quando vier a perfeição, desaparecerá o que é limitado.

Quando eu era criança, falava como criança, pensava como criança, raciocinava como criança. Depois que me tornei adulto, deixei o que é próprio de ser criança.

Agora, vemos como em espelho e de maneira confusa; mas depois veremos face a face. Agora o meu conhecimento é limitado, mas depois eu conhecerei como sou conhecido.

Agora, portanto, permanecem essas três coisas: a fé, a esperança e o amor.

A maior delas, porém, é o amor.”

1Cor 13, 8-13

“Dois gritos de protesto resumem o lado obscuro dessa relação entre subjetividade e cosmos na modernidade: grito dos pobres, grito da terra. (...) O maior desmentido da tecnociência vem do fato de estar crescendo a maioria de pobres e miseráveis do mundo enquanto uma camada cada vez menor se apossa dos recursos, usufruindo suas regalias. (...) Há um grito absolutamente iniludível: o da terra. Esta morrendo, todos morremos juntos.”*

Pe. João Batista Libânio, 1932-2014, Eu creio, nós cremos.

** L. Boff, Ecologia: grito da terra, grito dos pobres.*

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

APOIO À SELEÇÃO DE MATERIAIS RESISTENTES À CORROSÃO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Luísa Vicari do Valle

Setembro/2017

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Conforme campos importantes de produção de petróleo no Brasil vão maturando, mais água produzida será gerada pela indústria petrolífera. A água produzida pode ser muito mais agressiva em termos de corrosão do que a água do mar, apresentando altos teores de cloreto e gás carbônico. A água produzida além trazer riscos em termos de corrosão nos equipamentos, contém componentes prejudiciais ao meio ambiente, portanto é necessário que esta água passe por um tratamento antes do descarte. A partir deste cenário, surge a necessidade de uma seleção de materiais que garantam um bom desempenho de sistemas de tratamento de água produzida. Embora haja muitos estudos avaliando a resistência de aços inoxidáveis em meio de água do mar, a resistência desses materiais em água produzida não foi totalmente investigada. Um indicador da resistência à corrosão de aços inoxidáveis é o Número Equivalente de Resistência ao Pite (NERP), entretanto este parâmetro é função apenas da composição da liga e não leva em consideração as variações do meio corrosivo. Esse estudo investiga a correlação entre alguns parâmetros obtidos por técnicas eletroquímicas e o NERP. A avaliação foi feita para os aços inoxidáveis austeníticos 304, 316L e 904L e os duplex 2205 e 2507. Variando a concentração de cloreto, CO₂ e temperatura. Os parâmetros foram obtidos a partir das técnicas de polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foram observadas algumas diferenças na classificação das ligas usando o NERP e usando como critério parâmetros eletroquímicos.

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

Luísa Vicari do Valle

September/2017

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgy and Materials Engineering

As important fields of oil production in Brazil are maturing, more water produced will be generated by the oil industry. The water produced can be much more aggressive in terms of corrosion than sea water, presenting high levels of chloride and carbon dioxide. The water produced in addition to bringing risks in terms of corrosion our equipment, constituting common components for the environment, therefore it is necessary that this water undergoes a treatment before disposal. From this scenario, a need arises for a selection of materials that guarantee a good performance of water treatment systems produced. Although there are many studies evaluating the corrosion resistance of stainless steels in seawater medium, the resistance of materials in produced water has not been fully investigated. An indicator of the corrosion resistance of stainless steel is the Pitting Resistance Equivalent Number (PREN), However, this parameter is only function of the composition of the alloy and does not take into consideration variations of the corrosive medium. This study investigates a correlation between some parameters obtained by electrochemical techniques and NERP. An evaluation of austenitic stainless steels 304, 316L and 904L and duplexes 2205 and 2507. Varying a concentration of chloride, CO₂ and temperature. The parameters were obtained from the techniques of anodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. There was observed a difference in the classification of the alloys using the NERP and using as criterion electrochemical parameters.

Sumário

1	Introdução.....	12
2	Revisão Bibliográfica.....	13
2.1	Controle da corrosão	13
2.2	Seleção de Materiais	13
2.3	Indústria de Petróleo.....	16
2.3.1	Reservatórios, Origem e Composição de Petróleo e Gás	17
2.3.2	Água Produzida	19
2.3.3	Seleção de Materiais na Indústria de Petróleo	28
2.4	Corrosão.....	29
2.4.1	Mecanismo de corrosão localizada por pite.....	29
2.4.2	Corrosão na indústria de petróleo	31
2.4.3	Corrosão em meio de água produzida	32
2.5	Ligas Resistentes à Corrosão	40
2.6	Aços Inoxidáveis.....	42
2.6.1	Elementos de liga.....	43
2.6.2	Composição e Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis	46
2.6.3	Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis	48
2.6.4	Efeito de algumas variáveis na corrosão dos aços inoxidáveis	49
2.6.5	Número Equivalente de Resistência ao Pite (NERP)	52
2.7	Aços Inoxidáveis Avaliados no Escopo deste Trabalho	54
2.7.1	Aço inoxidável austenítico 304	54
2.7.2	Aço inoxidável austenítico 316 L	56
2.7.3	Aço inoxidável austenítico 904L	59
2.7.4	Aço inoxidável Duplex 2205	60
2.7.5	Aço inoxidável Super Duplex 2507	63
3	Materiais e Métodos	64

3.1	Materiais	64
3.2	Solução.....	66
3.3	Condições de ensaio.....	66
3.4	Técnicas de Ensaio.....	71
3.4.1	Polarização Anódica	72
3.4.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	78
3.4.3	Fluxograma de Ensaios	81
3.4.4	Tratamento Estatístico	82
4	Resultados e Discussão	85
4.1	Ensaio de Polarização Anódica	85
4.2	Ensaio de Impedância Eletroquímica	117
4.3	Comportamento dos parâmetros com a variação das condições do meio 136	
4.3.1	Variação do teor de cloreto e presença de CO ₂	136
4.3.2	Variação de temperatura	141
4.4	Correlação entre os parâmetros e o NERP.....	143
4.5	Proposta de um novo parâmetro	146
4.6	Seleção para cada condição	147
5	Conclusões	154
6	Apêndice : Sistemas de Identificação de Aços Inoxidáveis	156
7	Bibliografia.....	157

Índice de Figuras

Figura 1: Metodologia para escolha de um material para aplicação em determinado projeto (3)	15
Figura 2: Componentes do gás natural (% em mol). Adaptado de: (14)	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 3 . Esquema ilustrativo da disposição das fases de água, óleo e gás em um reservatório de petróleo	20
Figura 4: Perfil de produção de um reservatório de petróleo típico.	21
Figura 5: Produção Global de Água Produzida. Adaptado de: (19)	22
Figura 6: Ilustração esquemática de formas de pite.....	30
Figura 7: Microscopia ótica e eletrônica das amostras que apresentaram pites. Adaptado de: (31)	33
Figura 8: Seção comprometida do duto de água produzida de uma companhia de petróleo operadora na região nordeste do Brasil. a) superfície externa; b) superfície interna com corrosão por pite.	36
Figura 9: Corrosão localizada em duto de injeção de água Fonte: (44)	37
Figura 10: Corrosão interna em duto de injeção de água. Fonte: (44)	38
Figura 11: Cupom de aço L80 13Cr exposto à água produzida Fonte: (35).....	39
Figura 12: Famílias de aços inoxidáveis Adaptado de: (51).....	43
Figura 13: Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial. Adaptado de: (52)	44
Figura 14: Medida da Variação do Potencial de Circuito Aberto com o Tempo	55
Figura 15: Curva de polarização do aço 304 em água produzida sintética.	55
Figura 16: Curvas de Nyquist para o 304 em água produzida sintética.	56
Figura 17: Potencial de pite dos aços 304, 316 e 904L com a variação da temperatura, solução 1M NaCl.....	60
Figura 18: Potencial de Pite versus Temperatura do aço inoxidável duplex 2205. Fonte: (55)	61
Figura 19: Matriz de Ensaio	68
Figura 20: Banho Termostático da marca Huber.....	69
Figura 21: Células eletroquímicas montadas: (1) Mangueira de fluxo da dupla parede; (2) Manta térmica.....	70

Figura 22: Vista superior das Células eletroquímicas: (1) Mangueira de fluxo de entrada da célula de dupla parede; (3) Mangueira de fluxo de saída da célula dupla parede; (4) Peagâmetro e Termostato; (5) Válvula de CO ₂	70
Figura 23: AutoLab.....	71
Figura 24: Esquema da Célula Eletroquímica de Três Eletrodos	72
Figura 25 (2)	74
Figura 27: Figura Esquemática de uma Curva de Polarização de um Material Passivavel	76
Figura 28: Figura Esquemática de uma Curva de Polarização de um Material Passivável com Presença de Pite Metaestável	76
Figura 29: Figura Esquemática de uma Curva de Polarização de um Material Passivável com Presença de Pite Metaestável	77
Figura 30: Figura Esquemática de um Diagrama de Nyquist.....	80
Figura 31: Exemplo de Extrapolação de um Arco Capacitivo para Obtenção de R _p	81
Figura 26: Fluxograma de Ensaios	82
Figura 32: Diagrama de Pourbaix da Água	86
Figura 33: Curva de Polarização Anódica da Condição #1 (Água do mar Sintética; T= 25°C; Sem CO ₂).....	87
Figura 34.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 35	92

1 Introdução

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Controle da corrosão

A corrosão é um fenômeno eletroquímico e seu controle é baseado em métodos que atuam no metal, no meio ou na interface meio/metal. Deste modo, este controle é feito através de pelo menos um dos seguintes fatores:

- I. Seleção de materiais e projeto adequado;
- II. Modificação da interface como, por exemplo, o uso de inibidores ou revestimentos;
- III. Modificação do meio como, por exemplo, controle do pH;
- IV. Aplicação de métodos eletroquímicos, entre eles proteção catódica e proteção anódica. (1)

2.2 Seleção de Materiais

Muitas vezes a etapa mais importante para a prevenção da corrosão é a fase do projeto, quando as especificações dos fatores que afetam a corrosão são determinadas. Como, por exemplo, as condições químicas da atmosfera, as características da estrutura ou do equipamento e os métodos de prevenção de corrosão. (2)

Após a conclusão da etapa de projeto preliminar, é preciso selecionar materiais que sejam resistentes ao meio a que o equipamento vai ser exposto. Além disso, selecionam-se os métodos de prevenção à corrosão apropriados ao sistema, como, por exemplo, revestimentos e proteção catódica. (2)

Em alguns casos, pode ser que o metal mais indicado para a aplicação em questão seja o mais caro. Entretanto, em engenharia, é preciso adequar materiais e projetos de forma a otimizar a relação custo/benefício e, ao mesmo tempo, garantir a segurança industrial e ambiental. (1)

Sabe-se que as propriedades dos materiais limitam as aplicabilidades de um produto. A partir de uma propriedade, os materiais podem ser dispostos em uma lista classificatória para a seleção do mais apropriado, mas raramente o desempenho do componente dependerá de apenas uma propriedade. É mais comum que seja necessário analisar uma combinação de propriedades exigidas ao material a ser selecionado. (3)

O primeiro passo na estratégia para a seleção de materiais é examinar as exigências do projeto para identificar as restrições que serão impostas à escolha do material. Dentro de uma enorme gama de materiais, deve-se fazer uma triagem dos materiais que não se adequam às exigências. Então, ordena-se os materiais candidatos de acordo com a propriedade exigida para maximizar o desempenho. (3)

As restrições à escolha do material estão relacionadas aos atributos que são exigidos ao material, ou seja, suas propriedades. Segundo ASHBY (3), a seleção de materiais envolve a busca para combinar os requisitos do projeto e as propriedades dos materiais que estão disponíveis para a confecção do projeto.

ASHBY (3) propõe uma estratégia para a seleção de materiais onde estabele uma ligação entre o material e a função. A Figura 1 apresenta um esquema dessa estratégia, onde há uma entrada para os requisitos do projeto (objetivos e restrições) ao projeto e outra entrada para as informações sobre os materiais (propriedades e documentações). Estas duas entradas convergem para a etapa da seleção. Onde entrarão os processos de triagem, ranqueamento e documentação dos materiais.



Figura 1: Metodologia para escolha de um material para aplicação em determinado projeto (3)

Na etapa de triagem, são eliminados os materiais candidatos os quais suas propriedades não atendem aos limites impostos pelo projeto. Como exemplo, ASHBY apresenta um projeto para um componente que deve funcionar em água em ebulição, a propriedade limite seria a temperatura máxima de serviço.

Após a etapa de triagem, vem a etapa de ranqueamento. Segundo ASHBY, apenas os atributos dos materiais não são suficientes para ordená-los em um ranque. É necessário um “critério de otimização”. Este critérios seriam encontrados em índices que quantificam a performace dos materiais triados na etapa anterior. Esta performace pode ser limitada por apenas uma propriedade, mas, muitas vezes, por uma combinação de propriedades. Assim, maximizando ou minimizando determinada propriedade, maximiza-se a performace.

ASHBY pontua que, após a obtenção de uma lista onde os materiais estão dispostos em um ranque, é necessário o levantamento de informações mais detalhadas sobre esses materiais. Pois, apenas escolher o material posicionado no topo do ranque, pode não ser a melhor estratégia. Esta documentação pode conter: estudos de caso de aplicações anteriores, análises de falha e detalhes sobre a resistência à corrosão dos

materiais, além de informações de disponibilidade e preço. Após essa fase, é feita a escolha do material. (3)

2.3 Indústria de Petróleo

O petróleo é uma fonte energética crucial para diversos países, uma vez que serve de insumo para importantes setores industriais, como o setor automobilístico, têxtil, agrícola, químico, dentre outros. O petróleo é fundamental na indústria petroquímica, devido aos seus derivados (gás liquefeito, gasolina, óleo diesel, querosene, nafta, lubrificantes, entre outros). (4) Em vista disso, possui vasta aplicabilidade, tornando-se uma matéria prima de difícil substituição, em curto prazo, na matriz energética de muitos países (5) .

Outro impacto importante da indústria petrolífera é no campo socioeconômico, a partir da geração de empregos, taxas e impostos. Dados da International Labour Organization (ILO) estimam que, para cada emprego no setor de produção e refino de petróleo, é gerado quatro empregos indiretos nos setores que dão suporte e insumos necessários a essas atividades. (6) Segundo o Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustível Brasileiro (IBP), em dezembro de 2016, os empregos formais do setor representaram 1,4% do total nacional de 38,8 milhões empregos (7).

Além disso, no Brasil, a indústria de petróleo representa uma considerável parcela do Produto Interno Bruto (PIB). A participação do segmento de petróleo e gás natural no PIB brasileiro, entre 2000 e 2014, aumentou de 3% para 13%. (8) Ademais, a indústria petrolífera representa uma fonte de receita fiscal importante, através da arrecadação de Royalties. Dessa, forma a queda desta atividade resulta num grande impacto nas finanças de alguns estados e municípios. (9)

A disponibilidade de energia em quantidade e qualidades adequadas, e a custos competitivos, pode ser considerada como um dos mais importantes pré-requisitos para o desenvolvimento econômico das nações. Por isso, a energia tem sido tratada como um bem de natureza estratégica. (10) Portanto, além da possibilidade de aplicação em diversas indústrias, a atual dependência do petróleo como fonte de energia tem como uma das causas a necessidade de garantir a segurança do setor energético. (11)

É possível citar, ainda, algumas condições que contribuem para a dependência do petróleo, entre elas: a falta de oferta de outras fontes energéticas, a dificuldade em apresentar preços que sejam competitivos, ausência de infraestrutura de produção, distribuição e tecnologias para uso expressivo de fontes alternativas de energia (12)

É substancial que a humanidade substitua, progressivamente e com celeridade, a tecnologia baseada nos combustíveis fósseis. Uma vez que estas tecnologias são altamente poluentes, sobretudo o carvão mas também o petróleo e, em menor medida, o gás. (13) Entretanto, mesmo que seja essencial para o futuro das próximas gerações que sejam viáveis novas fontes de energia limpa, lamentavelmente, o petróleo ainda é essencial para a manutenção de nosso dia a dia.

2.3.1 Reservatórios, Origem e Composição de Petróleo e Gás

O petróleo é resultado da combinação de matéria orgânica e sedimentos depositados ao longo de milênios sob condições termoquímicas apropriadas. O tipo de hidrocarboneto (HC) gerado, gás ou óleo, é função desta combinação. Isto é, o tipo de HC resulta da combinação da constituição da matéria orgânica depositada e da intensidade do processo térmico a que foi submetida. (14)

O resultado deste processo é uma mistura de hidrocarbonetos que podem ser gasosos quando as moléculas forem pequenas, ou líquidos quando apresentarem cadeias maiores. Outros constituintes podem estar presentes sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, como o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. (14)

Cada reservatório pode possuir características diferentes, de acordo com a mistura de hidrocarbonetos e as condições de temperatura e pressão. O óleo pode ser preto, denso, viscoso e liberar pouco ou nenhum gás, enquanto que o óleo de outro reservatório pode ser mais claro, com baixa viscosidade e liberar grande quantidade de gás. Outros reservatórios podem produzir apenas gás. (14)

As características dos reservatórios e seus produtos interferem na composição da água produzida que é o escopo deste trabalho. Segundo AHMADUN (15), em poços de

produção de gás, não há utilização de água de injeção. Dessa forma, a água produzida é apenas uma mistura da água de formação e de água condensada. Em campos de produção de gás a salinidade da água produzida pode variar desde a salinidade de água fresca até 14 vezes mais salinidade da água do mar. Já a água produzida em poços de óleo podem chegar até 200.000 mg/L de cloreto. Ademais, a composição da água produzida será abordada em outro tópico deste trabalho.

O gás natural abrange desde o gás metano até o hexano, como apresentado na Tabela ?. É encontrado na forma livre ou associado ao óleo. Também na Tabela 1 é importante observar a presença de dióxido de carbono e gás sulfídrico.

Tabela 1: Componentes do gás natural (% em mol). Adaptado de: (14)

Componente	Campos de gás natural	Gás natural liberado do óleo
Nitrogênio	traços – 15%	traços – 10%
Dióxido de carbono	traços – 5%	traços – 4%
Gás sulfídrico	traços – 3%	traços – 6%
Hélio	traços – 5%	não
Metano	70 – 98%	45 – 92%
Etano	1 – 10%	4 – 21%
Propano	traços – 5%	1 – 15%
Butanos	traços – 2%	0,5 – 2%
Pentanos	traços – 1%	traços – 3%
Hexanos	traços – 0,5%	traços – 2%
Heptanos	traços – 0,5%	traços – 1,5%

É esperado que um reservatório produza óleo, gás natural e água. O óleo é a fração de hidrocarbonetos que permanece em estado líquido quando a mistura é conduzida até a superfície. O gás produzido é composto por três partes:

- i) o gás livre, que é a parcela dos hidrocarbonetos que já se encontra no estado gasoso nas condições de temperatura e pressão do reservatório;
- ii) o gás que estava em solução no óleo que, ao ser elevado à superfície, vaporiza;
- iii) e o gás que estava dissolvido na água. (14)

2.3.2 Água Produzida

2.3.2.1 Origem e produção

Como já mencionado, o petróleo não é extraído puro. Além do óleo podem ser extraídos gases, impurezas e água. (16) A água produzida ou água de produção é a água que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás nas atividades de produção destes fluidos, como por exemplo o a atividade de recuperação. (17)

Está água encontra-se aprisionada nas formações subterrâneas (17) e só será produzida se a saturação mínima de água no reservatório for atingida, tornando-a móvel. Além disso, a água produzida pode ser proveniente de aquíferos adjacentes às formações que contêm os hidrocarbonetos, ou ser produto da água injetada nos projetos de recuperação¹. (14) A Figura 3 apresenta um esquema ilustrativo da disposição das fases de água, óleo e gás em um reservatório de petróleo.

¹ Quando a pressão interna no reservatório não é mais suficiente para produzir o óleo para a superfície, utilizam-se métodos artificiais de recuperação conhecidos como métodos de recuperação secundária. Dentre estes métodos, o mais comum e mais barato é o de injeção de água. A injeção de água no reservatório fornecesse as pressões necessárias para deslocar o óleo para fora da rocha reservatório e ocupar o espaço deixado pelo fluido produzido, forçando o óleo a fluir para os poços de produção. (104)



Figura 2 . Esquema ilustrativo da disposição das fases de água, óleo e gás em um reservatório de petróleo Adaptado de (18)

Dentre as fontes de água citadas, a parcela mais significativa é proveniente do poço produtor, seguida da água usada nos processos produtivos (injeção, dessalinização e condensação). (19) Assim, a água produzida pode conter produtos do óleo e/ou gás e aditivos usados durante operações de produção. (20)

A geração global de água produzida é estimada em aproximadamente 250 milhões de barris por dia. Este valor é expressivo quando comparado aos 80 milhões de barris de petróleo que são produzidos por dia, aproximadamente. (20) Ademais, o volume de água produzida aumenta significativamente à medida que os poços de produção vão maturando². (20)

Na Figura 4 pode-se observar o perfil de produção de um reservatório de petróleo típico. (21) No início da operação o volume de óleo produzido era maior do que o de água. Com o avanço da produção, há uma diminuição no volume de óleo produzido e um aumento no volume de água produzida.

² Após um determinado período de produção, campos de petróleo podem ser classificados como maduros. Há duas outras definições para campos maduros: campo de petróleo que atinge o pico de produção ou campo de petróleo que atinge o limite econômico após métodos de recuperação primária e secundária. (105)

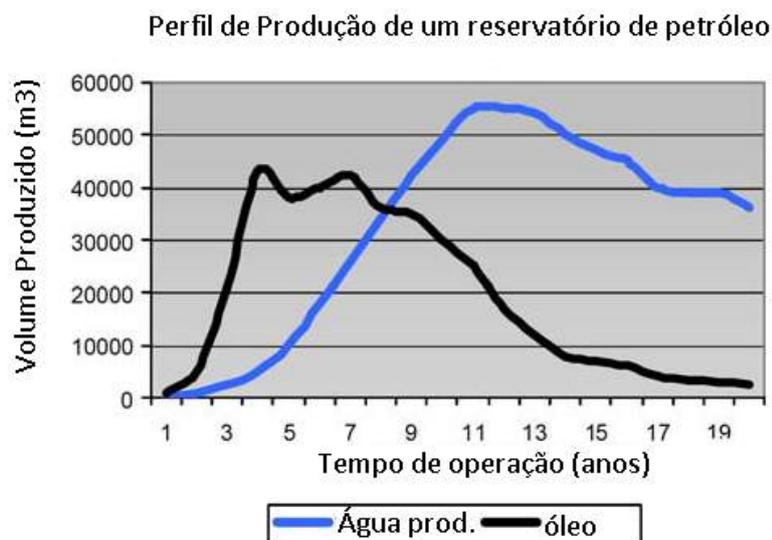


Figura 3: Perfil de produção de um reservatório de petróleo típico.

Adaptado de: (21)

Este aumento na produção de água ocorre devido à diminuição do volume de hidrocarbonetos no poço com o transcorrer da produção, que causa uma redução na pressão no poço e, conseqüentemente, leva a uma invasão na zona de óleo pelo volume de água excedente do reservatório. Essa invasão é mais frequente quando o poço está maduro. (14) Sabe-se que nas fases finais de produção de um poço, a geração de água pode atingir um volume de mais de 80% do total de resíduos e descartes das operações de produção de óleo e gás. (22)

Em 2009, AHMADUN et al fizeram uma estimativa da produção global de água produzida, que pode ser observada na Figura 5. Pode-se observar que a produção diária de água na indústria de petróleo veio aumentado desde a década de 90. (20)

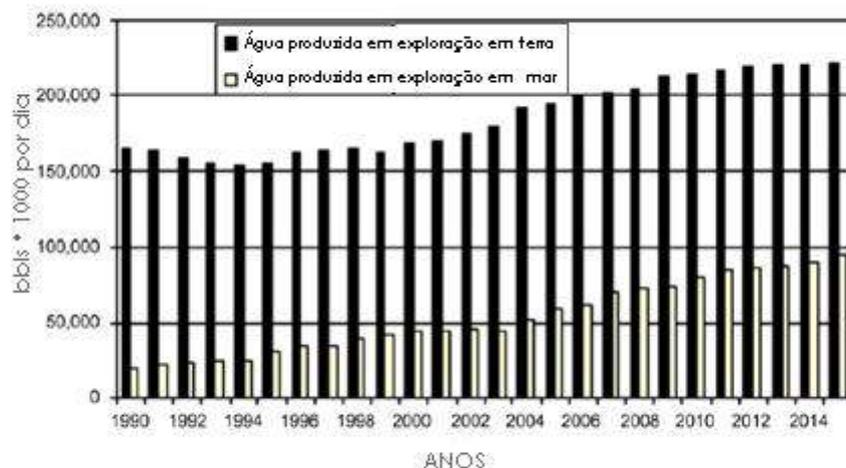


Figura 4: Produção Global de Água Produzida. Adaptado de: (20)

É possível que o volume de água produzida seja o maior volume dentre todos os resíduos gerados pela indústria petrolífera. (23) Em alguns casos, esta água pode ser reinjetada no poço para a manutenção da pressão ou para maximizar a produção. Entretanto, em muitos casos a água passa por um tratamento e depois é rejeitada. (24) Estima-se que mais de 40% do volume total de água produzida seja descartado no meio ambiente. (21)

Um indicador tanto do estágio da vida produtiva dos reservatórios é a Razão Água Óleo (RAO). (14) A RAO é uma razão, adimensional, entre a vazão produzida de água e a vazão produzida de óleo cru. (25)

No Brasil, a Bacia de Campos é a principal região produtora de petróleo, sendo responsável, em 2015, por 67% da produção de óleo e condensado do país. Nesta bacia, a maior parte da produção está concentrada em campos com RAO entre 0,2 e 1,9. Tem-se que o valor médio da RAO ponderada pela produção de cada campo é igual a 1,12, o que significa que o volume produzido de água foi 12% maior quando comparado ao volume produzido de óleo. (25)

A RAO maior que um é um forte indicador de que a maior parte dos campos de produção da Bacia de Campos está madura. FERREIRA (25) afirma que essa situação deve se intensificar nos próximos anos.

O cenário apresentado mostra a importância da seleção de materiais para uso em meio de água produzida. Uma vez que, conforme campos importantes de produção de petróleo no Brasil vão maturando, mais água produzida será gerada pela indústria petrolífera.

2.3.2.2 Composição

A água produzida é uma mistura de água de formação, água de injeção, hidrocarbonetos e substâncias de tratamento químico. (26). Dessa maneira, é constituída por compostos orgânicos e inorgânicos.

Além disso, alguns fatores afetam as propriedades físicas e químicas da água produzida como a localização e formação geológica, o tempo de vida do reservatório e o tipo de hidrocarbonetos produzidos. (27) Assim sendo, as características da água produzida dependem de como foi o processo de geração e de armazenamento deste fluido dentro da formação da qual a água foi extraída, assim como do processo operacional e dos produtos químicos utilizados no processo. (28)

De forma geral, a água produzida pode conter:

- Componentes do óleo (dissolvidos ou dispersos): mistura de hidrocarbonetos, incluindo fenóis, hidrocarbonetos poliaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno;
- Minerais dissolvidos (cátions e ânions): Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , e Sr^{2+} ;
- Produtos químicos: inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, demulsificantes, entre outros;

- Produtos sólidos: argilas, areia, precipitados sólidos, produtos de corrosão, carbonatos, entre outros;
 - Gases dissolvidos: oxigênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.
- (21)

Algumas propriedades e concentrações da água produzida em campos de petróleo encontram-se na Tabela 2. É importante destacar o valor mínimo de pH (3,3) e o valor máximo de teor de cloreto (200.000 mg/L), condições que aumentam a corrosividade de um fluido. Na Tabela 3, estão presentes os principais produtos químicos encontrados na água produzida na indústria de óleo e gás.

Tabela 2: Composição da água produzida em campos de petróleo Adaptado de: (21)

Parâmetro	Valor mínimo	Valor máximo
Densidade (kg/m³)	1014	1140
Condutividade (µS/cm)	4.200	58.600
Tensão superficial (dyn/cm)	43	78
pH	3,3	10
TOC (mg/L)	0	1.500
TSS (mg/L)	1,2	1.000
Óleo total (IR; mg/L)	2	565
Voláteis (BTX; mg/L)	0,39	35
Base/neutros (mg/L)	-	<140
Cloreto (mg/L)	80	200.000
Bicarbonato (mg/L)	77	3.990
Sulfato (mg/L)	<2	1.650
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	10	300
Sulfeto (mg/L)	-	10
Polar total (mg/L)	9,7	600
Ácidos fortes (mg/L)	<1	63
Fenóis (mg/L)	0,009	23
Ácidos Voláteis Pesados (mg/L)	2	4.900

Tabela 3: Principais produtos químicos encontrados na água produzida na indústria de óleo e gás Adaptado de: (21)

Produtos Químicos	Concentração em campos de óleo		Concentração em campos de gás	
	Típico (mg/l)	Intervalo (mg/l)	Típico (mg/l)	Intervalo (mg/l)
Inibidores de corrosão ^a	4	2–10	4	2–10
Inibidores de incrustação ^b	10	4–30	–	–
Desmulsificantes ^c	1	1–2	–	–
Polieletrólito ^d	2	0–10	–	–
Metanol			2000	1000– 15 000
Glicol (DEG)			1000	500– 2000

A água produzida é, pelo menos, quatro vezes mais salgada que a água do mar e pode conter certa quantidade de toxinas, metais pesados e até radioatividade, dependendo da geologia de onde foi retirada. (29) Por consequência, a água produzida é uma das maiores fontes contaminantes para o oceano. (30)

Esta água pode ser armazenada em grandes tanques e, durante o armazenamento, pode ocorrer um aumento populacional de bactérias produtoras de sulfato e bactérias redutoras de sulfato. Essas bactérias produzem o gás sulfeto de hidrogênio (H₂S) que interage com o material. (31)

Para avaliar a corrosividade da água produzida, Turrís et al. utilizaram água produzida sintética. Essa água tinha composição semelhante a água produzida natural e foi preparada a partir da norma ASTM-D1141, com adição extra de lactato de sódio e fontes orgânicas para o crescimento de BRS. Na Tabela 4, é possível comparar a composição da água produzida sintética e da água produzida obtida em um poço de petróleo na Venezuela. (32)

Tabela 4: Composição da água produzida extraída no campo e sintética.**Adaptado de: (32)**

Composição da água produzida (mg/L)		
Parâmetro	Água produzida do campo	Água produzida sintética
pH	6,9	6,9 ± 0,1
Sulfato	191	205 ± 11
Cálcio	11.920	11.770 ± 423
Magnésio	1.522	1.614 ± 95
Ferro	1,8	<1,1
Sódio	7.625	8.720
Cloreto	36.873	37.872
Alcalinidade total	414	606
Sólidos dissolvidos totais	70.833	79.000
Condutividade (mS/cm)	85	82
BRS planctônicas	10 ⁶ - 10 ⁸	10 ⁶ - 10 ⁸
BRS sésseis	10 ⁴	10 ⁴ - 10 ⁶

2.3.2.3 Tratamento

Como descrito nas seções anteriores, a água produzida em campos do petróleo pode ser reutilizada no poço, em processos de recuperação, ou ser descartada. Entretanto, o fluido pode conter óleo, metais pesados, alta concentração de sais entre outros componentes que são prejudiciais ao meio ambiente. Dessa forma, é essencial que a água produzida passe por um tratamento antes de ser descartada.

São estabelecidos alguns limites para a concentração máxima de alguns componentes como, por exemplo, o teor de óleo na água. Na convenção de Oslo Paris (OSPAR) foi acordado que a concentração máxima de óleo na água deve ser de 30 ppm. Já a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency – USEPA) estabelece uma concentração máxima diária de 42 ppm. (21) No Brasil, segundo a Resolução CONAMA de 2007: “o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L”. (33)

Além da remoção do óleo suspenso, os objetivos para as operações de tratamento da água produzida também podem ser: remoção de graxas suspensas, dessalinização, remoção de partículas suspensas e areia, remoção de solúveis orgânicos, gases dissolvidos e possíveis materiais radioativos, desinfecção e suavização da água (para remover o excesso de dureza da água). Com estas finalidades, são aplicados métodos de tratamento físicos, químicos e biológicos.

Recentemente, muitas organizações estão com o intuito de implementar o ‘descarte zero’ de contaminantes na água produzida. Além disso, em complemento à legislação, muitas companhias estão investindo em métodos econômicos e eficientes de tratamento de água produzida, de forma que seja possível canalizar esta água de descarte até mesmo na agricultura ou em usos industriais. (21)

Em algumas unidades FPSOs (Floating, Production, Storage and Offloading) são utilizados tanques para a estocagem de água produzida. Por exemplo, todos os FPSOs operados pela Petrobras na Bacia de Campos contêm estes tanques. Geralmente, a água produzida flui para dentro dos tanques e pode ser misturada com água drenada de

plataformas ou lastros. Frequentemente, estes tanques de resíduos são o último estágio de separação no qual óleo residual é removido da água. (34)

2.3.3 Seleção de Materiais na Indústria de Petróleo

A fim de garantir que as instalações irão ter um bom desempenho durante sua vida operacional, a seleção de materiais para equipamentos na indústria de petróleo requer o conhecimento das características químicas e físicas do meio corrosivo e das condições operacionais às quais o material será exposto. (35)

Na fase de avaliação da corrosividade de um fluido, ao qual o material ficará exposto, é realizada a identificação de quais mecanismos de corrosão o material pode sofrer. Alguns parâmetros influenciam fortemente a corrosividade de um fluido, como por exemplo:

- concentração de O_2 , CO_2 e H_2S ;
- concentração de Cl^- ;
- pH,
- condições operacionais (pressão, temperatura, tensões, etc);
- possível adição de produtos químicos, como por exemplo inibidores. (36)

A seleção de ligas para aplicações em ambientes com alto teor de CO_2 é ainda mais crítica. É necessário o uso de Ligas Resistentes à Corrosão (LRC) que são mais caras que o aço ao carbono. Entretanto, o uso destas ligas é vantajoso ao se analisar o custo total, levando em conta as medidas para inibição de corrosão e as possíveis falhas com o uso de aço ao carbono, que demandariam custos em reparos ou resultariam em perda de produção. (37)

Ainda, para garantir a viabilidade do projeto, também é importante avaliar o custo e a disponibilidade dos materiais em análise, para que não haja impactos no cronograma e para que o material selecionado apresente bom desempenho aliado ao menor custo. (35) Entretanto, esta análise não está no escopo deste trabalho.

2.4 Corrosão

A corrosão por pite é o mecanismo de corrosão mais frequente em aços inoxidáveis, além disso, é o mais difícil de se detectar. Ainda segundo SILVA (38), a corrosão por pites é muito frequente, para aços inoxidáveis que apresentam filme protetor de óxido de cromo, em meios contendo concentração de cloreto elevada, como por exemplo, as águas de formação (aproximadamente 100.000 ppm).

Por esta razão, o âmbito do presente trabalho será o mecanismo de corrosão por pite.

2.4.1 Mecanismo de corrosão localizada por pite

A corrosão localizada é caracterizada pelo ataque em pequenas áreas do material enquanto o restante da superfície sofre pouco ou nenhum ataque. Esse tipo de corrosão é muito perigoso, pois as áreas protegidas, onde ocorrem reações catódicas, são maiores que as áreas atacadas, onde ocorrem as reações anódicas. Dessa forma, como as correntes totais anódica e catódica são iguais, a densidade de corrente nas áreas anódicas é maior, causando um ataque localizado intenso que não é detectado a partir de ensaios de perda de massa (ou espessura), como usado no mecanismo de corrosão generalizada. (39)

Na corrosão por pite ocorre a quebra localizada do filme de passivação do metal passivado. (39) O ataque ocorre na região onde houve quebra do filme protetor e formam-se cavidades que são denominadas pites. Essas cavidades podem ter diferentes tamanhos e profundidades, como ilustrado na Figura 6. (40)

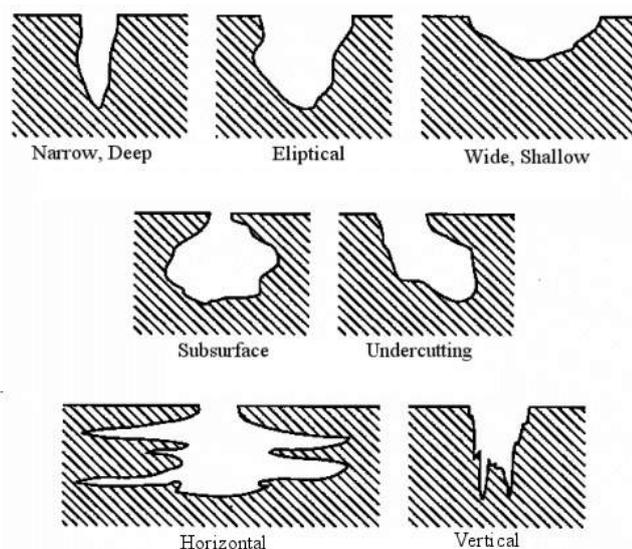


Figura 5: Ilustração esquemática de formas de pite

O pite inicia num potencial de pite crítico E_{pite} , o qual indica que ocorre quebra localizada de película passiva (40). O E_{pite} pode ser usado como uma medida da resistência à corrosão por pite, à medida que, quanto mais nobre for o E_{pite} , mais resistente é a liga. (2)

De acordo com MUNDHENK (41), estudos eletroquímicos da corrosão por pite indicam que existem alguns potenciais característicos deste fenômeno. Sendo eles o “Potencial Crítico de Pite (E_P)”, o “Potencial Transpassivo (E_{TR})”, o “Potencial de Repassivação (E_R)” e o “Potencial de Circuito Aberto (PCA)”. Uma vez obtidos, experimentalmente (a partir de curvas de polarização e medidas de PCA), os valores desses potenciais podem ser usados para comparar diferentes materiais e dispô-los em um ranque de acordo com suas susceptibilidades à corrosão por pite.

A corrosão por pite pode causar perfuração prematura dos metais e vazamento de gases ou líquidos. Ademais, podem atuar como locais favoráveis para o início de formação de trincas. (40)

Este tipo de corrosão não pode ser facilmente controlado, pois sua ocorrência não pode ser prevista facilmente, e sua detecção é difícil, porque possui pequenas dimensões e caráter localizado. (40) Ainda assim, a prevenção à corrosão por pite

pode ser feita a partir da redução da acidez, teor de cloreto e temperatura do meio. Além disso, também pode se evitar áreas de estagnação de fluido, minimizar a formação de depósitos e usar inibidores. Entretanto, o uso de inibidores deve ser cauteloso, na medida em que, caso não haja concentração de inibidor suficiente em alguma parte do equipamento, a corrosão por pite pode ser agravada, resultando em menor quantidade de pites, porém mais profundos. (2)

2.4.2 Corrosão na indústria de petróleo

Como já foi apontado, a indústria de óleo e gás tem um papel importante na geração de energia, representando uma grande parcela da economia global. Para acompanhar a demanda de energia, a indústria tem buscado expandir as possibilidades de exploração como, por exemplo, em águas profundas. (42)

A exploração de petróleo em campos não convencionais, como por exemplo em águas profundas, traz desafios que provocam mudanças na engenharia, adaptações no projeto e busca por materiais e sistemas alternativos. Os maiores contratemplos da exploração em águas profundas é a corrosão e a tecnologia dos materiais, por causa das extremas condições do meio (altas pressões, altas temperaturas, alto teor de CO₂ e alta concentração de Cl⁻). Os aços carbonos ainda são amplamente utilizados nessas aplicações por sua resistência mecânica, custo e disponibilidade, apesar das ligas resistentes à corrosão (LRA) serem a melhor opção para aplicação nestes ambientes severos. (43)

Ainda segundo MERRICK (42) , os equipamentos usados na indústria de exploração de petróleo são constituídos de metais e ligas, incluindo o aço. Estes equipamentos são expostos a ambientes que favorecem o processo de corrosão. (42)

A corrosão representa um grande risco em termos de acidentes e perda de vida, prejuízos e geração de custos. Assim, os efeitos da corrosão são quantificados em termos de efeitos negativos em despesas operacionais e de capital, saúde, segurança, e meio ambiente. (42)

Nos Estados Unidos, o Departamento de Administração Segura de Dutos e Materiais Perigosos (Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration –

PHMSA) estimou que em um período de 20 anos, de 1998 a 2008, a corrosão foi responsável por 18% dos acidentes significativos nas indústrias “on shore” e “off shore”. (42)

2.4.3 Corrosão em meio de água produzida

Sistemas de água produzida são susceptíveis a diversos mecanismos de corrosão. Além disso, a seleção de materiais para estes sistemas é fortemente influenciada pela experiência de operação. (44)

A presença de cloreto na água produzida tem um papel importante na corrosão dos equipamentos expostos, pois altos teores de cloreto levam a altas taxas de corrosão localizada. A presença de CO₂ também pode ser danosa ao material, pois o CO₂ se dissolve na água formando o ácido carbônico, levando a uma diminuição do pH da solução. (37)

O pH é um parâmetro importante na corrosividade da água produzida e pode mudar ao longo do tempo de produção de um poço, a medida que se mistura água de injeção à água da formação. O fato da composição e pH da água produzida mudarem ao longo da produção dificulta a definição da sua composição. (45)

Ademais, a água produzida também pode ter sua corrosividade aumentada após o tratamento de separação do óleo. Outro fator a ser considerado é a temperatura de trabalho em sistemas de água produzida, que podem ser operados numa faixa de 70 a 85°C (45), e o ingresso de oxigênio nos sistemas de água produzida (44).

Além disso, alguns sistemas de água produzida podem conter grande atividade de bactérias, principalmente se a concentração de sulfato for alta. Ainda, segundo a norma ISO 21457:2010, nestas condições, a corrosão microbiológica pode representar o principal risco a integridade do aço carbono. (44)

Alguns dos micro-organismos, presentes na água produzida, podem gerar produtos metabólicos de caráter corrosivo (ácido sulfídrico, sulfúrico, etc.). (14) TURRIS et al

(32), investigaram a corrosividade da água produzida, no aço carbono, onde as variáveis eram CO_2 , bactéria redutora de sulfato (BRS), tratamento químico e óleo.

Foram realizados ensaios de perda de massa e análise em microscópio ótico e eletrônico de varredura. Os ensaios foram realizados usando gaiola rotatória. A solução usada foi água produzida simulada a partir da norma ASTM-D1141 para água do mar sintética e foi adicionadas amostras de micro-organismos obtidos de água produzida de um poço de petróleo da Venezuela.

Os autores observaram que, no meio em que havia maior crescimento populacional de BRS, os danos por pite foram mais extensos, assim como a densidade de pites foi maior. Os maiores pites foram encontrados no meio onde havia BRS e CO_2 , simultaneamente. A Figura 6 apresenta uma microscopia ótica e uma eletrônica que mostram alguns desses pites. (32)

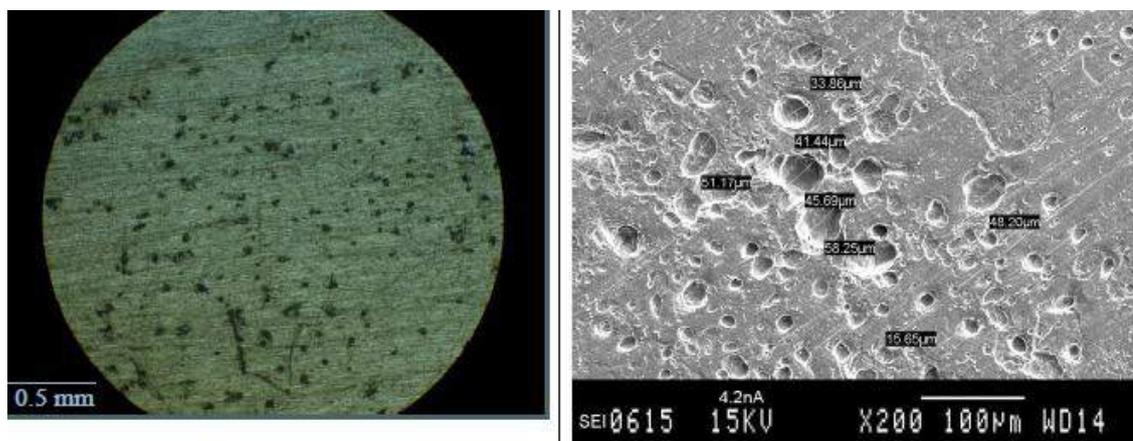


Figura 6: Microscopia ótica e eletrônica das amostras que apresentaram pites. Adaptado de: (32)

A adição de CO_2 e BRS na água produzida resultou num aumento de cinco vezes mais perda de massa e resultou na maior presença de corrosão localizada quando comparado aos outros meios. Nos testes realizados o efeito sinérgico de cada variável

foi aproximadamente aditivo. Os autores também observaram que a presença de óleo na água levou a um efeito menos corrosivo que na água sem a óleo. (32)

Podemos observar, na Tabela 5, que a adição de CO₂ praticamente triplicou a perda de massa e aumentou a densidade de pite. O efeito combinado de CO₂ e BRS praticamente quadriplicou a perda de massa e aumentou ainda mais a densidade de pite, comparada a solução sem CO₂ e sem pite.

Tabela 5: Comparação da perda de massa e da densidade de pites em diferentes meios de água produzida. Adaptado de: (32)

% BRS	% CO ₂	Perda de Massa Uniforme (mg)	Densidade de pite (pic/mm ²)
0	0	5.4	0
0	10	15.2	0.7
10	0	10.7	2.6
10	10	23.9	3.5

Em outro trabalho, TAVARES et al (46) realizaram uma análise de falha em um duto de transporte de água produzida pertencente a um sistema primário de separação de óleo de uma empresa operadora no Brasil. O duto operava na posição horizontal a baixas pressões e temperatura entre 30 e 50 °C. Além disso, o duto foi confeccionado a partir de solda por resistência elétrica. A composição química do duto de aço carbono analisado encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6: Composição química do aço estudado no trabalho de TAVARES et al. Adaptado de (46).

Material	C	S	P	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
Aço Carbono	0.371	0.027	0.111	0.996	0.347	0.111	0.068	0.039	0.149	0.008

Para a análise de falha, os autores investigaram fatores como: composição e propriedades da água produzida (Tabelas 7 e 8), composição da liga utilizada no duto (Tabela 9) e o processo de fabricação selecionado para o duto (soldagem por resistência elétrica). (46)

Pode-se observar na Tabela 7 que a água produzida avaliada continha alto teor de cloreto (122.130 mg/L) e pH igual a 5,6. Em relação à composição encontrada para a liga utilizada no duto, pode-se verificar que se trata de um aço com alto teor de carbono. Além disso, foi observada no aço a estrutura ferrita-perlita com algumas inclusões de MnS. Estas inclusões podem ter servido como nucleadores preferenciais de pites. (46)

Tabela 7: Composição da água produzida de uma companhia de petróleo operadora na região nordeste do Brasil (46)

Espécie iônica	Na⁺	K⁺	Ca²⁺	Sr²⁺	Ba²⁺	Fe³⁺	Ca²⁺/ Mg²⁺	Cl⁻	SO₄²⁻	HCO₃⁻	B₄O₇²⁻
mg/L	51.200	5.400	19,920	1.105	570	20	Alto	122.130	255	20	270

Tabela 8: Propriedades da água produzida de uma companhia de petróleo operadora na região nordeste do Brasil (46)

Propriedades	
Densidade (g/cm³)	1,447
Total de sólidos dissolvidos (mg/L)	222.650
pH	5,6

Tabela 9: Composição média da liga do duto de uma companhia de petróleo operadora na região nordeste do Brasil (obtida por Espectroscopia de Emissão Ótica) (46)

Elemento	C	S	P	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
mg/L	0,371	0,027	0,111	0,998	0,347	0,111	0,068	0,039	0,149	0,008

A Figura 7 apresenta a seção do duto que falhou. Na Figura 7a, observa-se a superfície externa do duto e a fratura. Na Figura 7b, é possível notar a corrosão por pite na superfície interna do duto assim como a região de fratura. Além disso, os autores observaram que a parte inferior do duto sofreu corrosão preferencial por causa do depósito que levou ao efeto de areção diferencial.



Figura 7: Seção comprometida do duto de água produzida de uma companhia de petróleo operadora na região nordeste do Brasil. a) superfície externa; b) superfície interna com corrosão por pite.

Os autores concluem que a falha prematura foi resultado da seleção inadequada do material utilizado no duto em conjunto com o depósito de sedimentos sobre a solda. Em seguida, sugerem que seja utilizado um aço carbono com baixo teor de carbono e menor números de inclusões. Além disso, recomenda-se o uso de inibidores ou recobrimento e que a junta soldada fique posicionada na parte superior do duto, de forma a evitar

aeração diferencial causada pelo depósito de sedimentos na porção inferior do duto.
(46)

Em outro trabalho, DASH et al (47) investigaram a corrosão em linhas de dutos de injeção de água em poços de óleo e gás. Os autores apresentam um caso de falha de um duto de injeção de água que apresentou vazamento. Os autores não identificam o tipo de aço. O motivo da falha foi corrosão interna dos dutos. Na Figura 8 pode ser observado um furo de 15,2 mm, resultante de corrosão por pite, em uma seção do tubo de injeção de água. A superfície interna do duto está apresentada na Figura 9.

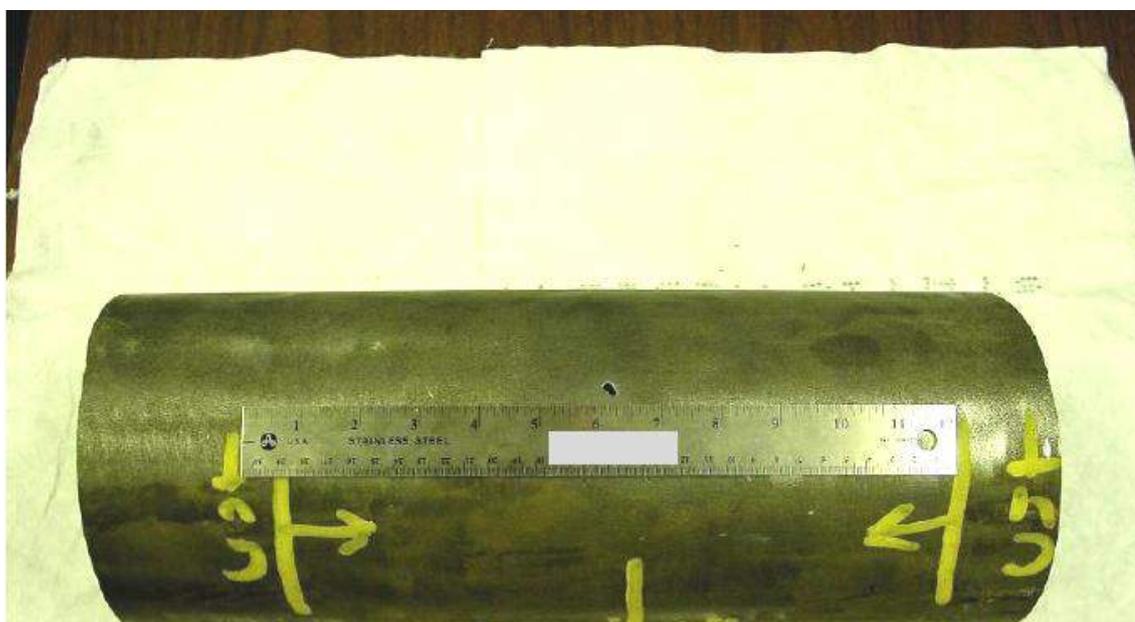


Figura 8: Corrosão localizada em duto de injeção de água Fonte: (47)



Figura 9: Corrosão interna em duto de injeção de água. Fonte: (47)

Ademais, os autores apontam uma média de taxa de corrosão localizada de 0.1-1 mm/ano em tubulações expostas à mistura de água produzida e água do mar. Essa taxa aumenta para 2.5 mm/ano na presença de oxigênio. As taxas de corrosão também podem aumentar com a presença de efeitos galvânicos, bactérias e de gases dissolvidos como o CO_2 e o H_2S . (47)

Os tanques utilizados para armazenar a água produzida nas unidades de FPSO também sofrem a ação de BRS, que geram H_2S . Os tanques contêm nutrientes suficientes para alimentar estas bactérias. Além disso, a acumulação de sólidos na base do tanque facilita o crescimento desses microorganismos. É comum o uso de biocidas e produtos químicos para evitar o crescimento dessas bactérias redutoras de sulfato e, conseqüentemente, reduzir a geração de H_2S nos tanques. (48)

Na publicação de Scoppio et al, materiais usados em equipamentos para uso em fundo do poço de produção de óleo e gás foram avaliados, em relação ao impacto que sofrem quando há, no meio, uma mistura de água do mar e água de produção.

Ao avaliar o processo corrosivo do cenário onde há combinação de água do mar (que contém oxigênio dissolvido) e água produzida (que contém H_2S), Scoppio et al.

observaram que processos de corrosão associados ao enxofre ou à bactéria redutora de sulfato (SRB) podem ocorrer. A presença de água produzida favorece o surgimento de SRB porque possui compostos orgânicos que servem de alimento para as bactérias. Nesta avaliação, concluíram que materiais com NERPs superiores ao do aço inoxidável 13Cr devem ser usados.

Na avaliação do cenário onde a água produzida é o fluido de injeção, dois fatores tiveram grande importância na resistência à corrosão dos materiais: temperatura e presença de oxigênio. Também foi observada a presença de Corrosão Induzida por Microorganismos (CIM). Na Figura 10, observa-se um cupom do material 13Cr L80 exposto à água produzida, sendo que no cupom foi detectada a presença de um biofilme. A avaliação do cenário de água do mar “bruta” mais água produzida indica que na mistura de água produzida e água do mar, a presença de cloreto e do oxigênio dissolvido pode levar a um processo corrosivo em condições de serviço não usuais. (36)



Figura 10: Cupom de aço L80 13Cr exposto à água produzida Fonte: (36)

Para um fluido contendo CO_2 com concentrações baixas de H_2S , uma boa opção é o uso do aço inoxidável superduplex 25Cr, resistente tanto a corrosão pela presença de oxigênio quanto de CO_2 . Segundo , a escolha do super duplex 25% Cr é válida se a pressão parcial de H_2S for menor que 20mbar. Se o meio apresentar pressão parcial de H_2S maior que este limite a seleção de materiais deve seguir a norma ISO15156-3/NACE MR0175 com PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) maior que 40. (36)

A norma ISO 21457:2010 exhibe uma lista de materiais (Tabela 10) tipicamente usados em sistemas de água produzida. Nesta seleção é possível encontrar aço carbono, aços inoxidáveis, polímero reforçado com fibra de vidro (PRFV) e revestimentos de

ligas de níquel ou orgânicos. É importante ressaltar que a norma afirma que o aço inoxidável martensítico 13Cr não deve ser usado para válvulas internas em sistemas de água produzida, pois é mais susceptível a corrosão em altas temperaturas e pH baixo.

**Tabela 10: Materiais tipicamente usados em sistemas de água produzida.
ISO21457:2010 (44)**

Equipamento	Materiais
Cabeça de poço e árvore de natal (para sistemas de reinjeção)	Aço carbono ou aço de baixa liga revestidos internamente com a liga 625 (Inconel 625) em todas as superfícies de vedação ou de solda.
Tubulação	Aço carbono; aços inoxidáveis: 316, duplex 22Cr, 6Mo; Polímero reforçado com fibra de vidro.
Vasos e equipamentos	Aço carbono com e sem revestimento orgânico; aços inoxidáveis: 316, duplex 22Cr.
Bombas	Aços inoxidáveis: 316, duplex 22Cr e duplex 25Cr.
Gorro/Corpo de Válvulas	Aço carbono; aços inoxidáveis: 316 e 22Cr; Aço carbono com revestimento de liga 625.
Interior das válvulas	Aços inoxidáveis: 316 e 22Cr ou ligas com resistência à corrosão equivalentes ou melhores.

2.5 Ligas Resistentes à Corrosão

O termo “ligas resistentes a corrosão” (LRA) é uma tradução do termo em inglês “corrosion resistant alloys” (CRA’s). Segundo CRUM (49), essas ligas abrangem um grande grupo de materiais, desde aços inoxidáveis ferríticos a ligas de níquel e ligas de titânio. A presença de níquel, cromo e molibdênio aumenta consideravelmente a resistência à corrosão, assim como o preço da liga.

Segundo BRUCE et al (50), as ligas resistentes à corrosão (LRC) são essenciais para garantir a resistência à corrosão em longo prazo para muitos componentes expostos a ambientes de produção de óleo e gás. (50)

De acordo com BRUCE et al (50), empresas com grande estrutura para pesquisa começam o processo de seleção destas ligas a partir de um programa de testes que inclui simular o meio em estudo. Em seguida, um grupo de ligas é selecionado a partir de informações disponíveis. Este grupo representa as possíveis alternativas de materiais para a aplicação. Em vez de testar todas as ligas candidatas ao mesmo tempo, é mais eficiente, em relação a custos e tempo, testar algumas LCR que são candidatas mais prováveis.

Outra abordagem para selecionar LRC é a partir de revisão da literatura e, dessa forma, limitar o número de ligas a serem testadas. É importante tomar cuidado com mudanças no ambiente ao qual a liga será exposta, como, por exemplo, a temperatura. A resistência à corrosão de uma LRC em uma temperatura não é necessariamente a mesma em outra temperatura. (50)

A norma ISO 21457:2010 (44), apresenta os mecanismos de corrosão aos quais o aço carbono e as LRC estão suscetíveis, que estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Mecanismos de Corrosão para o aço carbono e as Ligas Resistentes à Corrosão (LRC).

Mecanismo de corrosão	Aço carbono	LRC
Corrosão por CO₂ e H₂S	SIM	SIM
CIM	SIM	SIM
SCC/SSC causadas por H₂S	SIM	SIM
HIC/SWC	SIM	NÃO
ASCC	SIM	NÃO
SCC sem presença de H₂S	NÃO	SIM

2.6 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis fazem parte do grupo de ligas desenvolvidas com o objetivo de resistir à corrosão. Também podem apresentar outras características desejáveis como excelente capacidade de conformação, alta tenacidade na temperatura ambiente e em temperaturas criogênicas e boa resistência à oxidação e fluência em altas temperaturas. (51)

A alta resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é atribuída à camada de óxido presente na sua superfície. Como já mencionado anteriormente, esta camada, que tem uma espessura muito fina, é capaz de proteger ou passivar o aço em muitos meios corrosivos. (51)

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco grupos, segundo sua microestrutura, sendo eles: martensíticos, ferríticos, austeníticos, austeno-ferríticos (duplex) e endurecíveis por precipitação. (52).

A presença do elemento cromo aumenta a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. O percentual de cromo nestes aços varia de aproximadamente 12% nos martensíticos a 30% em alguns inoxidáveis ferríticos. (53)

A relação entre as diferentes famílias e o teor de cromo e níquel pode ser observada na Figura 11. (54) Observa-se que os aços martensíticos estão em uma faixa com menor teor de cromo e níquel, enquanto os duplex encontram-se numa faixa de maior teor de cromo e os austeníticos numa faixa de maior teor de níquel. A configuração deste diagrama é explicada pelo efeito destes elementos de liga na estabilização das fases no aço, que será abordado no próximo item.

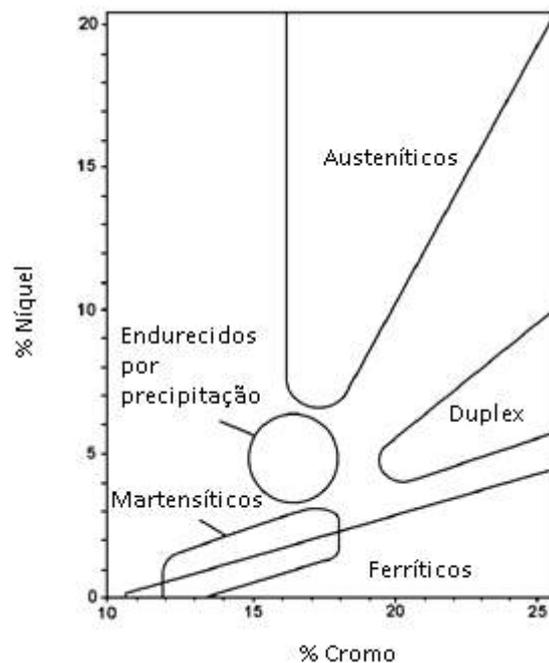


Figura 11: Famílias de aços inoxidáveis Adaptado de: (54)

2.6.1 Elementos de liga

O ferro ou o aço carbono normalmente não são passivos, entretanto, podem apresentar passividade, em maior ou menor grau, com a introdução de elementos de liga. O grupo de metais mais importantes que se ligam ao ferro para formar a película protetora inclui o cromo, o níquel e, em menor grau, o cobre, o silício, o molibdênio e o alumínio. (55)

O cromo é o elemento mais eficiente de todos, quando usado em teores elevados, acima de 10%. (55) O cloreto danifica o estado passivo dos aços inoxidáveis e a adição de cromo aumenta a resistência à corrosão em ambientes com cloreto. (37)

O cromo é um elemento estabilizador da estrutura cúbica de face centrada do ferro, O aumento de teor de cromo causa uma expansão dos campos de estabilidade de ferrita de alta e baixa temperatura (Fe- δ e Fe- α , respectivamente). Com, aproximadamente 12% de cromo, a ferrita é completamente estável da temperatura ambiente até a

temperatura de fusão. À medida que o campo da ferrita se expande, o da austenita diminui, resultando na lupa austenítica. (51) Além do cromo existem outros elementos estabilizadores da ferrita, como o vanádio e o molibidênio, que agem de forma semelhante à do cromo. (51)

Já os aços inoxidáveis martensíticos devem ser capazes de formar austenita que, com o resfriamento, se transformará em martensita. Portanto, a composição química destes aços precisa estar dentro da lupa austenítica mas, ao mesmo tempo, deve conter um teor de cromo suficiente para garantir resistência à corrosão. (51)

Na Figura 12 pode-se observar a taxa de corrosão de um aço diminui, em uma atmosfera industrial, à medida que o teor de cromo aumenta. (55)

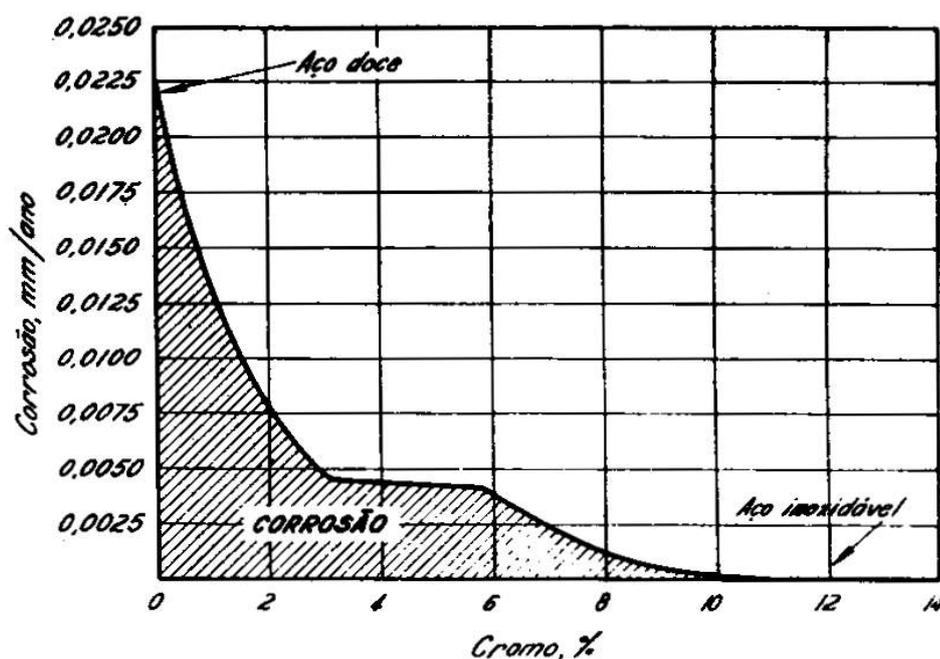


Figura 12: Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial. Adaptado de: (55)

O níquel também é um elemento de liga importante nos aços inoxidáveis. Além de melhorar a resistência à corrosão desses aços em soluções neutras de cloreto e em ácidos de baixa capacidade de oxidação, melhora algumas propriedades mecânicas do

aço. Esse fenômeno é especialmente observado quando o teor de níquel é superior a 6% ou 7%. (55)

O papel do níquel é estabilizar a estrutura cúbica de face centrado ferro, e sua adição no aço resulta na expansão do campo de estabilidade da austenita. Com um valor suficiente de níquel, a austenita é estável para todas as temperaturas acima da temperatura ambiente. Em ligas binárias de ferro e níquel, é necessário 30% de níquel, aproximadamente, para estabilização da austenita. Entretanto, em aços com a presença de cromo, um teor de níquel menor é necessário para estabilizar a fase cúbica de face centrada. (51)

A presença do carbono, necessária no aço, diminui ligeiramente a taxa de corrosão dos aços inoxidáveis quando estão dissolvidos no aço. Mas a resistência à corrosão dos aços decresce com a presença de carbono na forma de carbonetos livres e uniformemente distribuídos e, se formarem precipitados de carbonetos nos contornos de grão, podem causar completa desintegração dos aços inoxidáveis ao cromo-níquel. (55) Este fenômeno é chamado de corrosão intergranular.

O molibdênio pode aumentar a passividade e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis nos ácidos sulfúrico e sulfuroso a altas temperaturas e alta pressão e em soluções neutras de cloreto, especialmente na água do mar. (55) A corrosão nos aços inoxidáveis possui duas etapas, a de iniciação, onde o filme de passivação é quebrado, e a de propagação. O cromo e o molibdênio atuam mais na primeira etapa, enquanto o níquel atua na segunda etapa. (37)

Eventualmente, adiciona-se cobre aos aços inoxidáveis para melhorar a resistência à corrosão em alguns reagentes como o ácido sulfúrico. Já o silício aumenta a resistência a corrosão em altas temperaturas. O manganês só produz efeitos consideráveis quando adicionado para substituir o níquel. (55)

Para evitar corrosão intergranular, às vezes são adicionados tântalo e nióbio, pois possuem grande afeição pelo carbono. O nitrogênio também pode ser adicionado aos aços inoxidáveis. Em aços ao cromo com teores de 0,5-1,0% de Ni, o nitrogênio melhora a trabalhabilidade. Em aços com 0,3-0,4% de carbono e 14% de cromo, o

nitrogênio melhora a dureza sem prejudicar a resistência à corrosão, ao contrário da utilização de carbono para para o mesmo fim. (55)

2.6.2 Composição e Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis

Neste trabalho, serão avaliados cinco tipos de aços inoxidáveis para aplicação em equipamentos de água produzida. A Tabela 12 apresenta os aços escolhidos e suas classificações quanto à microestrutura.

Tabela 12: Classificação micro estrutural dos aços inoxidáveis avaliados

Aço Inoxidável	Classificação quanto à microestrutura
304	Austenítico
316L	Austenítico
904L	Austenítico
2205 duplex	Austeno ferrítico
2507 super duplex	Austeno ferrítico

Os aços inoxidáveis austeníticos são não magnéticos e não endurecíveis. Nesses aços pode ocorrer corrosão intergranular, devido à precipitação de carboneto de cromo. Este fenômeno pode ser evitado a partir da adição de nióbio e titânio. (55)

As normas ASTM e EN estabelecem a composição destes aços e apresentam valores de algumas propriedades mecânicas destes materiais. Pode-se observar na Tabela 13, as normas ASTM para os aços inoxidáveis austeníticos 304, 316L e 904L e os aços duplex 2205 e 2507, em forma de barra e tubo e a designação UNS correspondente a cada liga. A composição destas ligas, estabelecidas pelas normas ASTM encontram-se na Tabela 14, enquanto as composições estabelecidas pelas normas européias EN encontram-se na Tabela 15.

A partir das normas ASTM também foram obtidos algumas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis, que estão resumidas na Tabela 16.

Tabela 13: Normas para os Aços Inoxidáveis Avaliados

Aço Inoxidável	Normas ASTM		Designação UNS
	Tubo	Barra	
304	A 269	A 276	UNS S30400
316L	A 269	A 276	UNS S31603
904L	A 269	A 276	UNS N08904
2205 duplex	A 789	A 276	UNS S32205
2507 super duplex	A789	A 276	UNS S32750

**Tabela 14: Composição das Ligas avaliadas de acordo com as Normas
ASTM**

Aços Inoxidáveis	Designação UNS	Ni	Cr	Mo	Fe	C, max	Si, max	Co	Mn	V	P max	S max	Cu	N
304	UNS S30400	8,0-12,0	18,0- 20,0	-	balanço	0,03	1,00	-	2,00	-	0,045	0,030	-	-
316-L	UNS S31603	10,0-14,0	16,0- 18,0	2,00- 3,00	balanço	0,03	1,00	-	2,000	-	0,045	0,03	-	-
904-L	UNS NO8904	23,0-28,0	19,0- 23,0	4,0- 5,0	balanço	0,020	1,00	-	2,000	-	0,045	0,035	1,0- 2,0	0,10
2205 Duplex	UNS S32205	4,5-6,5	22,0- 23,0	3,0- 5,0	balanço	0,030	1,00	-	2,000	-	0,030	0,020	-	0,14- 0,20
2507 Super Duplex	UNS S32750	6,0-8,0	24,0- 26,0	3,0- 5,0	balanço	0,030	0,80	-	1,200	-	0,035	0,02	0,50	0,24- 0,32

Tabela 15: Composição das Ligas avaliadas de acordo com as Normas Europeias EN

Aços Inoxidáveis	Ni	Cr	Mo	Fe	W	C, max	Si max	Co	Mn	V	P max	S max	Cu	N
304	8,0-10,5	17,5-19,5	-	Balanço	≤0,07	≤1,00	-	≤2,00	-	0,045	≤0,015	-	≤0,11	-
316-L	10,0-13,0	16,5-18,5	2,00-2,50	Balanço	-	≤0,030	≤1,00	-	≤2,00	-	≤0,045	≤0,015	-	≤0,11
904-L	24,0-26,0	19,0-20,0	4,0-5,0	Balanço	-	≤0,020	≤0,70	-	≤2,01	-	0,03	≤0,010	1,20-2,00	≤0,15
2205 Duplex	4,5-6,5	21,0-23,0	2,50-3,5	Balanço	-	≤0,030	≤1,00	-	≤2,00	-	0,035	0,015	-	0,10-0,22
2507 Super Duplex	6,0-8,0	24,0-26,0	3,0-4,5	Balanço	-	≤0,030	≤1,00	-	≤2,00	-	0,035	0,015	-	0,24-0,35

Tabela 16: Propriedades Mecânicas das Ligas

Liga		Resistência à tração ksi (MPa)	Limite de Escoamento Ksi (MPa)	Dureza	
304	recozido	Acabamento à quente	70 (485)	25 (170)	-
		Acabamento à frio	90 (620)	25 (170)	-
316-L	Finalizado à frio	Severamente	115 (795)	80 (550)	-
		Brandamente	95 (650)	75 (515)	-
2205 Duplex			95 (655)	65 (450)	31 HRC
2507 Super Duplex			116 (800)	80 (550)	32 HRC
904-L			71 (490)	31 (220)	-

2.6.3 Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis

De modo geral, a passividade em metais está relacionada à formação espontânea de uma fina camada de óxido em um ambiente específico. Esta camada de passivação protege o metal no meio agressivo. (56)

A reação de passivação envolve etapas eletroquímicas, desta forma é conveniente que se estude a transição ativo/passivo a partir de técnicas eletroquímicas como, por exemplo, curvas de polarização. (56)

Segundo GENTIL (57), o estado passivo de um metal pode ser destruído por substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogenetos. Dentre os íons halogenetos, destaca-se o íon cloreto. É importante ressaltar que, entre outras variáveis, o filme passivo pode ser afetado pela temperatura e concentração do meio. (58)

2.6.4 Efeito de algumas variáveis na corrosão dos aços inoxidáveis

Como já foi abordada em algumas seções anteriores, a corrosão nos aços pode ser influenciada por diversas variáveis como, por exemplo, tensões, temperatura, substâncias presentes no meio, micro-organismos entre outras não menos importantes. Inclusive, essas variáveis podem atuar de forma sinérgica.

A seguir, será apresentado, em destaque, o efeito de algumas variáveis (íon cloreto, gás carbônico e temperatura) na corrosão de aços inoxidáveis de forma geral.

2.6.4.1 Efeito do íon cloreto (Cl⁻)

A resistência à corrosão de aços inoxidáveis em solução contendo íons cloreto (Cl⁻) está relacionada à quebra do filme de passivação presente na superfície do metal. (59) Segundo JAMBO (1), o efeito do cloreto no processo corrosivo é consequência da forte adsorção do cloreto à superfície metálica e, além disso, o cloreto pode se difundir pelo filme formado. (1) Geralmente, o aumento da concentração de cloreto resulta em um decaimento do potencial de pite e aumento na taxa de corrosão. (59) Contudo, este comportamento não é absoluto. (60)

YASHIRO et al observaram que o teor de cloreto em solução de água do mar diluída causa um decaimento linear no potencial de pite do aço inoxidável 304. No trabalho de MALIK et al foi observado um aumento de números de pite e da profundidade dos pites com o aumento da concentração de íon cloreto. (59)

Algumas condições influenciam na ação corrosiva de cloreto sobre os aços inoxidáveis. O efeito dessas condições estão apresentados na Tabela 17.

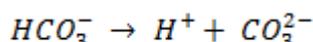
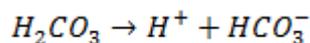
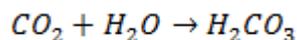
Tabela 17: Condições que afetam a ação corrosiva do íon cloreto e seus efeitos.

Condição	Efeito
Temperatura	Aumento da temperatura leva a um aumento na velocidade das reações e, conseqüentemente, acelera a ação corrosiva do cloreto.
pH	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH acima de 7: aumenta a resistência à ação corrosiva do cloreto; ▪ pH menor que 7: acelera o processo corrosivo.
Velocidades baixas e áreas de estagnação	Possibilita depósito de partículas, que formam pilhas de aeração diferencial.
Frestas	Possibilita a retenção de meio corrosivo e corrosão por aeração diferencial.
Soldas	Possibilita sensitização; ocasionam também áreas tensionadas na zona termicamente afetada.
Solicitações mecânicas	Pode acelerar o processo corrosivo.
Tempo de contato	Quanto maior o tempo de contato do aço inoxidável e o íon cloreto, maior a probabilidade de formação do pite.

2.6.4.2 Efeito do CO₂

Quando o gás carbônico (CO₂) está dissolvido na água, ocorre formação de um ácido fraco, o ácido carbônico (H₂CO₃). Este ácido diminui o pH da solução podendo tornar a água um ambiente agressivo. (57) As equações a seguir apresentam as reações

da formação do ácido carbônico e as reações de equilíbrio da dissociação do ácido carbônico. (61)



Segundo JONES (2), o ácido carbônico, que resulta do CO₂ dissolvido, pode ser corrosivo. No caso dos aços inoxidáveis, os quais possuem um filme passivo, a presença de CO₂, que diminui o pH, ou seja, aumenta a concentração de H⁺, pode resultar num aumento da probabilidade de quebra do filme de passivação resultando em corrosão por pite. (61)

No trabalho de COSTA et al (62), a partir da análise de diagramas obtidos a partir da técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica, foi concluído que a presença de gás carbônico foi danosa ao filme passivo do aço inoxidável UNS S32750. A presença do gás aumentou a densidade de defeitos na camada passiva, tornando-a mais heterogênea. Este efeito foi intensificado na presença de temperatura. (63)

2.6.4.3 Efeito da Temperatura

Segundo GENTIL (57), os efeitos da temperatura na corrosão de um aço podem ser diversos. Entre eles, o autor destaca que as reações de corrosão são usualmente mais rápidas em temperaturas elevadas. Além disso, variações na temperatura podem afetar a solubilidade dos produtos de corrosão e dos gases presentes na solução.

O autor também pontua outros efeitos da temperatura no processo corrosivo. O aumento da temperatura acelera a corrosão, dentre outros efeitos, há um aumento da

condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons. (57) Porém, em alguns casos, o aumento da temperatura pode retardar a corrosão ao passo que esse aumento diminui a solubilidade do oxigênio na água. (57) (2) Além disso, a temperatura pode diminuir a tendência de adsorção de inibidores de corrosão. (1)

2.6.5 Número Equivalente de Resistência ao Pite (NERP)

Uma metodologia bastante utilizada na seleção de um aço inoxidável é o Número Equivalente de Resistência ao Pite (NERP), mais conhecido pela sigla na língua inglesa PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) ou PRE (Pitting Resistance Equivalent).

O NERP é baseado na observação de que alguns elementos de liga como, por exemplo, o Cr, Mo, N, Si e W, contribuem na resistência à corrosão dos aços. (41) Assim, pode ser calculado a partir do teor de alguns elementos de liga presentes no aço, como indicado na Equação a seguir. (64)

$$NERP = \%Cr + 3,3 \%Mo + 16 \%N$$

O número equivalente de resistência ao pite, em função do teor de cromo, molibdênio e nitrogênio, para os aços inoxidáveis avaliados nesse trabalho pode ser observado na Tabela 18.

Tabela 18: NERP das ligas avaliadas (37)

Aço Inoxidável	NERP
304	18
316L	24
904L	34
2205 duplex	35
2507 super duplex	42

O NERP pode quantificar a resistência à corrosão localizada destes aços, (64) e pode ser usado para ranquear os aços inoxidáveis a partir da susceptibilidade ao pite. (41) Dessa forma, é comum ser estabelecido um valor mínimo de NERP para determinadas aplicações. (64) De acordo com alguns autores, um valor de NERP igual a 32 é considerado o mínimo para aplicação em água do mar a 20 °C (DIN 81249-1).

Segundo PAPA VINASAM (65), o NERP só é considerado como um indicador inicial da susceptibilidade à corrosão por pite, pois não leva em consideração a variação da superfície metálica, como por exemplo os aços inoxidáveis duplex e a razão entre as fases ferrita e austenita.

É verdade que a composição do aço é essencial para a resistência à corrosão do mesmo, especialmente em materiais passiváveis como os aços inoxidáveis, já que o filme protetor é formado por elementos de liga presente nestes aços. Entretanto, sabe-se que a corrosão depende da interação da superfície do metal com o eletrólito. Assim sendo, ao se avaliar a susceptibilidade à corrosão de um aço é indispensável que também seja avaliada a corrosividade do meio, assim como a composição da liga.

De acordo com LYONS et al (66) , o NERP não é suficiente por si só para ser utilizado como um guia para seleção de materiais. Dessa forma, o NERP pode ser utilizado em conjunto com experiência da indústria, pesquisas na literatura, ensaios de materiais e testes com protótipos.

Segundo SENATORE et al, apesar das expressões do NERP e os resultados de diversos ensaios de corrosão apresentarem boa correlação, estas expressões só devem ser usadas em termos qualitativos, com o propósito de formar um ranking aproximado entre diferentes aços. Ademais, nos casos de aços inoxidáveis duplex, é importante considerar a resistência à corrosão por pite das duas fases (ferrita e austenita), situação na qual a fase que apresentar menor resistência à corrosão determina o comportamento do aço naquele meio. (67)

2.7 Aços Inoxidáveis Avaliados no Escopo deste Trabalho

2.7.1 Aço inoxidável austenítico 304

Os aços austeníticos 304 têm algumas aplicações em ambientes com baixo teor de cloreto, como exemplo de aplicação têm-se válvulas e eixos. Entretanto a utilização destas ligas em água do mar é limitada, pois pode sofrer corrosão por pite ou crêvice, principalmente quando há condições de estagnação. (2)

Ainda, segundo PAUL (68), não é linear e simples o efeito de alguns parâmetros (pH, íon Cl^- , íon SO_4^{2-} , temperatura e oxigênio dissolvido), quando presentes no mesmo meio. Na verdade, os efeitos desses parâmetros, na corrosão do aço inoxidável 304, são inter-relacionados e muito dependentes uns dos outros.

No trabalho de VOGIATZIS et al (69), a corrosão do aço inoxidável 304 em meio de água produzida simulada foi avaliada. O pH da solução foi de $7,8 \pm 0,1$ e a solução continha as concentrações apresentadas na Tabela 19. Para a avaliação, os autores usaram a técnica de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Tabela 19: Composição da água do mar produzida usada no trabalho de VOGIATZIS et al (69).

Composição	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	KHCO ₃	NaCO ₃
Concentração	0,2843	0,03718	0,00455	0,00781	0,3647	0,0003

Os autores mediram o potencial de circuito aberto (PCA) do aço inoxidável 304, imerso na água produzida sintética, durante cinco dias (30 min, 24h, 48h, 72h, 96h). O resultado está apresentado na Figura 13. Onde é possível observar que no primeiro dia, o potencial permaneceu em um determinado valor após aproximadamente 10 minutos. Após um dia, houve um decréscimo no PCA de aproximadamente 35,5 mV, comportamento atribuído, pelos autores, à formação de finos filmes passivos na superfície. No quarto dia, o valor de PCA encontrado foi de -519.1 mV.

A curva de polarização obtida encontra-se na Figura 14. Observa-se que a faixa de passivação obtida para o aço 304, nas condições do ensaio, foi de aproximadamente 440 mV.

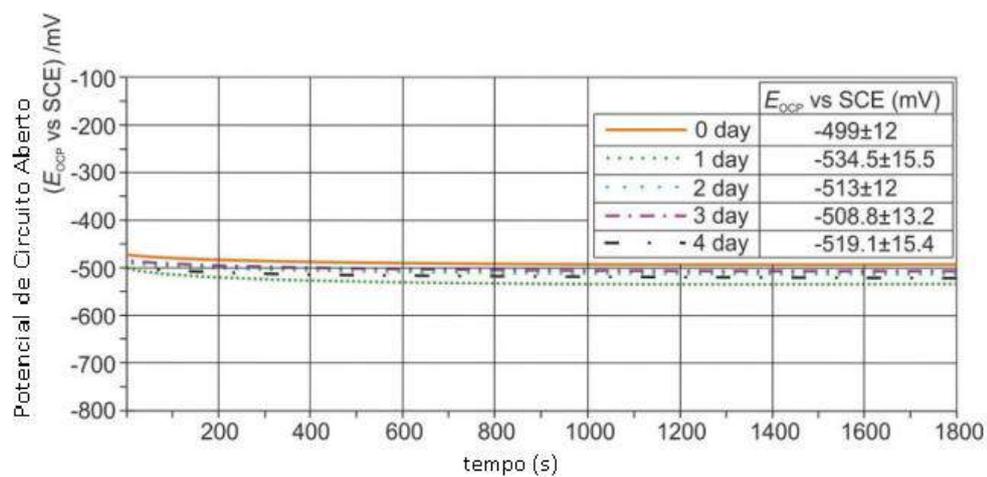


Figura 13: Medida da Variação do Potencial de Circuito Aberto com o Tempo

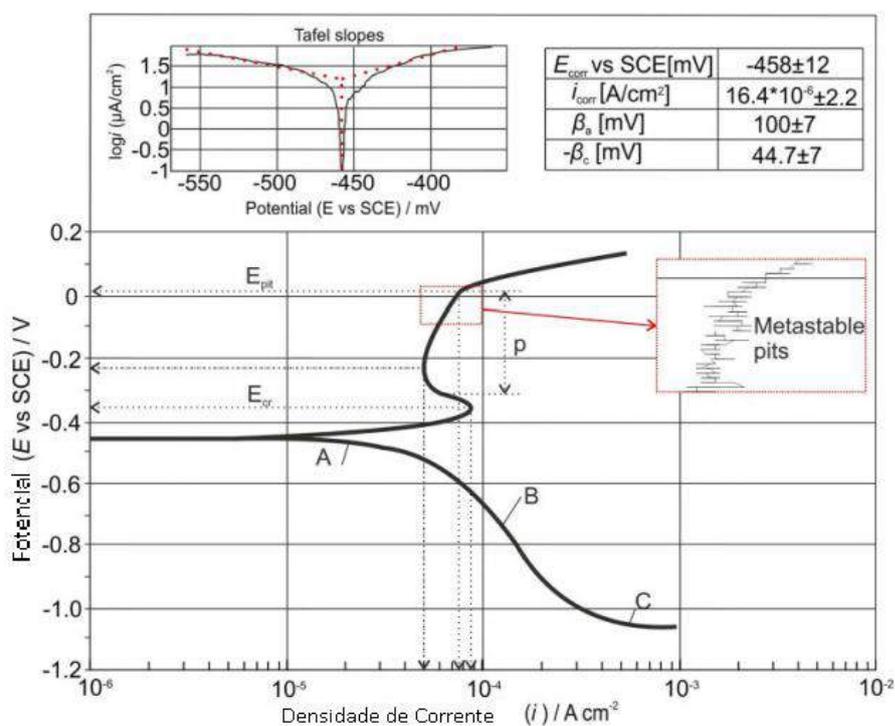


Figura 14: Curva de polarização do aço 304 em água produzida sintética.

As curvas de Nyquist obtidas, pelos autores, a partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica estão apresentadas na Figura 15. É possível observar que surgem arcos capacitivos e que os arcos aumentam com o aumento do tempo de imersão (0 a 4 dias).

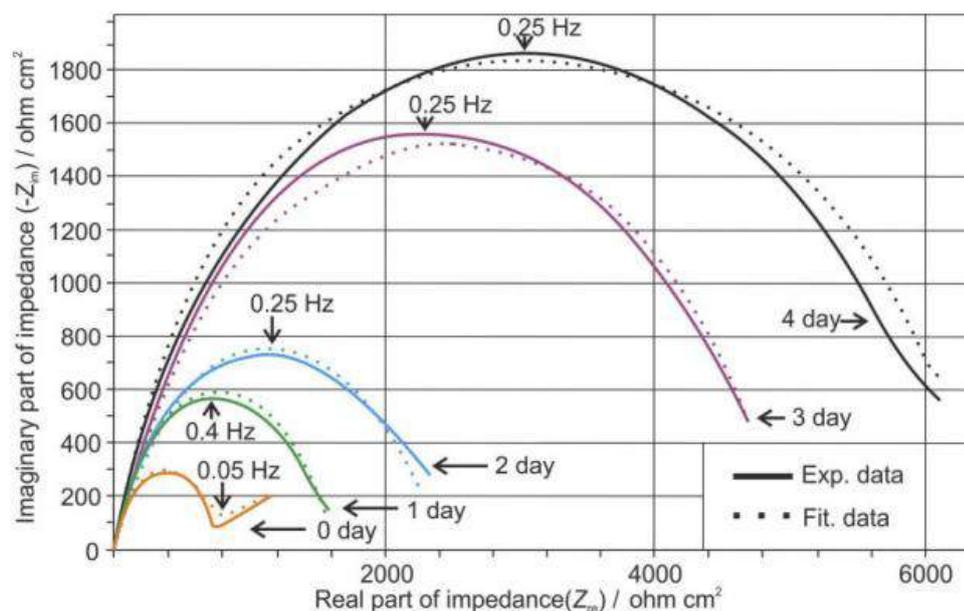


Figura 15: Curvas de Nyquist para o 304 em água produzida sintética.

2.7.2 Aço inoxidável austenítico 316 L

O aço inoxidável 316L (UNS S31603) é uma variação do 316 (UNS S31600). O 316L possui menor teor de carbono e propriedades mecânicas inferiores ao aço 316, como limite de escoamento e resistência à tração. Por outro lado, apresenta boa soldabilidade e maior resistência à corrosão em torno da solda. (70)

Este aço é bastante usado em *topsides* de plataformas de petróleo, mas, em alguns casos, não apresentaram resistência à corrosão suficiente, principalmente em água do mar em ambientes tropicais. O principal motivo de falhas destes aços é

relacionado à corrosão localizada por pite e crêvice, associado à presença de cloreto e temperatura. (64)

Segundo RAMIREZ et al (37), os aços inoxidáveis 316L (UNS31603) exibem resistência à corrosão por pite e corrosão sob tensão induzida por cloreto em ambientes desaerados (teor de oxigênio menor que 20 ppb). Nessas condições, o aço 316L pode ser usado com um teor de cloreto de até 12.000 mg/L, desde que a temperatura seja mantida abaixo de 90°C e o pH por volta de 4.

ZARAGOZA-AYALA et al avaliaram a corrosão por pite no aço 316L em água do mar tropical do golfo do México. O potencial de circuito aberto (PCA) e o potencial de pite (E_p) foram determinados em função do tempo de imersão, que variou de 2 a 30 dias. Neste período foi observada a formação de um biofilme aderido à superfície do metal.

Uma grande dispersão nos valores de PCA, com o aumento do tempo de imersão, foi observada. Nos primeiros dias o valor de PCA aumentou, entretanto com a evolução do tempo este aumento não prosseguiu. Foram observados ocasionais aumentos e decaimentos dos valores de PCA. O autor sugere que este comportamento pode estar relacionado à iniciação e repassivação de microcrêvices causados pelo filme de microorganismos aderido ao metal.

A presença deste biofilme pode causar aeração diferencial e regiões com diferentes concentrações na superfície do metal, modificando o comportamento eletroquímico na interface do aço e levando a uma maior probabilidade de corrosão localizada. (71)

DING et al investigaram o comportamento do aço inoxidável 316L em ambiente com alta concentração de $H_2S-CO_2-Cl^-$. Para isto, fizeram um ensaio eletroquímico de polarização cíclica com uma solução de 150.000 mg/L Cl^- , desaerada e com borbulhamento contínuo de 60% H_2S + 40% CO_2 a uma taxa de 200mL/min, sem atingir a saturação. Com a adição de ácido acético, em diferentes teores, o pH foi ajustado para três condições: 3, 3.3 e 3.5.

Com ensaios de polarização para os diferentes valores de pH, os autores observaram que a corrente de passivação do 316L aumentou com a diminuição do pH. (Ding et al., 2013)

AL-MALAHY et al. compararam o comportamento dos aços inoxidáveis 316L e 430, do titânio, da liga de níquel Hastelloy C-276 e de um aço inoxidável superaustenítico. Segundo os autores, há uma tendência compreensível em se assumir que, em relação à corrosão localizada, um aumento na salinidade resulta em um aumento na corrosividade do meio. Entretanto, no estudo que fizeram, este comportamento não foi absoluto, ou seja, não foi observado em todas as ligas. Sendo mais observado para o aço inoxidável 316L. (60)

Para o 316L foi observado que na temperatura de 25 °C, após 70 dias de imersão em água do mar, o potencial de pite não foi alterado com o aumento da salinidade de 35.000 para 55.000 mg/L, permanecendo em +160 mV. Entretanto, na temperatura de 45°C, para a mesma variação de salinidade, foi observado um decréscimo do potencial de pite com o aumento da salinidade, passando de +125 mV para +50 mV. (60)

No estudo de ODWANI et al, foi observado que o potencial de circuito aberto (PCA) do aço inoxidável 316L pode flutuar um pouco com o tempo de imersão. O ensaio foi realizado dentro de um período de 720 horas em imersão em água do mar com pH 8,2, teores de aproximadamente 24.000 ppm de cloreto e 14 ppm de dióxido de carbono. Observou-se que o PCA flutuou perto do valor de -220 mV, atingindo um valor máximo de -110 mV e após 480 h se manteve relativamente constante a -200 mV. (72)

Em contraste, o PCA do aço inoxidável 317L (maior teor de Cr, Mo e Ni que o 316L) variou entre valores mais e menos negativos durante todo o experimento. O autor atribui este comportamento ao rompimento e recomposição da camada passiva e à competição entre as áreas anódicas e catódicas na superfície do metal. Além disso, a impedância do 317L no meio em estudo decaiu com o tempo. Este decréscimo da impedância com o tempo foi considerado como sendo resultante de corrosão localizada. (72)

Xin et al. estudaram o comportamento eletroquímico do 316L em água do mar concentrada na temperatura de 72°C. Acompanharam o comportamento do potencial de corrosão com o tempo e observaram que até 99 horas houve um aumento de aproximadamente +0,06 V_{ECS}, mas, entre 99 h e 1150 h, o E_{CORR} decaiu gradualmente e permaneceu constante em -0,18 V_{ECS}. Após 1150 h de imersão o E_{CORR} decaiu bruscamente para um valor de -0,5mV, comportamento ao qual o autor atribui a formação de corrosão por pite. (59) Já no trabalho de SENATORE et al , numa solução de 3% NaCl (30.000 ppm) a 25°C, o aço inoxidável 316L apresentou potencial de pite de 0,36 V/ECS. (67)

2.7.3 Aço inoxidável austenítico 904L

O aço 904L apresenta maior resistência à corrosão sob tensão induzida pelo cloreto do que o 316L. Este aço pode ser usado como solução para revestimentos de vasos em “topside”, quando a combinação de teor de cloreto e temperatura atingem os limites apresentados pelo aço inoxidável 316L. (37)

LAYCOCK et al, avaliaram o comportamento do potencial de pite com a variação da temperatura para alguns aços inoxidáveis. Os aços foram imersos em uma solução 1M NaCl, desaerada. A Figura 16 apresenta os valores obtidos de potencial de pite, para os aços inoxidáveis 304, 316 e 904L, em diferentes temperaturas. É possível notar que, para os três aços, há um decréscimo nos valores de E_P, à medida que a temperatura aumenta. (73)

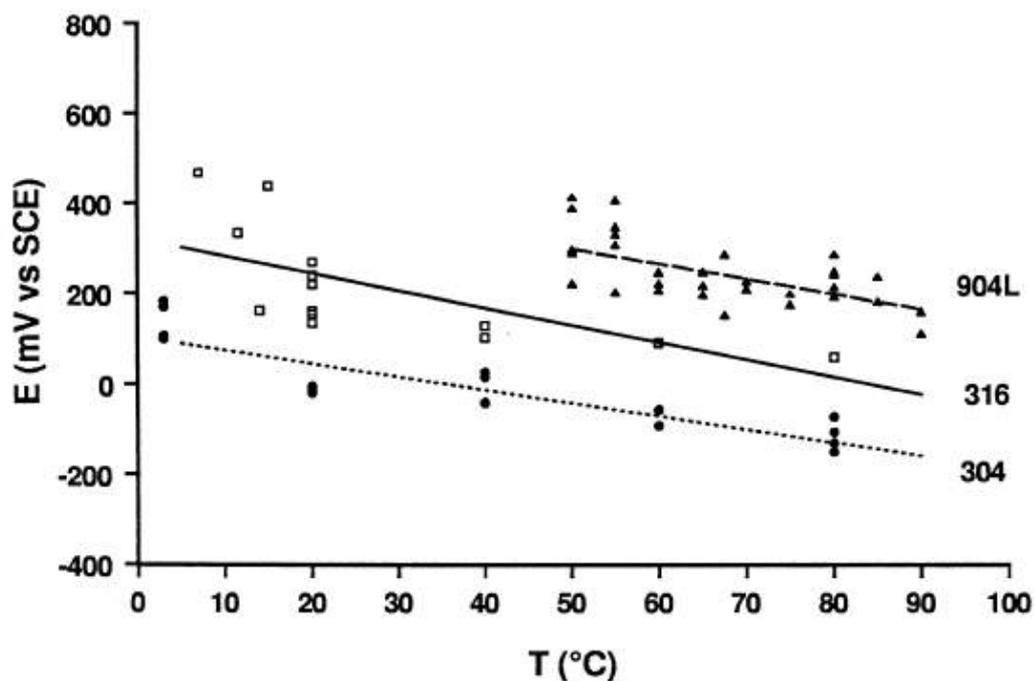


Figura 16: Potencial de pite dos aços 304, 316 e 904L com a variação da temperatura, solução 1M NaCl.

2.7.4 Aço inoxidável Duplex 2205

O aço inoxidável 2205 (UNS 32205) é chamado de duplex por apresentar microestrutura austeno ferrítica, com frações volumétricas aproximadamente na razão 50-50%. Esta liga é usada em ambientes que exigem boa resistência à corrosão uniforme, corrosão por pite e corrosão sob tensão induzida por cloreto. Sua resistência à corrosão é superior a do aço austenítico 316L e pode ser atribuída à sua composição e microestrutura. (74)

Os aços inoxidáveis duplex podem sofrer efeitos deletérios com a formação de outras fases. Na faixa de 600-950°C a ferrita é susceptível a formação da fase- σ , e entre as temperaturas de 560-1050°C pode ocorrer a precipitação de carbonetos de cromo.

Assim, é importante que durante o processamento dessas ligas seja feito um resfriamento rápido através dos intervalos críticos de temperatura. (51)

Por apresentar maior resistência ao pite quando comparado aos aços inoxidáveis austeníticos, os aços inoxidáveis duplex são uma excelente alternativa para aplicação na indústria petroquímica e em ambientes marinhos. (58)

Ainda que apresente excelente resistência à corrosão localizada, o principal motivo de falha dessas ligas é a corrosão por pite em ambientes com alto teor de cloreto. CHAOFANG et al (58) avaliaram o efeito da temperatura e do teor de cloreto na corrosão por pite em aços inoxidáveis duplex 2205. Como pode ser observado na Figura 17, o potencial de pite diminui com o aumento da temperatura. Havendo uma queda drástica no potencial de pite (E_{pite}) no aumento de temperatura de 50 para 60°C em solução de NaCl nas concentrações de 0.1 M, 1 M e 4 M.

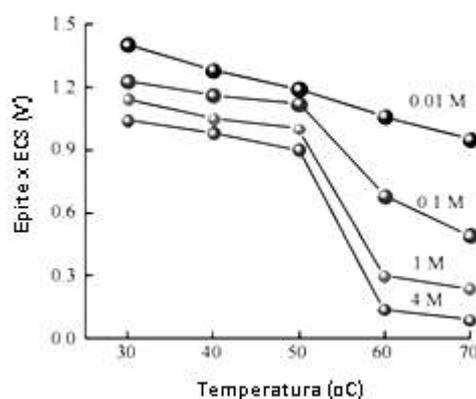


Figura 17: Potencial de Pite versus Temperatura do aço inoxidável duplex 2205. Fonte: (58)

Os autores também investigaram o efeito da temperatura na resistência à corrosão destes aços a partir de impedância eletroquímica. Na Figura 18 está apresentado o diagrama de Nyquist obtido. É possível observar arcos capacitivos que diminuem com o aumento da temperatura. A diminuição da impedância com o aumento da temperatura indica um aumento na taxa de corrosão destes aços.

Observase que

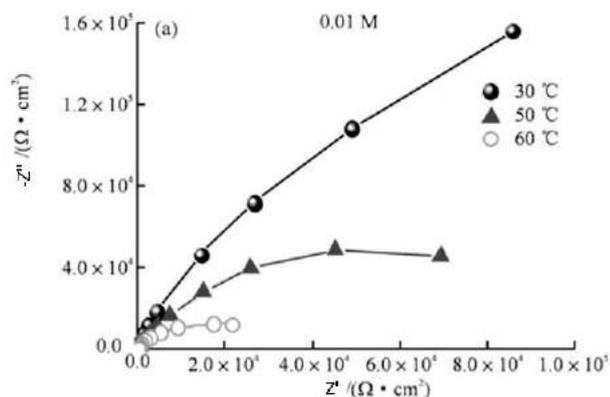


Figura 18: Diagrama de Nyquist do aço duplex 2205

A corrosão sob tensão do aço inoxidável duplex 2205, em ambientes corrosivos aerados contendo H_2S e CO_2 foi avaliada por LIU et al (1) Os autores observaram que a densidade de corrente de passivação aumentou com a presença de CO_2 e a diminuição do pH.

A corrosão sob tensão do duplex 2205 para pH 2.6, tanto na ausência quanto na presença de CO_2 , está associada ao hidrogênio (hydrogen-induced cracking). Quando o pH é suficientemente baixo, a presença de CO_2 não interferiu no mecanismo de fratura do aço inoxidável 2205 mas, quando há a presença de CO_2 e H_2S simultaneamente, notou-se um aumento na susceptibilidade à corrosão sob tensão. Para um valor de pH mais alto, o processo de dissolução ativa tem um papel importante na corrosão sob tensão desta liga. (75)

A temperatura é um parâmetro que interfere fortemente no comportamento de corrosão sob tensão do aço inoxidável duplex em solução ácida. No trabalho de GELDER et al. a corrosão sob tensão em aço duplex 2205 em meio contendo H_2S , CO_2 e Cl^- foi avaliada. Não foi observada a presença de trincas para pressão parcial de H_2S (P_{H_2S}) igual a 0,5 bar. Entretanto, com o aumento da temperatura para $80^\circ C$, foram observadas trincas para um valor menor de pressão parcial de H_2S ($P_{H_2S}=0,1$ bar). (76)

2.7.5 Aço inoxidável Super Duplex 2507

No trabalho de SENATORE et al , foi encontrado um potencial de pite de 1,10 V/ECS para o 2507 em solução de 3% NaCl (30.000 ppm) na temperatura de 25oC. Segundo os autores, este potencial de pite está próximo do da reação por evolução do oxigênio. Além disso, nestas condições, o 2507 apresenta um pico de corrente no potencial de 0,65 V/ECS e supõem que este pico está relacionado ao processo de oxidação transpassiva ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$). Ainda assim, os autores afirmam que os materiais permanecem em um estado passivo acima do potencial do pico e até mesmo do potencial de pite. (67)

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Os aços inoxidáveis 304, 316L, 904L, 2205 e 2507 foram obtidos em forma de barra e as informações sobre composição, processamento e propriedades mecânicas encontram-se nas Tabelas 20 e 21. Apenas para o aço 304 não foi possível obter as informações de propriedades mecânicas do aço 304 obtido.

Tabela 20: Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Apresentadas pelo Fornecedor

Material	Dureza (HB)	Tração (MPa)	Escoamento (MPa)	Alongamento	Redução de área	Tratamento térmico	Transformação mecânica / Acabamento
304	-	-	-	-	-	-	-
316L	171	567	290	56,5 %	76,8 %	Recozido	Laminado / Descascado
904L	210	651	352	43 %	77 %	Solubilizado	Laminado / Descascado
2205	250	774	572	39 %	74,0 %	Solubilizado	Laminado / Polido
2507	243	828	602	41,5 %	81 %	Recozido	Trefilado

Tabela 21: Composição Química dos Aços Inoxidáveis Apresentadas pelo Fornecedor (*Composição do aço 304 obtida na norma ASTM)

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Cu
304*	0,03	1,00	2,00	0,645	0,03	18-20	-	8-12	-	-
316L	0,016	0,40	1,76	0,029	0,029	16,80	2,029	10,00	0,078	0,370
904L	0,013	0,26	1,27	0,027	0,001	20,30	4,03	24,30	0,063	1,49
2205	0,02	0,44	1,52	0,028	0,001	22,43	3,13	5,75	0,174	-
2507	0,016	0,31	0,66	0,025	0,001	25,23	3,73	6,60	0,283	0,20

A partir dos materiais, foram confeccionados corpos de prova na forma de eletrodos, como apresentado na Figura 19. Os aços foram embutidos em resina epóxi e

soldados em um arame de aço inoxidável 316L. Este arame promove o contato entre o aço avaliado e o potenciostato, permitindo a passagem de corrente.



Figura 19: Corpos de prova embutidos

As amostras tiveram suas superfícies polidas, em água, com lixas de granulometria de 100 a 600 mesh. Em seguida, passou-se etanol para remover possíveis partículas ou gordura presentes na superfície do metal e, então os corpos de prova foram secados com corrente de ar quente.

A fim de garantir a reprodutibilidade das curvas obtidas, os ensaios foram realizados em triplicatas. Dessa forma, foram confeccionados três corpos de prova para cada material. Após cada ensaio, os corpos de provas foram lixados para a remoção de possíveis produtos de corrosão, eliminação de possíveis pites e uniformização da superfície, de maneira que pudessem ser reaproveitados nos ensaios subsequentes.

A área da superfície metálica exposta variou entre 0,5 e 2,5 cm². As bordas da superfície metálica foram recobertas com esmalte incolor. Entretanto, para os ensaios com a temperatura de 70° C foi observado percolação do eletrólito no esmalte. Então, as bordas foram recobertas com uma resina epóxi que contém aditivos e cargas especiais, que suportam temperatura de até 200° C. Dessa forma, evita-se a percolação do esmalte e possíveis efeitos de corrosão por crêvice.

3.2 Solução

As soluções foram preparadas de acordo com a norma ASTM D1141-98 para água do mar sintética que apresenta 19.840 ppm de Cl^- . Para ajustar a solução para teores maiores de cloreto foi utilizada solução de NaCl. Dessa forma, foram preparadas três variedades de solução, onde o que varia de uma para a outra é o teor de cloreto como indicado na Tabela 22.

Tabela 22: Concentração de cloreto nas soluções

Concentração de cloreto (ppm)
18.840
80.000
180.000

3.3 Condições de ensaio

As variáveis do meio em estudo são três: teor de cloreto, temperatura e presença de CO_2 . Observando a matriz de ensaios, apresentada na Figura 19, é possível observar que a combinação dessas variáveis resultou, para este trabalho em nove condições de meio.

Ademais, verifica-se que o pH é uma variável dependente das outras três. É possível notar na Tabela 23 a média dos valores de pH para cada condição. E nota-se que as soluções em que há a presença de gás carbônico há uma diminuição do pH, como previsto. Ainda, é importante destacar que em todas as condições há a presença de oxigênio, ou seja, o meio é aerado em todas as nove condições.

Tabela 23: Condições de Ensaio

Condição	Cl⁻ (ppm)	CO₂	Temperatura (°C) *	pH
#1	19.840	Não	25	8,3
#2	80.000	Não	25	8,4
#3	180.000	Não	25	7,6
#4	19.840	Saturado	25	5,1
#5	80.000	Saturado	25	5,1
#6	180.000	Saturado	25	4,9
#7	19.840	Não	70	8,2
#8	80.000	Não	70	7,9
#9	180.000	Não	70	8,1

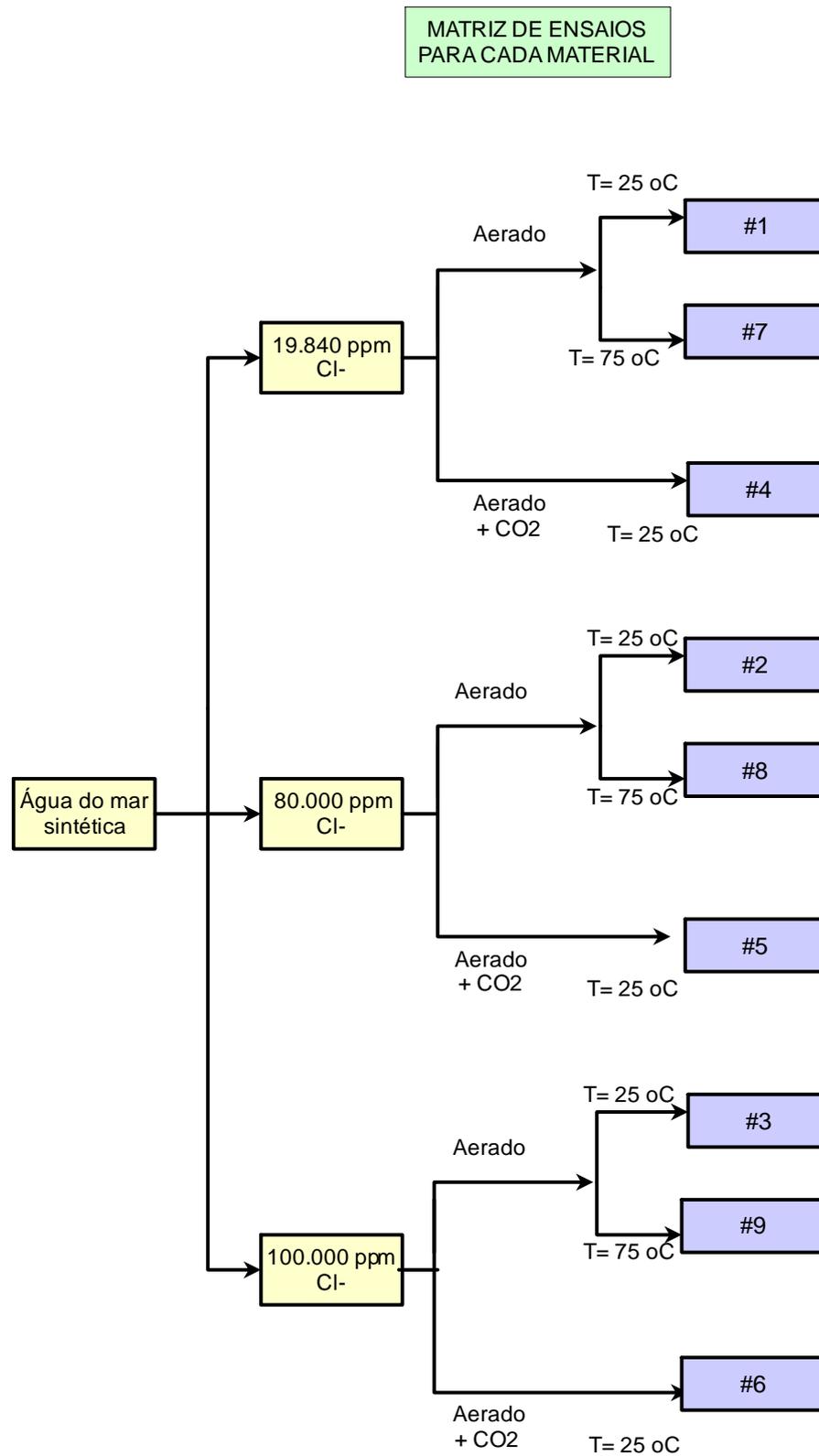


Figura 20: Matriz de Ensaio

Para a saturação com CO₂ foram acopladas mangueiras às células eletroquímicas (Figura 22 e 23) e o gás foi adicionado na solução numa vazão de 200 mL/min à pressão de 2 bar. O gás foi borbulhado durante todo o período de imersão, garantindo a saturação da solução. Entretanto, o borbulhamento foi cessado durante os ensaios, a fim de evitar a interferência do fluxo da solução nas medidas, que foram realizados com a solução estagnada. Além disso, o pH foi monitorado para garantir que ao cessar o CO₂ não houvesse variação significativa do pH da solução.

Os ensaios com temperatura de 70°C foram realizados com um Banho Termostático da marca Huber (Figura 21). O fluido composto de água e glicerina (1:1) é aquecido no banho e, em seguida, passa por entre as paredes da célula de parede dupla e aquece a solução. De forma a minimizar a troca de calor entre as células e o ambiente externo, foram utilizadas mantas para revestir as células, conforme ilustrado na Figura 22.

Foi observada variação de mais ou menos 3° C durante os ensaios, resultado da variação de temperatura do ambiente externo.



Figura 21: Banho Termostático da marca Huber

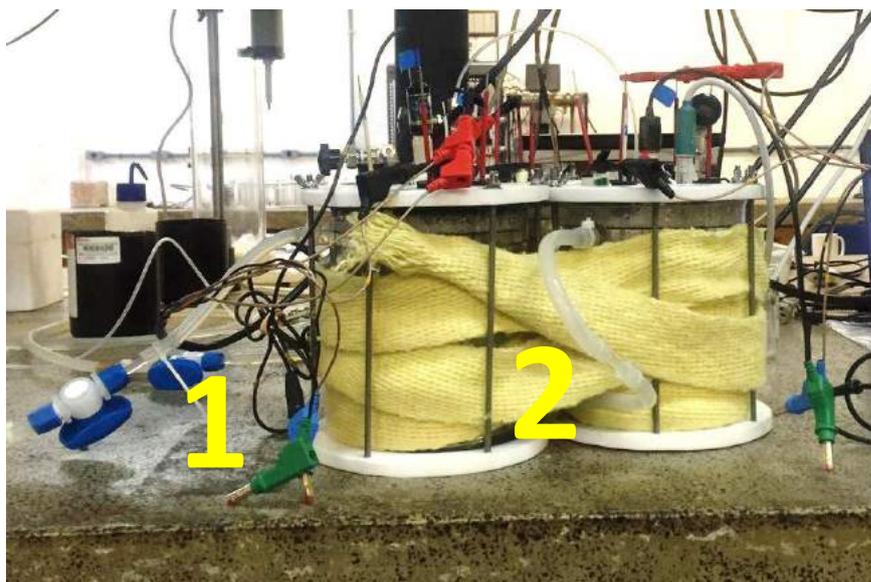


Figura 22: Células eletroquímicas montadas: (1) Mangueira de fluxo da dupla parede; (2) Manta térmica.

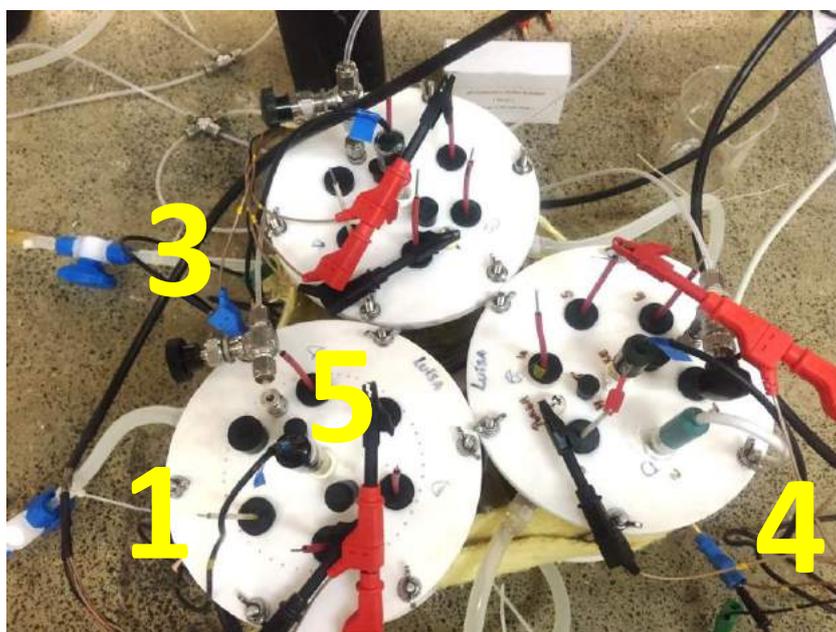


Figura 23: Vista superior das Células eletroquímicas: (1) Mangueira de fluxo de entrada da célula de dupla parede; (3) Mangueira de fluxo de saída da célula dupla parede; (4) Peagâmetro e Termostato; (5) Válvula de CO₂

3.4 Técnicas de Ensaio

A interface metal-solução pode ser caracterizada por uma relação entre potencial e corrente. O estudo dessa interface pode ser realizado através sistemas estacionários, como a polarização, ou sistemas não-estacionário, onde o sistema eletroquímico é perturbado. (77)

As medidas eletroquímicas foram realizadas a partir do equipamento AutoLab (tipo: Multi Autolab Cabiret) da marca Metrohm, exibido na Figura 24. Este equipamento possui multi potenciostatos e permite que mais de uma medida seja realizada ao mesmo tempo, desde que em células diferentes para que uma medida não interfira na outra em termos de corrente ou produtos de corrosão, por exemplo.

Além do potenciostato, foram utilizados peagômetros e sensor de temperatura para o controle do pH e temperatura, respectivamente. O equipamento Autolab foi acoplado a um computador de forma que os dados fossem recebidos no software NOVA 1.11 para que pudessem ser, então, manipulados.



Figura 24: AutoLab

Foram realizadas técnicas de Impedância Eletroquímica e Curvas de Polarização Anódicas para investigar a corrosão localizada por pite dos aços inoxidáveis. As

medidas eletroquímicas foram realizadas em células de três eletrodos (Esquema da Figura 25) composta pelos seguintes componentes:

- › eletrodo de referência: *calomelano saturado*, para ensaios em temperatura ambiente e de *cloreto de prata* para ensaios com temperatura de 70° C;
- › contra eletrodo: *platina*;
- › eletrodo de trabalho: aço inoxidável a ser avaliado.

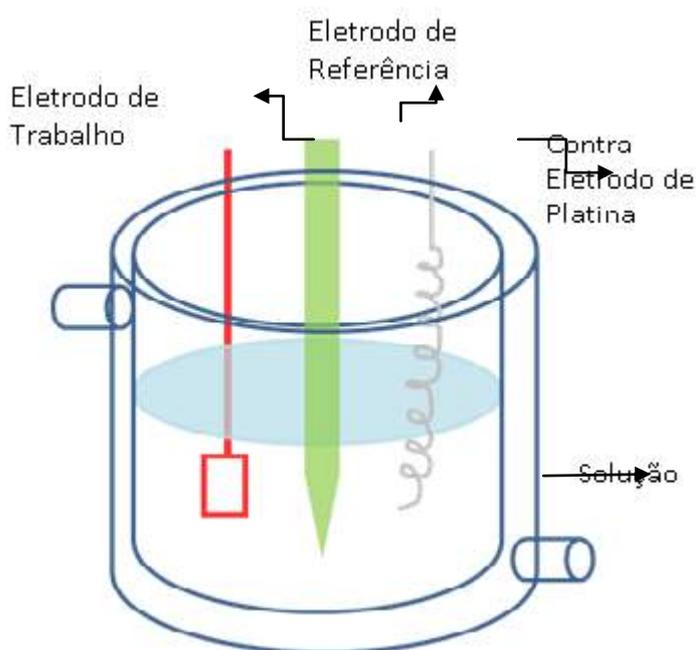


Figura 25: Esquema da Célula Eletroquímica de Três Eletrodos

3.4.1 Polarização Anódica

Na polarização anódica os elétrons são retirados do metal e a corrente flui na direção oposta à corrente catódica. O déficit de elétrons resulta numa mudança do potencial no sentido positivo em relação ao E_{CORR} . (2)

Frequentemente, a polarização anódica é utilizada como ferramenta para comparar a resistência à corrosão de ligas em um determinado meio. Na Figura ??, está apresentado a seleção de ligas hipotéticas em determinado meio, a partir de curvas de polarização anódica exemplificativas. (2)

As curvas de polarização ajudam na seleção de uma liga pra aplicação em determinado meio corrosivo. As curvas nos permitem identificar em qual estado (ativo ou passivo) a liga se encontra em determinado meio.

A Figura 26 apresenta alguns exemplos de curvas de polarização. Pode-se notar que a liga A é de um material que não passiva. Na linha pontilhada 2, na região a qual o autor se refere como condições modestamente oxidantes, a liga recomendada seria a C, pois além desta ser a única que se encontra passivada, é a única que segue o critério de passivação em que a curva de redução excede a densidade crítica de corrente de passivação. A liga C está no limiar da condição de passivação, podendo estar tanto no estado passivo quanto no estado ativo. Quanto ao caso da liga B, a região de passividade (faixa de passivação) não é grande o suficiente para garantir boa resistência. (2)

Ao comparar as ligas em um ambiente mais agressivo, como na linha pontilhada 3, temos como a melhor escolha a liga D, já que é a única que se encontra dentro da faixa de passivação. Observa-se que a liga C, que foi a melhor opção em condições moderadas apresentou a quebra do filme de passivação no E_C , que pode ser associado à corrosão por pite ou crévice. (2)

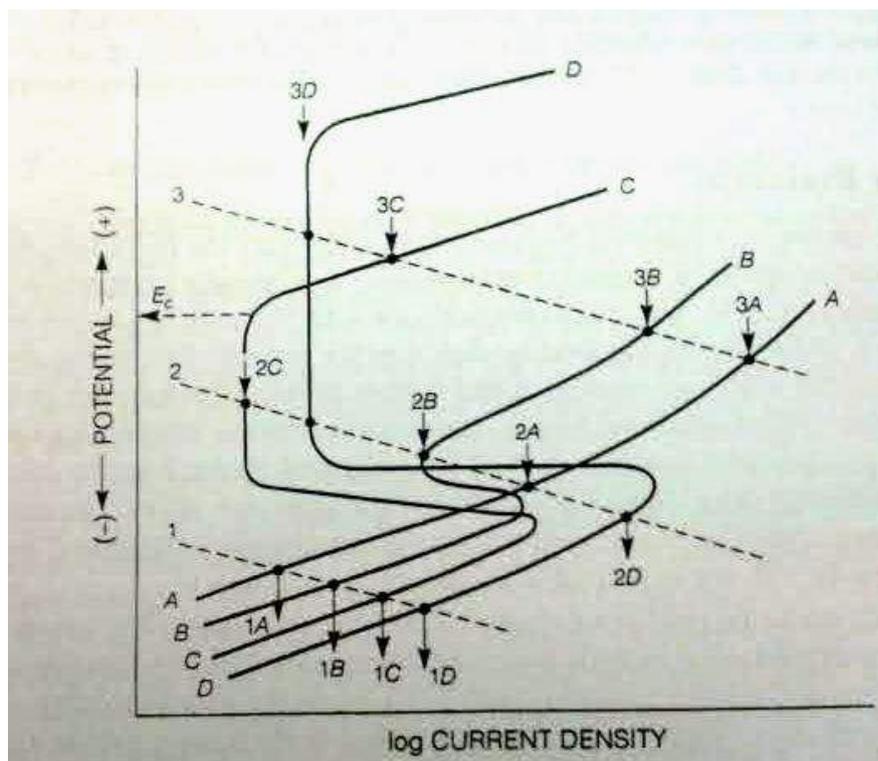


Figura 26: Exemplos de Curvas de Polarização. Adaptado de: (2)

Neste trabalho, para a técnica de *Polarização Anódica* foi utilizada uma velocidade de varredura de 20 mV/min, varrendo uma faixa de 1500 mV a partir do potencial de corrosão.

Com o propósito de não danificar muito o corpo de prova, foi fixado um valor de corrente máxima de 10 mA. Deste modo, após três medidas acima deste valor de corrente, o ensaio era interrompido automaticamente.

3.4.1.1 Parâmetros obtidos a partir dos Ensaio de Polarização Anódica

Para a avaliação da resistência à corrosão dos cinco aços inoxidáveis em estudo, foram extraídos alguns parâmetros das curvas de polarização anódica, que foram definidos da seguinte forma:

- Potencial de circuito aberto (**PCA**): potencial medido no primeiro ponto da curva de polarização;
- Potencial de pite (**E_{PITE}**): potencial onde há um aumento brusco de corrente irreversível;
- Potencial de pite metaestável (**$E_{\text{PITE INST}}$**): potencial onde há um aumento brusco de corrente, entretanto, com o prosseguimento da polarização, há uma reversão da corrente, caracterizando um pite metaestável;
- Faixa de passivação total (**$\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$**): faixa de potencial onde o material encontra-se passivado, compreendida entre o E_{PITE} e o PCA;
- Faixa de passivação estável (**$\Delta E_{\text{PASSIV ESTÁV}}$**): faixa de potencial onde o material encontra-se passivado, excluindo a faixa onde há pite instáveis. Portanto, na ocorrência de pite instável, é a faixa compreendida entre o $E_{\text{PITE INST}}$ e o PCA;
- Densidade de corrente de passivação média (**$i_{\text{PASSIV MÉD}}$**): média da densidade de corrente compreendida entre o E_{CORR} e 10 mV abaixo do E_{PITE} ;
- Densidade de corrente de passivação 50 (**$i_{\text{PASSIV 50}}$**): valor de densidade de corrente encontrada na metade da faixa de passivação;
- Densidade de corrente de passivação máxima (**$i_{\text{PASSIV MÁX}}$**): maior valor de densidade de corrente encontrado dentro da faixa de passivação;
- Densidade de corrente de passivação mínima (**$i_{\text{PASSIV MIN}}$**): menor valor de densidade de corrente encontrado dentro da faixa de passivação.

É possível observar na Figura 27, obtida durante os ensaios deste trabalho, a representação de uma curva de polarização anódica sem a presença de pites metaestáveis. Na curva está indicada a extensão da $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$. Já na Figura 28 encontra-se um exemplo de uma curva de polarização anódica com a presença de um pite metaestável. Com o aumento do potencial, há um primeiro aumento brusco de corrente, resultado de algum desequilíbrio no filme de passivação. Entretanto, este aumento de corrente é reversível e a corrente volta a um valor menor e relativamente constante, assim temos o pite metaestável. Com o prosseguir do aumento de potencial, observa-se outro aumento brusco de corrente, que não é reversível, caracterizando um pite estável.

Assim, podemos definir a extensão da faixa de passivação total e da faixa de passivação estável. Lembrando que dentro da $\Delta E_{\text{PASSIV ESTÁV}}$ não há presença de pites metaestáveis.

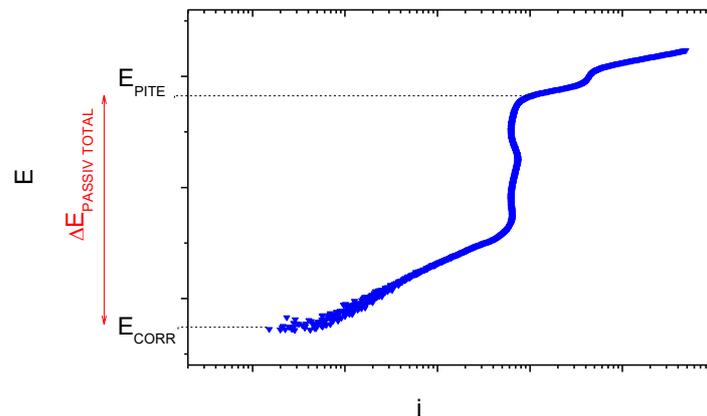


Figura 27: Figura Esquemática de uma Curva de Polarização de um Material Passível

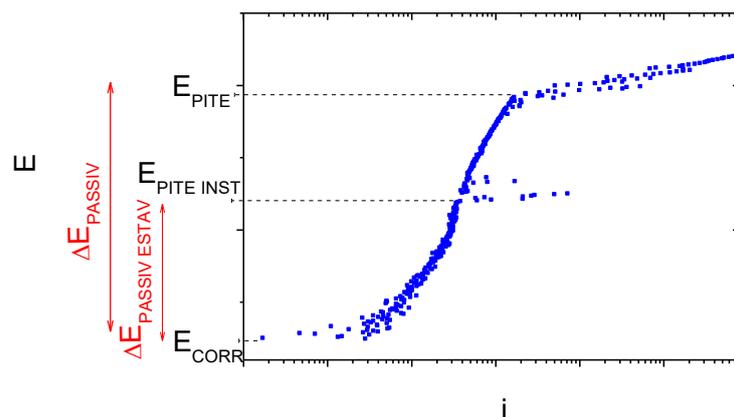


Figura 28: Figura Esquemática de uma Curva de Polarização de um Material Passível com Presença de Pite Metaestável

Ao longo dos ensaios foi observado outro formato de curva, além das duas abordadas acima. Na Figura 29 encontra-se o exemplo de uma curva de polarização anódica em que há a presença de pites metaestáveis pouco depois do PCA e, com o prosseguir do aumento de potencial, o filme torna-se estável. Mostrando que este filme passivo precisa de potenciais mais altos para estabilizar. Ao contrário do filme na curva da Figura 27, em que o filme está passivo e em um determinado potencial surge um pite metaestável e em seguida o filme volta a se estabilizar até então atingir o potencial de pite estável.

O presente trabalho não irá se aprofundar nesta dinâmica de formação e estabilização do filme e de pite meta estável. Desse modo, o parâmetro $\Delta E_{\text{PASSIV ESTÁV}}$ é relativo à faixa de passivação abaixo do primeiro pite metaestável, seja ele o caso apresentado na Figura ??, seja o exemplo apresentado na Figura 29.

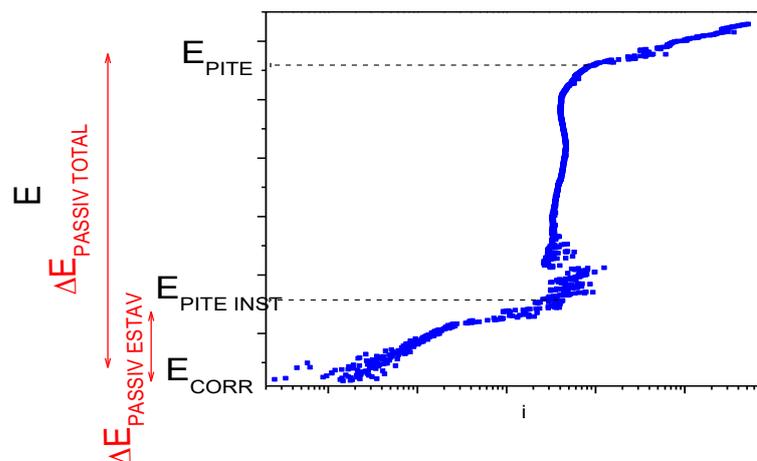


Figura 29: Figura Esquemática de uma Curva de Polarização de um Material Passivável com Presença de Pite Metaestável

3.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é possível caracterizar diversos sistemas eletroquímicos e determinar a contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. (78)

Segundo MACDONALD (79), atualmente, a técnica de Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIE) é bem consolidada para a investigação do mecanismo de reações eletroquímicas, medição de propriedades dielétricas e de transporte, avaliação de propriedades de eletrodos porosos e investigação de superfícies passivas. (79)

Ainda, segundo RIBEIRO et al (78), a EIE é uma técnica precisa e reprodutiva, adequada para ambientes de alta resistividade. Além de permitir o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo. Outra vantagem dessa técnica é ser não destrutiva e não perturbativa, não alterando o potencial de corrosão, pois o sinal aplicado tem pequena amplitude.

Esta técnica é eficaz para caracterizar o progresso da corrosão em aços inoxidáveis assim como o processo de nucleação e propagação da corrosão por pite. (59) A princípio, a EIE pode fornecer alguns parâmetros relacionados à cinética eletroquímica. (2)

O princípio da técnica consiste na aplicação de um sinal alternado de pequena amplitude a um eletrodo inserido num eletrólito. Então, compara-se a perturbação inicial com a resposta obtida, a partir da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. (78)

A perturbação inicial é senoidal e aplicada sobre o potencial, dessa forma, é importante que seja aplicado no estado estacionário do sistema. A resposta obtida será em corrente, com o sinal também senoidal, mas com uma diferença de fase em relação ao sinal aplicado sobre o potencial. Dessa forma, a impedância (Z) mede a relação entre o potencial (ΔE) e a corrente (ΔI). (78)

Ao sofrer uma perturbação por um sinal senoidal de um potencial alternado $V(t)$, a superfície de um eletrodo fornece uma resposta em corrente $I(t)$, em função do tempo. Essa resposta pode ser expressa em função da impedância $Z(\omega)$, onde Z é dependente da frequência ω , como apresentado nas equações que seguem.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)}$$

$$V(t) = V_0 \text{ sen } \omega t$$

$$I(t) = I_0 \text{ sen}(\omega t + \theta)$$

onde θ é o ângulo de fase entre $I(t)$ e $V(t)$. (2)

Vários processos que ocorrem na superfície do eletrólito absorvem energia elétrica em frequências discretas, resultando em uma defasagem de frequência e um ângulo de fase (θ).

A impedância $Z(\omega)$ pode ser expressa em termos de número real $Z'(\omega)$ e imaginário $Z''(\omega)$, como apresentado na Equação ??.

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega)$$

Do gráfico de Nyquist (Figura ??), podemos obter o valor da resistência de polarização. A resistência de polarização pode ser definida como o limite da impedância faradaica quando a frequência de perturbação tende para zero, $\lim_{\omega \rightarrow 0} ZF$. (77)

Neste trabalho, as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas no Autolab, também foi utilizado o módulo FRA (Frequency Response Analyser) do equipamento.

A técnica de *Impedância Eletroquímica* foi realizada no valor do potencial de corrosão. A faixa de frequência varrida foi de 0,01 a 10.000 Hz e a amplitude do sinal de 0,01V.

Neste trabalho o potencial de corrosão é definido no item ??? como o primeiro ponto da curva de polarização, que coincide com o potencial de circuito aberto (PCA). Como já mencionado no item ??, é essencial que o sistema esteja em estado estacionário.

3.4.2.1 Parâmetros obtidos a partir dos Ensaio de Impedância Eletroquímica

Dos ensaios de Impedância Eletroquímica foram obtidos o seguinte parâmetro:

- Resistência de Polarização (R_p):

A Figura 30 apresenta o exemplo de dois diagramas de Nyquist obtidos por EIE para um aço inoxidável com 20h de imersão em água do mar sintética. Neste exemplo é possível observar a presença de dois arcos capacitivos, apesar do último arco, em frequências mais baixas, não fechar.

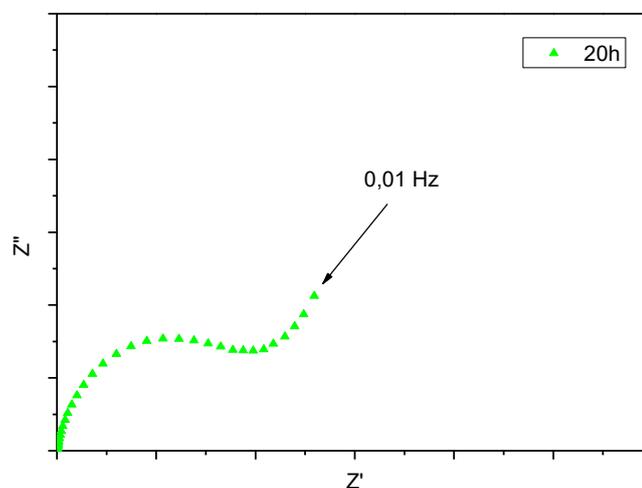


Figura 30: Figura Esquemática de um Diagrama de Nyquist

Ainda assim, é possível extrapolar o arco a partir de um recurso do software NOVA e obter o valor da resistência de polarização, que deve ser sempre obtido a partir

do último arco. Esta extrapolação pode ser observada na Figura 31 onde há um arco capacitivo que é extrapolado para obtenção de R_p .

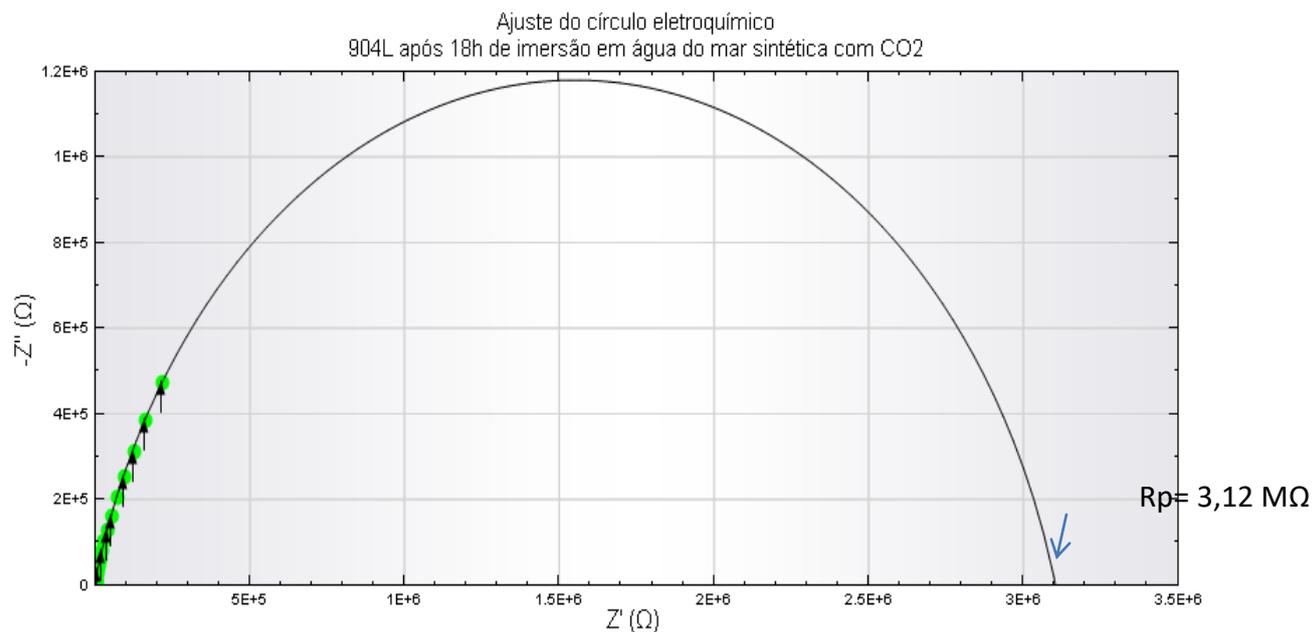


Figura 31: Exemplo de Extrapolação de um Arco Capacitivo para Obtenção de R_p

3.4.3 Fluxograma de Ensaio

Os corpos de prova ficaram 20 horas em imersão. Após as cinco primeiras horas foi realizado um ensaio de impedância eletroquímica. Após 20 horas de imersão, foi realizado outro ensaio de impedância eletroquímica, seguido de um ensaio de polarização anódica, como esquematizado no fluxograma da Figura 32.

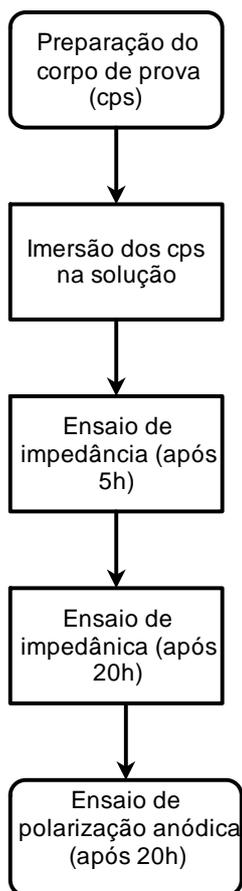


Figura 32: Fluxograma de Ensaio

3.4.4 Tratamento Estatístico

3.4.4.1 Média, Desvio Padrão e Coeficiente de Variação

A média aritmética (\bar{x}) é o quociente da divisão da soma dos valores da variável pelo número deles, conforme indicado na equação a baixo.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

A representatividade da média pode ser medida com o cálculo da dispersão dos valores em torno dela. Estas medidas estatísticas podem ser absolutas como no caso do desvio padrão ou relativas como no caso do coeficiente de variação.

O desvio padrão (S) é calculado a partir da raiz quadrada da variância (S^2), conforme apontado na equação que a baixo. Já o coeficiente de variação (CV) é a relação entre o desvio padrão e a média de acordo com a equação abaixo. (80)

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$CV = \frac{S}{\bar{x}}$$

3.4.4.2 Coeficiente de Correlação Linear

O coeficiente de variação (r) tem como objetivo indicar o nível de intensidade das correlações entre as variáveis. Uma das formas de se obter o r é a partir do coeficiente de correlação de Person, que mede o grau de ajustamento dos valores em torno de uma reta e é dado pela seguinte equação:

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \cdot [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}}$$

O valor de r está limitado no intervalo $[-1, +1]$. Quanto mais perto de $+1$ ou -1 , mais forte é a correlação linear e, quanto mais próximo de zero, mais fraca é a correlação entre as variáveis. (80)

O coeficiente r pode ser negativo ou positivo. No caso de ser positivo, indica que as duas variáveis apresentam determinado grau de correlação proporcionais

entre si, em caso negativo, apresentam determinado grau de correlação inversamente proporcionais entre si.

Na prática, os valores de r podem variar e a interpretação destes valores dependerá dos objetivos de sua utilização e as razões para serem calculados. Segundo CALLEGARI-JACQUES , o coeficiente de correlação pode ser avaliado qualitativamente da seguinte maneira:

- i) se $0,00 < r < 0,30$, existe fraca correlação linear;
- ii) se $0,30 \leq r < 0,60$, existe moderada correlação linear;
- iii) se $0,60 \leq r < 0,90$, existe forte correlação linear;
- iv) se $0,90 \leq r < 1,00$, existe correlação linear muito forte.

Existem outros critérios de avaliação, segundo diferentes autores. Segundo Cohen (1988), valores na faixa de 0,10 – 0,29 (em módulo) podem ser considerados como baixa correlação; entre 0,30 e 0,49 (em módulo) de média correlação; e entre 0,50 e 1 (em módulo) apresentaria alta correlação. Outros autores (Dancey e Reidy – 2005) apontam outra classificação:

- i) $r = [0,10 ; 0,30]$: fraca correlação;
- ii) $r = [0,40 ; 0,60]$: correlação moderada;
- iii) $r = [0,70 ; 1]$: forte correlação. (81)

De acordo com LIRA (82), alguns fatores podem afetar a intensidade do coeficiente de correlação, bem como a precisão ao estimar a correlação populacional. Dentre estes fatores estão o tamanho da amostra, principalmente quando é pequena, os outliers (valores discrepantes), a restrição da amplitude de uma das variáveis ou de ambas e erros de medidas. Quando a amostra é pequena os outliers afetam com mais intensidade o valor do coeficiente de correlação.

4 Resultados e Discussão

Os ensaios foram realizados para cinco materiais em nove condições e em triplicata, o que resultou em um número grande de curvas obtidas. Com o intuito de não deixar o corpo do trabalho muito denso, no decorrer do texto serão apresentados os parâmetros obtidos em todos os ensaios, porém apenas uma curva ilustrativa de cada material, não apresentando as triplicatas.

4.1 Ensaios de Polarização Anódica

Como pode ser verificado na Tabela 23 o pH da solução é uma variável dependente das condições do meio, principalmente da presença ou ausência de CO_2 . É importante observar o potencial acima do qual a água tende a se decompor por oxidação, em função do pH da solução.

Como é possível observar na Tabela 23, o pH das soluções estão próximos de 8, quando não há a presença de CO_2 , e próximo a 5, quando há CO_2 na solução. Os pontos x e y indicadas na Figura 33 apontam o potencial acima do qual a água não é mais estável para o pH=5 e pH=8, no diagrama de Pourbaix.

Como os potenciais apresentados no diagrama estão em relação ao potencial do eletrodo normal de hidrogênio, o valor foi convertido para encontrar-se em relação ao potencial do eletrodo de calomelano saturado e ser possível comparar os valores com os valores encontrados nos experimentos. Para esta conversão, soma-se + 0,2416 V ao valor em relação ao potencial normal de hidrogênio. Dessa forma, temos para o pH=5 e pH=8 os valores de aproximadamente 1 V e 0,8 V para a reação de oxidação da água.

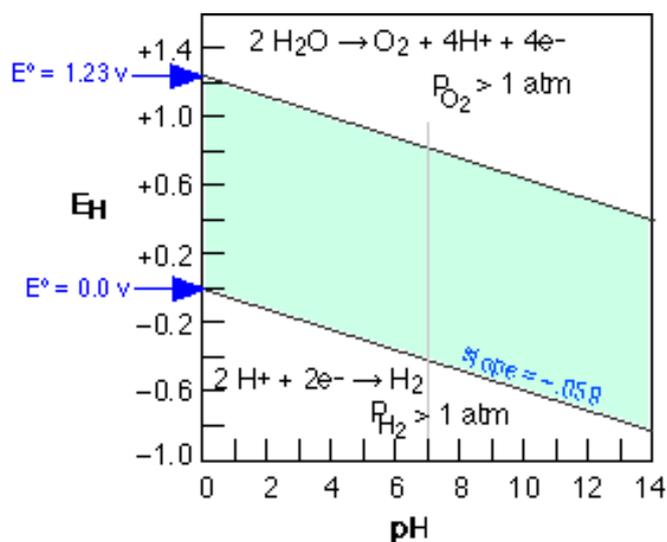


Figura 33: Diagrama de Pourbaix da Água

- **Condição #1: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 19.840 ppm; temperatura=25 oC; sem CO₂**

A Figura 34 apresenta a curva de polarização anódica dos cinco aços inoxidáveis na condição #1. Esta condição consiste em solução de água do mar sintética com concentração de cloreto de 19.840 ppm, na temperatura de aproximadamente 25° C, sem gás carbônico. A Tabela 24 apresenta a média dos potenciais obtidos a partir destas curvas, bem como o desvio padrão e coeficiente de variação destes parâmetros.

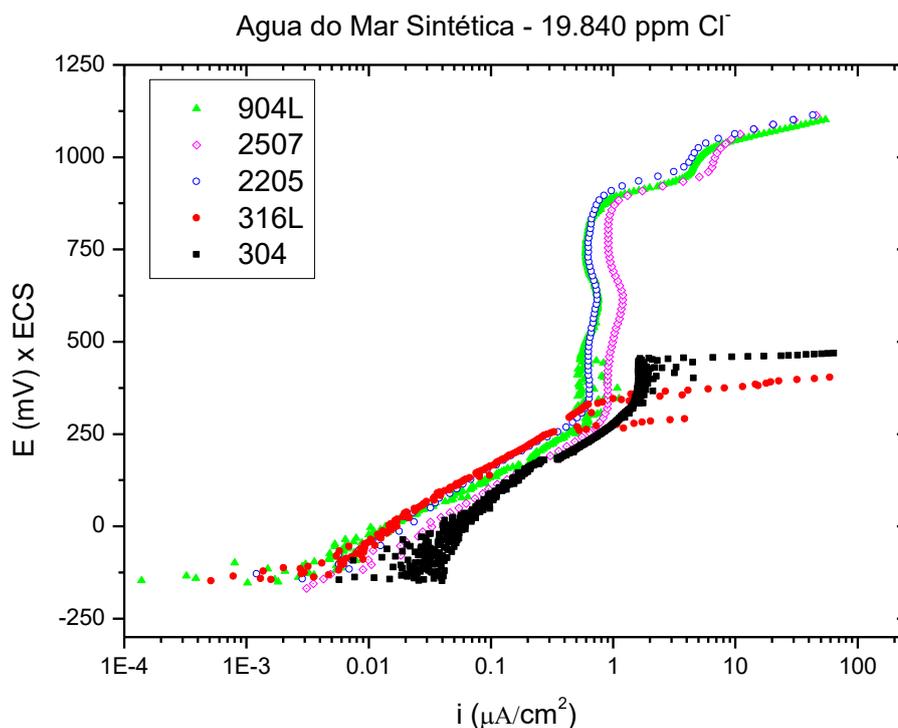


Figura 34: Curva de Polarização Anódica da Condição #1 (Água do mar Sintética; T= 25°C; Sem CO₂)

É possível observar a presença de uma faixa de passivação para os cinco materiais, resultado da formação do filme passivo na superfície do metal. Para os aços 304 e 316L é observado um aumento de densidade de corrente reversível, antes do $E_{PITE\ ESTÁV}$, no qual o aumento brusco da corrente passa a ser irreversível. Estes aumentos podem ser atribuídos à formação de pites metaestáveis. O potencial no qual isto ocorre foi chamado de $E_{PITE\ METAEST}$. Ou seja, há uma quebra do filme de passivação e um aumento da corrente ($E_{PITE\ METAEST}$), entretanto o filme se recompõe e a corrente volta a um valor menor e relativamente constante.

No trabalho de VOGIATZIS et al (69) o aço 304 apresenta potencial de circuito aberto (PCA) de aproximadamente -520 mV e potencial de pite (E_{PITE}) de aproximadamente -230 mV. Entretanto, a concentração de Cl⁻ do estudo de VOGIATZIS et al (69) foi consideravelmente menor (2.843 ppm) que a concentração de cloreto da condição #1 deste presente estudo, que foi de 19.840 ppm.

Em comparação, os valores para os potenciais P_{CA} e E_{PITE} , obtidos na condição #1 deste trabalho, apresentaram valores mais positivos, -145 mV e 401 mV. Também é possível notar que a faixa de passivação encontrada foi menor do que a obtida no trabalho de VOGIATZIS et al (69).

Para o aço 904L também foram observados pites metaestáveis. Entretanto, não há um aumento de densidade corrente tão grande quanto o 304 e 316L. Além disso, os pequenos picos de corrente encontram-se no início da curva. Deste modo, estes pites metaestáveis podem ser atribuídos a um filme de passivação que precisa de potenciais mais elevados para ser estável. Ou seja, a oscilação dos valores de densidade de corrente em potenciais mais baixos, pode estar associada à mudanças das características do filme de passivação naquela faixa de potencial. Não foi observada a presença de pites metaestáveis nos aços 2205 e 2507.

Com o aumento do potencial, há um aumento irreversível de corrente a partir do potencial de pite estável (E_{PITE}). Nota-se que o E_{PITE} para o 904L é próximo aos valores dos aços 2205 e 2507, perto de 900 mV/ECS, enquanto o $E_{PITE\ ESTAV}$ do 304 e 316L é consideravelmente mais baixo, próximo a 400 mV/ECS.

O E_{PITE} dos aços 904L, 2205 e 2507 estão próximos ao potencial de oxidação da água, segundo o diagrama de Pourbaix. Situação semelhante foi encontrada no trabalho de Senatore et al (67), onde o potencial de pite observado para o 2507 em solução de NaCl 3% na temperatura de 25° C foi de 1100 mV/ECS (1,1 V/ECS). Os autores pontuam que, acima deste potencial, o material ainda encontra-se passivado. (67)

Dessa forma, há a possibilidade de, no caso do aumento de corrente irreversível estar próximo ao potencial de oxidação da água, este aumento seja resultado da corrente decorrente da reação de oxidação da água e não do surgimento de um pite estável.

Neste trabalho o E_{PITE} é definido como o potencial no qual há um aumento irreversível de corrente. Então, é possível que em alguns casos não haja a formação do pite estável no ensaio de polarização realizado. Para uma investigação mais completa, é recomendado que em um trabalho futuro seja feito o acompanhamento da superfície dos corpos de prova, a partir de microscópios, a fim de verificar a presença de pite na superfície.

A respeito do PCA, os valores obtidos para os cinco aços inoxidáveis são próximos, numa faixa de potencial entre -145 e -165 mV/ECS. Como apresentado nas Tabela 24.

Observa-se que uma seleção de materiais baseada nesse parâmetro, não seria fidedigna. Portanto, a “Tabela Prática de Nobreza em Água do Mar” proposta por GENTIL não é uma metodologia indicada para a seleção de aços inoxidáveis.

De acordo com a Tabela 24, que apresenta as médias de PCA, pode-se notar que o aço 316L apresenta PCA mais negativo que o aço 2205. Deste modo, seguindo o critério de classificação a partir do PCA, o aço 316L seria mais resistente à corrosão que o aço 2205. É possível observar que esta afirmação não é verdadeira ao analisar-se as curvas de polarização onde a faixa de passivação total ($\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$) do 316L é 538 mV menor que $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ do 2205.

Tabela 24: Média dos valores de potenciais obtidos em solução de água do mar sintética com 19.840 ppm de Cl⁻ em temperatura ambiente

Material	PCA (mV)	σ (mV)	cv	E _{PIITE ESTAV} (mV)	σ (mV)	cv	E _{PIITE METAEST} (mV)	σ (mV)	cv
304	-145.67	5.28	3.63	400.92	54.86	13.68	238.45	145.47	61.00
316L	-152.03	7.24	4.76	338.26	29.29	8.66	244.49	22.01	9.00
904L	-148.87	4.21	2.83	901.50	17.46	1.94	100.15	173.47	173.21
2205	-148.57	5.11	3.44	936.48	79.47	8.49	-	-	-
2507	-164.18	12.95	7.89	935.93	76.98	8.23	-	-	-

A partir dos resultados apresentados na Tabela 25 e do gráfico apresentado na Figura 33 pode-se observar que os aços inoxidáveis 904L, 2205 e 2507 possuem faixa de passivação com valores médios superiores aos dos aços 316L e 304.

Entretanto, ao se comparar a faixa de passivação estável, que se encontra abaixo do primeiro pite, seja ele metaestável ou estável, observa-se que o 904L apresenta uma faixa de passivação estável consideravelmente menor que a dos aços 2205 e 2507, lembrando que estes dois não apresentaram pites metaestáveis.

Tabela 25: Média dos valores de faixa de potencial obtidos em solução de água do mar sintética com 19.840 ppm de Cl^- em temperatura ambiente

Material	$\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}} \text{ (mV)}$	$\sigma \text{ (mV)}$	cv	$\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}} \text{ (mV)}$	$\sigma \text{ (mV)}$	cv
304	546.59	59.81	10.94	384.12	149.44	38.91
316L	490.29	25.22	5.14	396.52	14.82	3.74
904L	1050.37	13.72	1.31	249.03	177.48	71.27
2205	1085.05	82.24	7.58	1085.05	82.24	7.58
2507	1100.12	85.26	7.75	1100.12	85.26	7.75

Como foi abordado anteriormente, há uma diferença na formação dos pites metaestáveis do 304 e 316L, quando comparados ao 904L. No caso do 904L, nesta condição, os pites metaestáveis surgem no início da curva de polarização ($\bar{x}=100,15$ mV) e, com o transcorrer do aumento de potencial, há uma estabilização do filme, conferindo maior proteção ao aço até, enfim, atingir o potencial de pite estável.

A Tabela 26 resume os valores médios obtidos para os parâmetros $i_{\text{PASSIV MÉD}}$, $i_{\text{PASSIV 50}}$. Comparando os valores de $i_{\text{PASSIV MÉD}}$ e $i_{\text{PASSIV 50}}$ percebe-se que eles apresentam uma pequena diferença entre eles. Para o 904L, por exemplo, essa diferença é de $0,07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ já para o 304 a diferença é de $0,37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Na Tabela 27, onde estão apresentados os valores de densidade de corrente de de passivação mínima e máxima ($i_{\text{PASSIV MÁX}}$ e $i_{\text{PASSIV MÍN}}$), nota-se que o aço inoxidável 304 apresentou, dentre os cinco materiais, o maior valor de $i_{\text{PASSIV MÁX}}$ ($3,56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e $i_{\text{PASSIV MÍN}}$ ($0,0058 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), quando comparado aos outros aços.

Tabela 26: Média dos valores densidade de corrente obtidos em solução de água do mar sintética com 19.840 ppm de Cl⁻ em temperatura ambiente

Material	i_{PASSIV MED} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	i_{PASSIV50} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv
304	0.54	0.08	14.10	0.17	0.02	10.22
316L	0.16	0.03	21.30	0.05	0.01	12.73
904L	0.45	0.03	6.81	0.52	0.02	3.93
2205	0.47	0.08	16.03	0.69	0.16	23.36
2507	0.54	0.08	14.37	0.77	0.21	26.71

Tabela 27

Material	i_{PASSIV MAX} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	i_{PASSIV MIN} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv
304	3.46	1.37	39.59	0.0058	0.00260	45.10
316L	1.82	1.77	97.52	0.0006	0.00021	36.74
904L	0.99	0.15	15.59	0.0003	0.00035	115.47
2205	0.94	0.10	39.46	0.0005	0.00015	32.73
2507	1.15	0.11	97.63	0.0008	0.00040	52.71

- **Condição #2: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 80.000 ppm; temperatura=25 °C; sem CO₂**

A Figura 35 apresenta a curva de polarização anódica dos cinco aços inoxidáveis na solução de água do mar sintética com concentração de cloreto de 80.000 ppm, na temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), sem a presença de CO₂. A Tabela 28 apresenta a média dos parâmetros obtidos a partir destas curvas, bem como o desvio padrão e coeficiente de variação destes parâmetros.

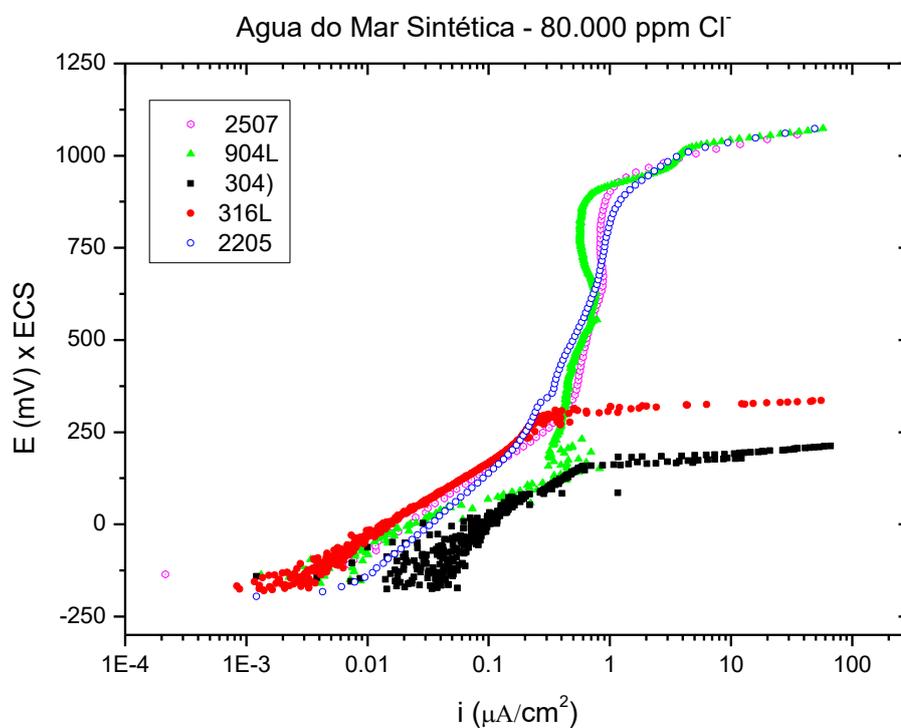


Figura 35

É possível observar nas curvas expostas na Figura ?? que os cinco aços inoxidáveis apresentam uma faixa de passivação seguida por aumento de corrente irreversível. Além disso, novamente o 904L apresenta pites metaestáveis, no início da curva de polarização anódica, ao contrário dos aços 2205 e 2507, como indicado na Tabela ??.

Como na condição anterior, esses pequenos picos de correntes podem ser atribuídos à uma instabilidade de passivação em potenciais inferiores. É possível, em

trabalhos futuros, avaliar este comportamento com ensaios de longa duração, mantendo o 904L polarizado no potencial fixo onde esses picos aparecem, no início da curva de polarização, e acompanhar a corrente.

Comparados aos resultados obtidos na condição anterior, onde a concentração de cloreto era de 19.840 ppm, os valores do parâmetro $E_{PITE\ ESTAV}$ obtidos foram menores com o aumento do teor de cloreto para 80.000 ppm, como era esperado. O aço mais sensível a esse aumento de teor de cloreto foi o aço 304, com um decréscimo de -176, 16 mV. Já o aço 904L apresentou menor variação de $E_{PITE\ ESTAV}$, com um decaimento de 6,65 mV, com o aumento do teor de cloreto.

Os valores médios de $E_{PITE\ METAEST}$ também sofreram alteração com o aumento do teor de cloreto. Para os aços 304 e 316L houve um decréscimo de 106 mV e 116 mV, respectivamente. Para o aço 904L este decréscimo foi de 10 mV, que torna-se irrelevante ao considerar-se o desvio padrão.

Tabela 28

Material	PCA (mV)	σ (mV)	cv	$E_{PITE\ ESTAV}$ (mV)	σ (mV)	cv	$E_{PITE\ METAEST}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	-71.81	24.92	14.51	224.76	61.88	27.53	132.70	66.94	50.44
316L	-159.56	28.11	17.62	282.65	31.32	11.08	128.79	96.88	75.22
904L	-158.08	5.46	3.45	894.85	6.39	0.71	90.54	57.58	63.60
2205	-156.50	70.41	44.99	898.94	18.60	2.07	-	-	-
2507	-153.86	16.77	10.90	917.3	8.91	0.97	-	-	-

Como mostrado na Tabela ??, por apresentarem pites metaestáveis, os aços 304, 316L e 904L exibiram faixa de passivação estável menores que a faixa de passivação total. Ao contrário do 2205 e 2507 que apresentaram estabilidade por toda a faixa de passivação, até o aumento irreversível de corrente. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura ??.

O aumento do teor de cloreto, quando comparado à condição #1, resultou numa diminuição considerável na faixa de passivação total do aço 304, num valor de menos 150 mV. Os outros aços também apresentaram um decréscimo da faixa de passivação na ordem de 30 a 70 mV. Com exceção do aço 904L que não apresentou variação significativa na faixa de passivação com o aumento de teor de cloreto de 19.840 para 80.000 ppm.

Tabela 29

Material	$\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ (mV)	σ (mV)	cv	$\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	396.57	70.61	17.81	304.52	48.22	15.83
316L	442.22	25.13	5.68	398.48	86.88	21.80
904L	1052.93	11.76	1.12	248.62	58.72	23.62
2205	1055.44	56.84	5.38	1055.44	56.84	5.38
2507	1071.16	12.16	1.14	1071.16	12.16	1.14

A partir da Tabela ??, observa-se que os valores das médias $i_{\text{PASSIVMED}}$ são consideravelmente superiores em relação aos valores de i_{PASSIV50} para todos os material. Mostrando que o valor de densidade de corrente de passivação obtido a partir da mediana, na metade da faixa de passivação, não é compatível ao valor de densidade de corrente de passivação média, obtida a partir de média ponderada. Nota-se também que o $i_{\text{PASSIVMÉD}}$ é está dentro da faixa de 1 μA a 1,6 μA para todos os materiais. Ademais, 904L apresenta maior valor de $i_{\text{PASSIVMAX}}$ na condição #2.

Tabela 30

Material	$i_{\text{PASSIVMED}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	i_{PASSIV50} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv
304	1.37	0.05	3.89	0.10	0.04	36.03
316L	1.04	0.26	24.57	0.03	0.01	32.73
904L	1.39	0.10	7.18	0.41	0.04	9.38

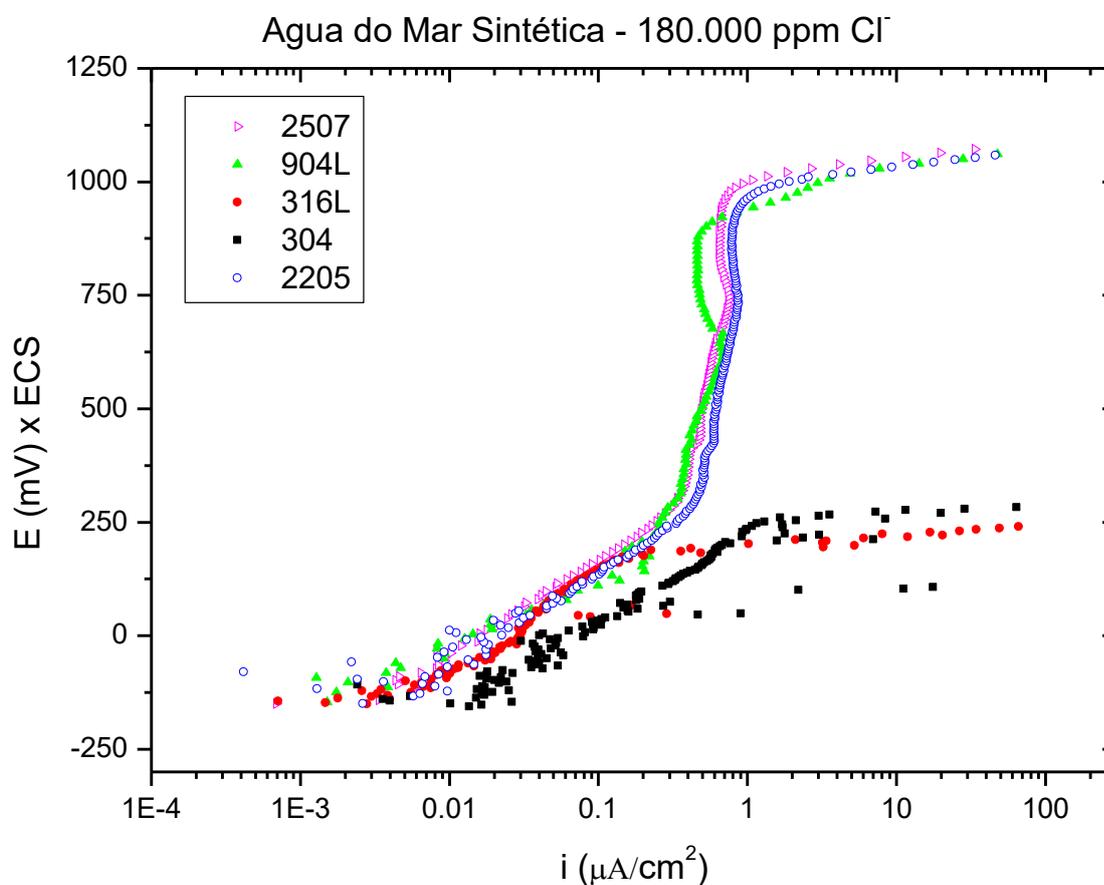
2205	1.59	0.12	7.61	0.58	0.04	6.99
2507	1.49	0.12	8.24	0.53	0.02	3.11

Tabela 31

Material	$i_{\text{PASSIV MAX}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	$i_{\text{PASSIV MIN}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv
304	1.21	0.11	9.30	0.0026	0.00129	49.47
316L	0.43	0.14	31.29	0.0006	0.00048	75.25
904L	1.43	1.21	84.52	0.0003	0.00020	75.80
2205	1.01	0.13	13.26	0.0017	0.00062	35.67
2507	0.92	0.13	13.94	0.0003	0.00005	20.48

- **Condição #3: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 180.000 ppm; temperatura=25 oC; sem CO₂**

A condição #3 consiste em água do mar sintética, com 180.000 ppm de Cl⁻, sem CO₂ e temperatura ambiente.



As curvas da condição #3 também exibem faixa de passivação seguidas de aumento irreversível de corrente em maiores potenciais, seguindo o mesmo padrão das condições anteriores (#1 e #2).

A Tabela ?? resume os valores médios obtidos de PCA, $E_{\text{PITE ESTAV}}$ e $E_{\text{PITE METAEST}}$. Os valores de PCA, com exceção do aço 304 apresentou pequena variação em

relação a condição #2, com menor teor de cloreto (80.000 ppm). O aço 304 apresentou um decréscimo de PCA de 181 mV em relação à condição #2. Em relação ao potencial de pite estável, o aço 316L foi o que apresentou maior variação, com um decaimento de 117 mV.

Tabela 32

Material	PCA (mV)	σ (mV)	cv	$E_{\text{PITE ESTAV}}$ (mV)	σ (mV)	cv	$E_{\text{PITE METAEST}}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	-253.45	84.71	33.42	180.70	65.98	36.51	65.48	59.00	-253.45
316L	-150.45	3.81	2.53	165.14	58.91	35.67	8.73	20.41	-150.45
904L	-151.06	9.91	6.56	895.65	10.06	1.12	37.28	32.86	-151.06
2205	-155.18	6.74	4.34	1002.57	33.94	3.38	-	-	-
2507	-147.30	1.82	1.23	969.87	14.27	1.47	-	-	-

Tabela 33

Material	$\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ (mV)	σ (mV)	cv	$\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	434.15	31.98	7.37	364.42	146.24	40.12
316L	315.58	55.25	17.51	193.22	12.53	6.48
904L	1046.72	8.74	0.83	264.54	42.63	16.11
2205	1157.75	40.52	3.50	1157.75	40.52	3.50
2507	1117.17	15.36	1.37	1117.17	15.36	1.37

Pode-se observar pela Tabela ?? maiores valores de $i_{\text{PASSIV MAX}}$ para os cinco aços inoxidáveis em relação às condições anteriores com teor de cloreto inferior. É

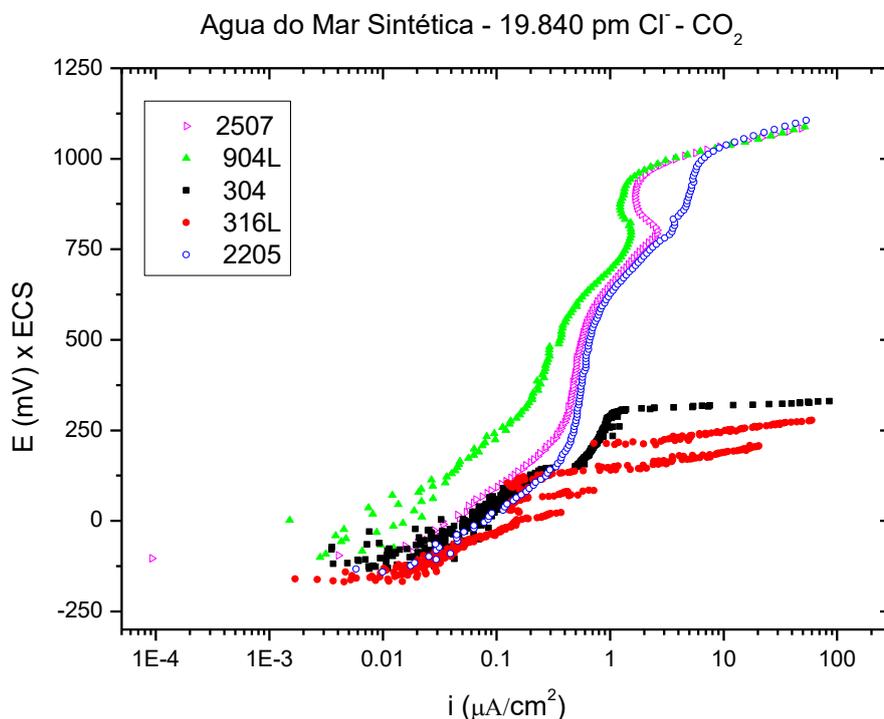
destacado que, na concentração de 180.000 ppm Cl^- , o aço 2205 apresenta uma média de 5,56 μA e o 304 chega a uma densidade de corrente relativamente alta de 13,56 μA . Enquanto, na condição #1, com 19.840 ppm de Cl^- os valores de $i_{\text{PASSIV MED}}$ para os aços 2205 e 304 foram de 1,15 e 3,46 μA , respectivamente.

Tabela 34

Material	$i_{\text{PASSIV MED}}$			i_{PASSIV50}			$i_{\text{PASSIV MAX}}$			$i_{\text{PASSIV MIN}}$		
	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv
304	2.13	1.35	63.49	1.85	1.00	54.10	13.56	6.32	46.63	0.0199	0.02147	108.06
316L	0.24	0.14	59.79	0.03	0.01	26.36	3.39	4.16	122.87	0.0002	9.24E-05	43.37
904L	0.36	0.03	8.76	0.39	0.04	10.39	1.16	0.42	36.30	0.0002	0.00017	71.43
2205	1.04	0.96	91.75	0.70	0.21	29.51	5.56	7.77	139.64	0.0004	0.00039	102.05
2507	0.37	0.04	10.68	0.47	0.08	17.44	0.76	0.075	9.87	0.0004	0.00034	78.37

- **Condição #4: Água do mar sintética; $[\text{Cl}^-]= 19.840$ ppm; temperatura=25 oC; com CO_2**

Na condição #4, o teor de cloreto é de 19.840 ppm, em temperatura ambiente (25 °C) e com a presença de CO_2 . Observa-se, a partir da Figura ?? que o padrão das curvas é semelhante à condição #1, com o mesmo teor de cloreto e mesma temperatura, mas sem CO_2 . Portanto, comparado à condição #1, a condição #4 apresenta um menor pH, assim sendo, é um meio mais agressivo.



Ao contrário da condição #1, na condição #4, o 904L não apresentou pites metaestáveis.. A Tabela ?? exibe os valores médios de potenciais E_{CORR} , E_{PITE} e $E_{PITE\ METAEST}$ para cada aço. Bem como a Tabela ?? exibe os valores médios de $\Delta E_{PASSIV\ TOTAL}$ e $\Delta E_{PASSIV\ ESTAV}$.

No trabalho de ODWANI , (de água do mar sintética com 24.000 ppm Cl⁻ e presença de CO₂) o potencial de circuito aberto (PCA) obtido para o aço 316L foi de -220 mV. No presente trabalho, onde o teor de cloreto nesta condição #4 foi de 19.840 ppm, relativamente pouco menor que no trabalho de ODWANI, o potencial PCA para o aço 316L foi mais positivo (-135, 85 mV) que o do trabalho de ODWANI.

Comparado à condição #1, onde a solução apresenta o mesmo teor de cloreto mas não há presença de CO₂, os valores de pontecial de pite estável, na condição #4, para os aços 304 e 316L decaíram 108 mV e 146 mV, respectivamente.

Já para os aços 904L, 2205 e 2507 é observado um ligeiro aumento do valore de $E_{PITE\ ESTAV}$. Além disso, os valores permanecem próximos ao potencial de oxidação da água para o respectivo pH. Era de se esperar que, em uma condição mais agressiva esse

valor diminuísse. Além disso, ao se observar o Diagrama de Pourbaix, observa-se que um decréscimo de pH leva a uma diminuição do valor do potencial de oxidação da água. A partir destes dados, é possível presumir que os valores de $E_{PITE\ ESTAV}$ para os aços 904L, 2205 e 2507 representam, na verdade, o potencial de oxidação da água, onde há um aumento irreversível de corrente.

Tabela 35

Material	PCA (mV)	σ (mV)	cv	$E_{PITE\ ESTAV}$ (mV)	σ (mV)	cv	$E_{PITE\ METAEST}$	σ (mV)	cv
304	-136.62	97.66	71.48	292.62	9.42	3.22	244.16	13.85	5.67
316L	-132.85	82.69	62.24	191.35	66.14	34.57	118.36	100.79	85.15
904L	-89.06	46.52	52.24	952.75	5.97	0.63	-	-	-
2205	-159.10	31.63	19.88	956.69	33.01	3.45	-	-	-
2507	-113.32	20.88	18.43	937.83	19.99	2.13	-	-	-

Tabela 36

Material	$\Delta E_{PASSIV\ TOTAL}$ (mV)	σ (mV)	cv	$\Delta E_{PASSIV\ ESTAV}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	429.23	99.41	23.16	356.72	57.97	16.25
316L	324.20	62.13	19.16	251.22	77.27	30.76
904L	1041.81	52.49	5.03	1041.81	52.49	5.03
2205	1115.79	31.64	2.83	1115.78	31.64	2.83
2507	1051.16	27.59	2.62	1051.15	27.59	2.62

Como indicado na Tabela ??, os valores médios de $i_{PASSIVMED}$ para os cinco aços inoxidáveis não passam de $1 \mu A$. Mais uma vez, os valores de $i_{PASSIVMED}$ e i_{50} não são compatíveis. A tabela também apresenta os valores médios encontrados para $i_{PASSIVMAX}$ e $i_{PASSIVMIN}$.

É possível que, para esta condição, o aço duplex 2205 apresenta maior valor de $i_{PASSIVMAX}$. Entretanto, ao observar-se a curva de polarização percebe-se que como os aços 304 e 316L sofrem uma grande redução no valor da faixa de passivação, os valores de densidade de corrente de passivação, para estes materiais, encontram-se dentro de uma pequena faixa de densidade de corrente. Já o aço 2205 apresenta uma faixa de densidade de corrente de passivação mais extensa, consequentemente atingindo maiores valores de $i_{PASSIVMAX}$. Assim sendo, o fato do aço 2205 ter apresentado maior $i_{PASSIVMAX}$ que os aços 304 e 316L, não significa que este aço tem menor resistência à corrosão que os outros dois.

Dessa forma, conclui-se que o parâmetro $i_{PASSIVMAX}$ não é eficaz para a seleção de materiais a partir de uma lista classificatória quanto a este parâmetro como critério. Entretanto, ele é importante na avaliação ao comparar um mesmo material em variações do meio. Como exemplo, toma-se o próprio aço 2205. Na condição #1, este aço apresentou valor de $i_{PASSIVMAX}$ igual a $0,94 \mu A/cm^2$, já na condição #4, com mesmo teor de cloreto mas com presença de CO_2 , foi obtido um valor de $3,65 \mu A/cm^2$ para o duplex 2205.

Tabela 37

Material	$i_{PASSIVMED}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	cv	$i_{PASSIV50}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	cv	$i_{PASSIVMAX}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	cv	$i_{PASSIVMIN}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	cv
304	0.20	0.13	66.01	0.15	0.06	40.74	0.69	0.59	84.69	0.01	0.01	134.86
316L	0.14	0.07	47.60	0.08	0.03	39.06	1.77	1.82	103.12	0.01	0.01	142.65
904L	0.58	0.16	28.38	0.27	0.08	29.92	1.87	0.19	9.91	0.00	0.00	154.63
2205	0.94	0.36	38.76	0.53	0.09	16.38	3.65	2.02	55.24	0.01	0.00	77.49
2507	0.73	0.05	6.54	0.46	0.04	7.89	2.60	0.15	5.58	0.00	0.00	91.01

▪ **Condição #5: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 80.000 ppm; temperatura=25 oC; com CO₂**

Na condição #5, o teor de cloreto é de 80.000 ppm, em temperatura ambiente e com a presença de CO₂. Observa-se, a partir da Figura ?? que o padrão das curvas é semelhante à condição #2, com o mesmo teor de cloreto e temperatura, mas sem CO₂.

Pode-se notar alguns spikes de corrente no aço inoxidável 904L que, novamente, foram considerados pites metaestáveis. A Tabela ?? exibe os valores médios de potenciais PCA, E_{PITE} e E_{PITE METAEST} para cada aço. Bem como a Tabela ?? exibe os valores médios de $\Delta E_{PASSIV\ TOTAL}$ e $\Delta E_{PASSIV\ ESTÁV}$.

Em relação ao potencial de pite estável, os aços 304 e 316L apresentam um decréscimo de 140 e 30 mV respectivamente, quando comparados à condição #4 que também continha CO₂ mas tem menor teor de cloreto. Já em comparação à condição #2, que possui a mesma concentração de cloreto mas não tem presença de CO₂, foi de 72 e 121 mV, respectivamente.

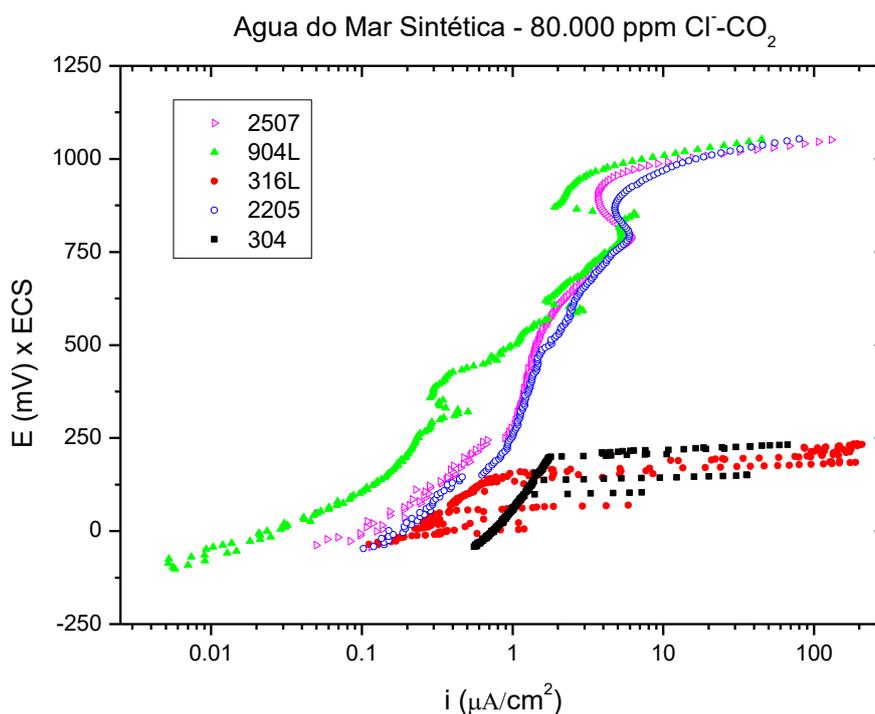


Tabela 38

Material	PCA (mV)	σ (mV)	cv	$E_{PITE\ ESTAV}$ (mV)	σ (mV)	cv	$E_{PITE\ METAEST}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	-153.25	114.86	74.95	152.12	72.07	47.38	52.73	54.94	104.18
316L	-93.99	49.85	53.03	161.60	26.47	16.38	1.78	5.54	310.37
904L	-76.04	35.62	46.84	951.15	5.37	0.56	485.77	401.41	82.63
2205	-70.96	41.49	58.48	895.53	0.08	0.01	-	-	-
2507	-101.88	51.79	50.84	933.19	14.27	1.53	-	-	-

Pode-se observar que em relação à condição #2, com mesmo teor de cloreto (80.000 ppm) mas sem CO₂, os valores de $\Delta E_{PASSIV\ TOTAL}$ na condição #5 foram consideravelmente menores para os aços 304 e 316L, com um decréscimo de 91 e 187 mV, respectivamente.

Para os aços 904L, 2205 e 2507 também foi observado um decréscimo de 25, 160 e 36 mV, respectivamente, para o parâmetro $\Delta E_{PASSIV\ TOTAL}$. Entretanto, os potenciais ainda encontram-se próximo ao potencial de oxidação da água.

Tabela 39

Material	$\Delta E_{PASSIV\ TOTAL}$ (mV)	σ (mV)	cv	$\Delta E_{PASSIV\ ESTAV}$ (mV)	σ (mV)	Cv
304	305.37	133.55	43.73	205.98	62.10	30.15
316L	255.59	61.88	24.21	95.77	50.59	52.82
904L	1027.19	35.80	3.49	561.82	419.02	74.58
2205	895.53	47.77	7.19	895.53	47.77	7.19
2507	1035.07	40.43	3.91	1035.07	40.43	3.91

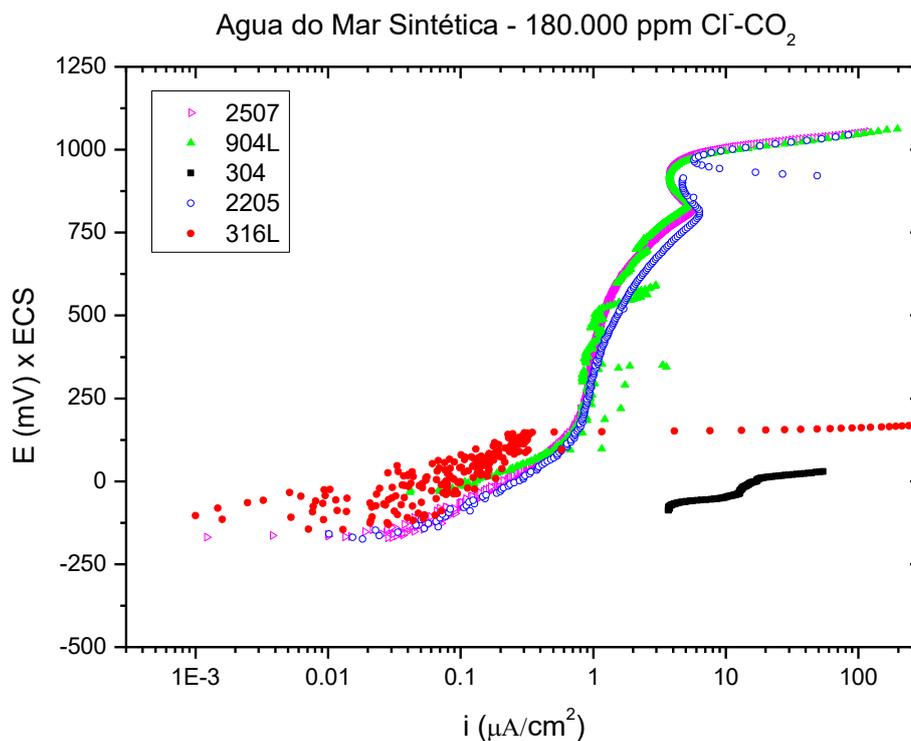
Como indicado na Tabela ??, os valores médios de $i_{PASSIVMED}$, de forma geral, são maiores que na condição #4, também com CO₂ mas com menor teor de cloreto. Novamente, os valores de $i_{PASSIVMED}$ e $i_{PASSIV50}$ não são compatíveis. A tabela também apresenta os valores médios encontrados para $i_{PASSIVMAX}$ e $i_{PASSIVMIN}$.

Tabela 40

Material	$i_{PASSIVMED}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	Cv	$i_{PASSIV50}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	Cv	$i_{PASSIVMAX}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	Cv	$i_{PASSIVMIN}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	Cv
304	2.162022	2.15	99.47	1.44242	1.56	108.3	19.4771	18.11	92.98	0.20020	0.31	153.89
316L	5.712618	8.87	155.3	0.24957	0.25	100.2	67.8616	104.02	153.28	0.04314	0.06	138.85
904L	1.576403	0.15	9.81	1.13351	0.62	54.98	5.66208	0.86	15.17	0.00814	0.01	104.92
2205	0.837139	0.26	30.80	1.63767	1.63	99.68	2.01499	0.67	33.32	0.06081	0.04	71.63
2507	2.412720	0.50	20.61	1.7235	0.47	27.22	7.58147	2.12	27.96	0.01521	0.01	85.51

- **Condição #6: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 180.000 ppm; temperatura=25 oC; com CO₂**

Na condição #6, o teor de cloreto é de 180.000 ppm, em temperatura ambiente e com a presença de CO₂. Observa-se, a partir da Figura ?? que, com exceção do aço 304 o padrão das curvas (faixa de passivação seguida de aumento irreversível de corrente) é semelhante à condição #3, com o mesmo teor de cloreto e temperatura, mas sem CO₂. Entretanto, o aço 304 apresentou faixa de passivação média bem menor que nas condições anteriores. Inclusive, dentro da triplicata do 304, nesta condição, um corpo de prova apresentou corrosão localizada, sem exibir faixa de passivação, com ilustrado na Figura ??.



A Tabela ?? exibe os valores médios de potenciais PCA, E_{PITE} e $E_{\text{PITE METAEST}}$ para cada aço. É possível perceber que nesta condição com maior teor de cloreto (180.000 ppm) e CO₂, o potencial de pite estável do aço 304 sofre um considerável decréscimo em relação às outras condições já apresentadas. Em relação à condição #5, com CO₂ e 100.000 ppm a menos de cloreto, este decréscimo foi de 200 mV. Agora, comparado à condição #3, com mesmo teor de cloreto (180.000 ppm) mas sem CO₂, o decréscimo de $E_{\text{PITE ESTAV}}$ foi de 228 mV.

Tabela 41

Material	PCA			$E_{\text{PITE ESTAV}}$			$E_{\text{PITE METAEST}}$		
	(mV)	σ (mV)	cv	(mV)	σ (mV)	cv	(mV)	σ (mV)	cv
304	-121.64	156.06	-128.29	-48.82	22.78	-46.67	-	-	-
316L	-103.61	67.46	-65.11	114.17	36.38	31.86	95.96	23.76	24.76
904L	-80.81	57.32	-70.92	960.71	17.97	1.87	221.18	97.59	44.12
2205	-128.08	74.74	-58.35	977.19	10.89	1.11	957.11	35.15	3.67
2507	75.13	317.18	422.16	935.89	49.59	5.30	-	-	-

Quando o parâmetro $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ do aço 304, nesta condição #6, é comparado à condição #3 percebe-se que a presença de CO_2 à uma solução de alta concentração de cloreto (180.000 ppm) leva à uma drástica redução do $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$, sendo este decréscimo no valor de 340 mV. Já em relação à condição #5, com menor teor de cloreto (80.000 ppm) e também com presença de CO_2 , o decréscimo de $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ para o aço 304 é de 271mV.

Com estas observações é possível constatar que a combinação de alto teor de cloreto (180.000 ppm) e CO_2 levam à uma grande redução na resistência à corrosão do aço 304.

Tabela 42

Material	$\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ (mV)	σ (mV)	cv	$\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	93.96	143.54	152.76	93.96	143.54	152.76
316L	217.78	56.28	25.84	199.57	43.72	21.91
904L	1041.52	75.01	7.20	283.26	69.83	24.65
2205	1105.28	65.08	5.89	1085.20	60.83	5.61
2507	860.76	365.52	42.46	1150.43	152.74	13.28

A Tabela ?? exibe os valores de densidade de corrente para os cinco materiais em água do mar com 180.000 ppm de Cl^- e presença de CO_2 . Observa-se um alto valor de $i_{\text{PASSIVMED}}$, quando comparados aos valores encontrados nas condições anteriores, chegando a 11,92 μA no caso do 904L, que pode ser explicado pela presença de pites metaestáveis, já que estes entram no cálculo da densidade de corrente de passivação média.

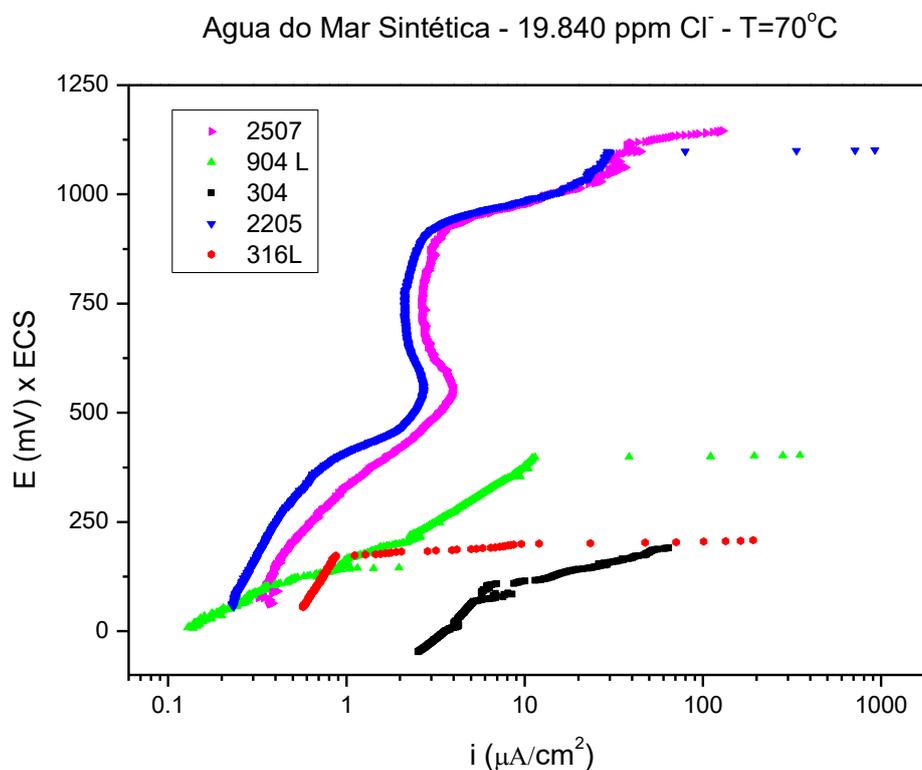
Observa-se também um grande aumento nos valores de $i_{PASSIV\ MÁX}$ para todos os aços. Mais uma vez comprova-se que este parâmetro não deve ser usado como critério de classificação de resistência à corrosão por uma lista classificatória. Como já discutido anteriormente. Pois o aço 304 apresenta um valor de $i_{PASSIV\ MÁX}$ de 52,28 μA enquanto o 2507 apresenta um valor de 124,47 μA por apresentar maior faixa de passivação e, conseqüentemente, maior faixa de densidade de corrente de passivação.

Tabela 43

Material	$i_{PASSIV\ MED}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{c}$ m^2)	cv	$i_{PASSIV50}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	$i_{PASSIV\ MAX}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	$i_{PASSIV\ MIN}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv
304	10.04694	5.84	58.10	3.04	1.07	35.36	52.2835	2.66	5.08	1.87545	2.55	136.23
316L	8.108772	0.69	8.52	0.10666	0.03	28.64	243.898	22.04	9.04	0.01366	0.02	152.67
904L	11.92432	11.78	98.77	7.08333	10.93	154.31	197.472	5.29	2.68	0.01424	0.02	165.14
2205	4.015340	1.78	44.24	1.80333	1.65	91.28	91.3752	0.46	0.50	0.10394	0.17	163.70
2507	5.388138	1.71	31.69	1.85333	2.10	113.53	124.666	5.86	4.70	0.062	0.10	159.96

▪ **Condição #7: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 19.840 ppm; temperatura=70 oC; sem CO₂**

Na condição #7, o teor de cloreto é de 19.840 ppm, em temperatura de 70 °C e sem a presença de CO₂. Observa-se, a partir da Figura ?? que os cinco aços apresentam faixa de passivação seguido de aumento irrecersível de corrente. Entretanto, o aço 904L exibe uma faixa de passivação muito menor que nas condições anteriores. Essa diminuição é relativa ao surgimento de um pite estável a potenciais mais baixos que nas condições anteriores, sem a presença de temperatura.



A Tabela ?? exibe os valores médios de potenciais PCA, E_{PITE} e $E_{\text{PITE METAEST}}$ para cada aço. Observa-se que comparada à condição #1, com o mesmo teor de cloreto (19.840 ppm) mas com temperatura de aproximadamente 25°, os valores de PCA da condição #7 são consideravelmente mais positivos. A diferença de PCA para os cinco materiais ficou numa faixa de 160 a 220 mV, quando a temperatura foi aumentada de 25°C para 70°C.

Repara-se também que os potenciais de pite estáveis dos aços 304 e 316L passam de 400,92 mV e 338,26 mV, respectivamente, para 261,85 e 237,94, com o aumento de temperatura. O aço 904L que, nas condições anteriores, com temperatura de 25°C, mantinha o potencial de pite estável próximo aos aços duplex 2205 e 2507 sofre uma abrupta diminuição de $E_{\text{PITE ESTAV}}$ com o aumento de temperatura, indicando uma diminuição na resistência à do 904L na temperatura de 70°C. Esta diminuição é de 588 mV, quando comparado a mesma solução e concentração de cloreto com menor temperatura (25°C).

Esta diminuição considerável do $E_{\text{PITE ESTAV}}$ do aço austenítico 904L resulta numa diminuição da faixa de passivação do mesmo aço, indicando que, com o aumento da temperatura para 70°C reduz a resistência à corrosão desse aço.

No trabalho de AHMAD et al (83) também foi obtido um resultado onde o potencial de pite do aço 904L diminuía com o aumento da temperatura. No referido trabalho, a solução de água do mar continha 24.090 mg/L (24.090 ppm) de cloreto. Ao aumetar a temperatura de 25°C para 50°C, o potencial de pite do aço 904L passa de 1016 mV para 647 mV.

Além do 904L, todos os outros quatro aços sofreram redução de valor de $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ com o aumento de temperatura. Para os aços 304 e 316L, estes decréscimos foram de 266 e 285 mV, respectivamente. O aço duplex 2205 não apresentou redução significativa, a redução foi de 34 mV, menor que o desvio padrão (σ) da média encontrada.

Tabela 44

Material	PCA			$E_{\text{PITE ESTAV}}$			$E_{\text{PITE METAEST}}$		
	(mV)	σ (mV)	cv	(mV)	σ (mV)	cv	(mV)	σ (mV)	cv
304	18.44	8.13	44.11	261.85	52.67	20.11	208.51	79.18	37.98
316L	32.66	40.36	123.57	237.94	57.45	24.15	232.79	80.02	34.37
904L	64.69	17.43	26.94	462.12	132.54	28.68	242.55	82.18	33.88
2205	-13.56	126.90	-935.58	1051.10	54.86	5.22	-	-	-
2507	52.92	24.22	45.77	846.37	144.64	17.09	-	-	-

--	--	--	--

Tabela 45

Material	$\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ (mV)	σ (mV)	cv	$\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	280.29	47.01	16.77	226.95	84.55	37.26
316L	205.28	85.55	41.67	200.13	103.40	51.67
904L	397.43	115.12	28.97	209.68	152.54	72.75
2205	1064.66	76.08	7.15	1064.66	76.08	7.15
2507	793.44	121.28	15.28	793.44	121.28	15.28

A Tabela ?? apresenta os valores médios encontrados para $i_{\text{PASSIVMED}}$, i_{PASSIV50} , $i_{\text{PASSIV MAX}}$ e $i_{\text{PASSIV MIN}}$. Novamente, os valores de $i_{\text{PASSIVMED}}$ e i_{50} não são compatíveis. Quando comparados à condição #1 (mesma solução e teor de cloreto, mas com temperatura de 25°C), os valores das densidades de corrente de passivação média para os cinco aços aumentam uma casa decimal.

Por exemplo, foram obtidos para os aços 304 e o 2205 na condição #1 os valores de $i_{\text{PASSIV MED}}$ de 0,54 e 0,47 μA , respectivamente. Já na condição #7, com o aumento de temperatura, os valores de $i_{\text{PASSIV MED}}$ obtidos foram de 5,95 e 2,66 μA , respectivamente.

Tabela 46

Material	$i_{\text{PASSIV MED}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	i_{PASSIV50} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	$i_{\text{PASSIV MAX}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	$i_{\text{PASSIV MIN}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv
304	5.95	2.85	48.01	5.45	2.89	53.02	17.8040	9.41	52.87	3.6151	1.90	52.47

316L	6.02	9.48	157.5	5.61	8.83	157.26	14.5911	22.12	151.63	2.0482	2.93	143.26
904L	2.40	1.81	75.39	1.79	1.50	83.50	10.1693	7.28	71.60	0.0455	0.07	157.88
2205	2.66	1.11	41.79	2.37	0.44	18.71	20.7873	10.08	48.49	0.1187	0.11	94.30
2507	8.56	2.03	23.74	2.99	1.03	34.54	125.2368	7.96	6.35	0.2408	0.21	86.90

- **Condição #8: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 80.000 ppm; temperatura=70 oC; sem CO₂**

Na condição #8, o teor de cloreto é de 80.000 ppm, em temperatura de 70 °C e sem a presença de CO₂. Observa-se, a partir da Figura ?? que as curvas também apresentam o padrão de faixa de passivação seguida de aumento irreversível de corrente como nas condições anteriores.

Entretanto, novamente a presença de temperatura faz com que o aço 904L exiba uma faixa de passivação muito menor que na mesma condição em temperatura ambiente. Essa diminuição é relativa ao surgimento de um pite estável a potenciais mais baixos que nas condições anteriores.

Este efeito também é presente para o aço 2507, que quando comparado à condição #2 (mesma solução e teor de Cl⁻, temperatura igual a 25°C), sofre um decréscimo de 406 mV com o aumento de temperatura para 70°C.

É importante perceber que o 304 e o 316L não apresentam pites metaestáveis nesta condição. Contudo, o potencial de pite irreversível (estável) é consideravelmente menor que nas condições anteriores para os dois materiais.

A Tabela ?? exibe os valores médios de potenciais E_{CORR} , E_{PITE} e $E_{PITE\ METAEST}$ para cada aço. Bem como a Tabela ?? exibe os valores médios de $\Delta E_{PASSIV\ TOTAL}$ e $\Delta E_{PASSIV\ ESTAV}$.

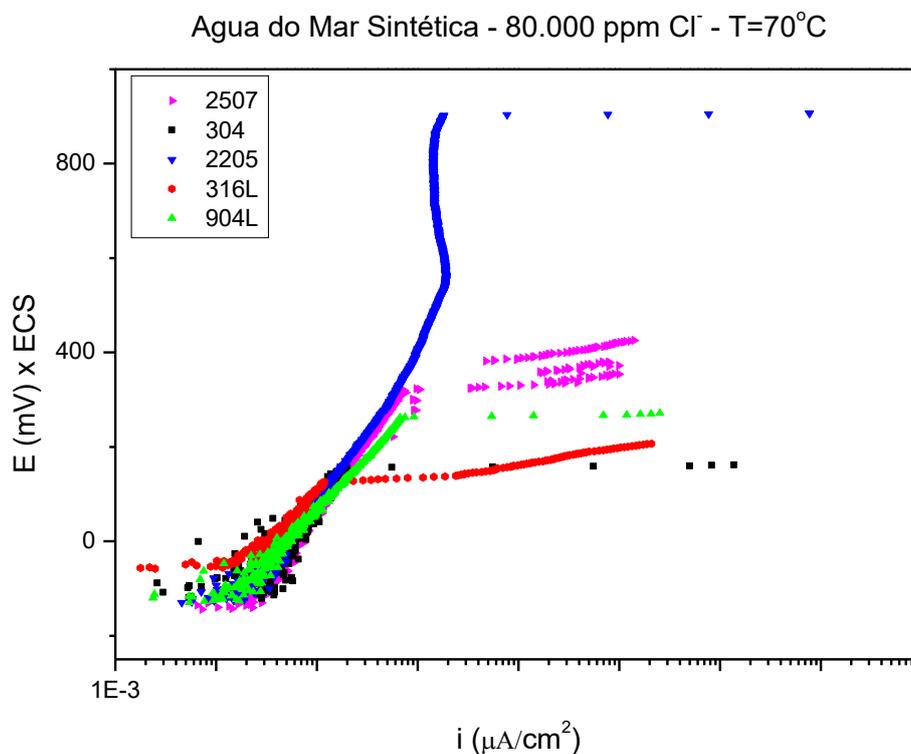


Tabela 47

Material	PCA (mV)	σ (mV)	cv	$E_{PITE\ ESTAV}$ (mV)	σ (mV)	cv	$E_{PITE\ METAEST}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	-142.59	35.03	-24.57	147.38	15.34	10.41	-	-	-
316L	-150.93	134.26	-88.95	143.24	25.40	17.73	-	-	-
904L	-64.38	129.75	-201.53	313.85	167.78	53.46	281.32	211.21	75.08
2205	-109.2	39.10	-35.81	1026.145	165.44	16.12	869.22	56.48	6.50
2507	-125.05	20.08	-16.05	511.40	360.84	70.56	-	-	-

Tabela 48

Material	$\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ (mV)	σ (mV)	cv	$\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	289.98	19.85	6.85	289.98	19.85	6.85
316L	284.86	93.63	32.87	284.86	93.63	32.87
904L	378.24	48.65	12.86	310.535	119.92	38.62
2205	1135.35	126.34	11.13	978.42	95.59	9.77
2507	636.46	342.26	53.78	636.46	342.26	53.78

Na Tabela ??, estão apresentados os valores de densidade de corrente obtidos no ensaio na condição #8. Percebe-se que o aço inoxidável 304 apresentou altos valores de $i_{\text{PASSIV MED}}$ e $i_{\text{PASSIV 50}}$, quando comparados aos outros aços inoxidáveis.

Tabela 49

Material	$i_{\text{PASSIV MED}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	$i_{\text{PASSIV 50}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	$i_{\text{PASSIV MAX}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv	$i_{\text{PASSIV MIN}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	σ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	cv
304	5.2397	8.91	170.02	4.9836	8.53	171.11	12.9109	17.51	135.66	0.0631	0.10	65.16
316L	0.0774	0.02	23.83	0.0555	0.01	19.57	0.2900	0.06	19.49	0.0024	0.00	75.62
904L	0.4160	0.35	83.31	0.1343	0.07	51.04	3.7487	2.69	71.81	0.0025	0.00	143.71
2205	0.8828	0.06	6.75	0.7480	0.20	26.54	7.9732	0.03	0.43	0.0025	0.00	129.64
2507	1.7306	2.03	117.03	0.3552	0.42	117.85	33.9859	56.40	165.95	0.0053	0.00	39.71

- **Condição #9: Água do mar sintética; [Cl-]= 180.000 ppm; temperatura=70 oC; sem CO₂**

A condição #9 consiste em solução de água do mar sintética com concentração de cloreto de 180.000 ppm e temperatura de 70°C. Observa-se a partir da Figura ??

que, há uma mudança considerável no padrão das curvas de polarização obtidas. Observa-se que as curvas são deslocadas para densidades de corrente mais altas. Dentre os três corpos de prova do aço 304, dois não apresentaram faixa de passivação, ou seja, já em processo de corrosão localizada.

Comparada a mesma solução e concentração de teor de cloreto mas na temperatura de 25°C (condição #3), observa-se uma grande diminuição na faixa de passivação de todos os cinco aços inoxidáveis. O aço 304 por exemplo, apresentou uma faixa de passivação total 390 mV menor que na condição #3 e, para o aço 316L, essa queda foi de 263 mV, como pode ser observado na Tabela ??.

Os aços 904L, 2205 e 2507 que na condição #3 obtiveram potencial de pite perto do potencial de oxidação da água, na condição #9, com o aumento da temperatura para 75°C, como apresentado na Tabela??, obtiveram potenciais de pites com valores muito inferiores.

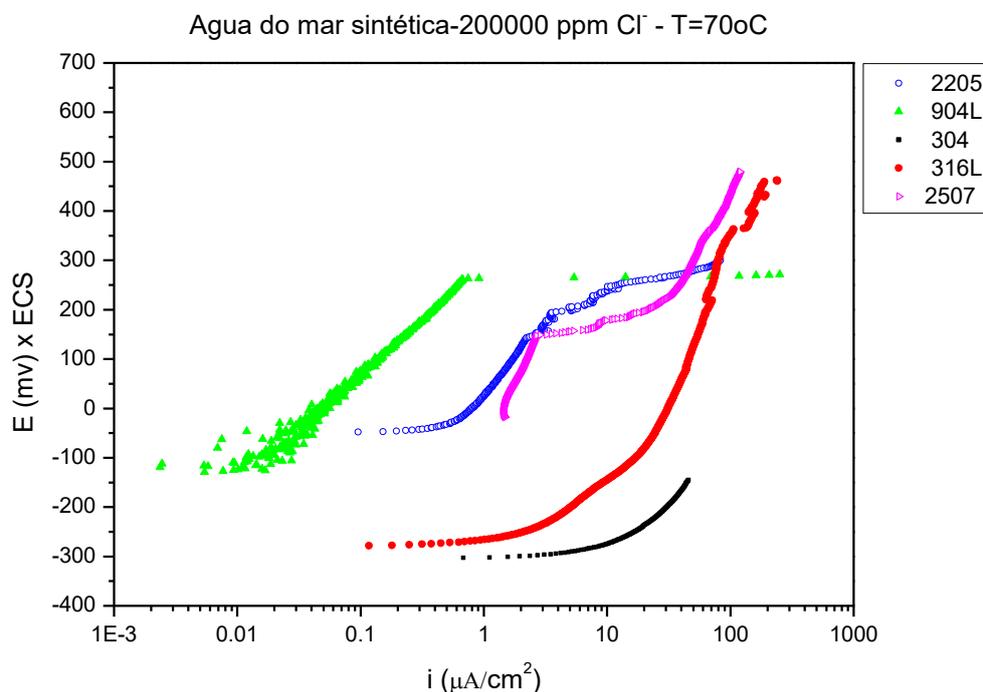


Tabela 50

Material	PCA (mV)	σ (mV)	cv	$E_{PITE\ ESTAV}$ (mV)	σ (mV)	cv	$E_{PITE\ METAEST}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	-55.48	126.19	-227.45	44.03	76.27	173.21	-	-	-
316L	-34.86	70.64	-202.66	52.78	44.25	83.82	-	-	-
904L	-82.13	52.12	-63.46	256.86	268.09	104.37	-	-	-
2205	-80.41	79.91	-99.38	408.71	330.94	80.97	346.25	223.14	
2507	-25.42	144.38	-567.92	333.55	158.41	47.49	228.81	85.84	

Tabela 51

Material	$\Delta E_{PASSIV\ TOTAL}$ (mV)	σ (mV)	cv	$\Delta E_{PASSIV\ ESTAV}$ (mV)	σ (mV)	cv
304	54.47	94.36	173.21	54.47	94.36	173.21
316L	87.64	26.48	30.22	87.64	26.48	30.22
904L	338.00	232.64	68.62	338.00	232.64	68.62
2205	489.12	389.44	79.62	426.67	281.79	
2507	358.98	170.56	47.51	286.35	102.59	

Tabela 52

Material	$i_{PASSIV\ MED}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	cv	$i_{PASSIV50}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	cv	$i_{PASSIV\ MAX}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	cv	$i_{PASSIV\ MIN}$ ($\mu A/cm^2$)	σ ($\mu A/cm^2$)	cv
304	15.9642	10.89	68.19	15.477 3	11.15	72.07	24.119	6.74	27.95	9.9369 2	13.8	139.11
316L	0.4769	0.58	122.18	0.3694	0.45	121.50	0.9620	0.92	95.37	0.2306	0.38	165.07
904L	0.3577	0.40	111.00	0.2883	0.29	99.02	0.9822	1.17	119.61	0.0081	0.00	53.55

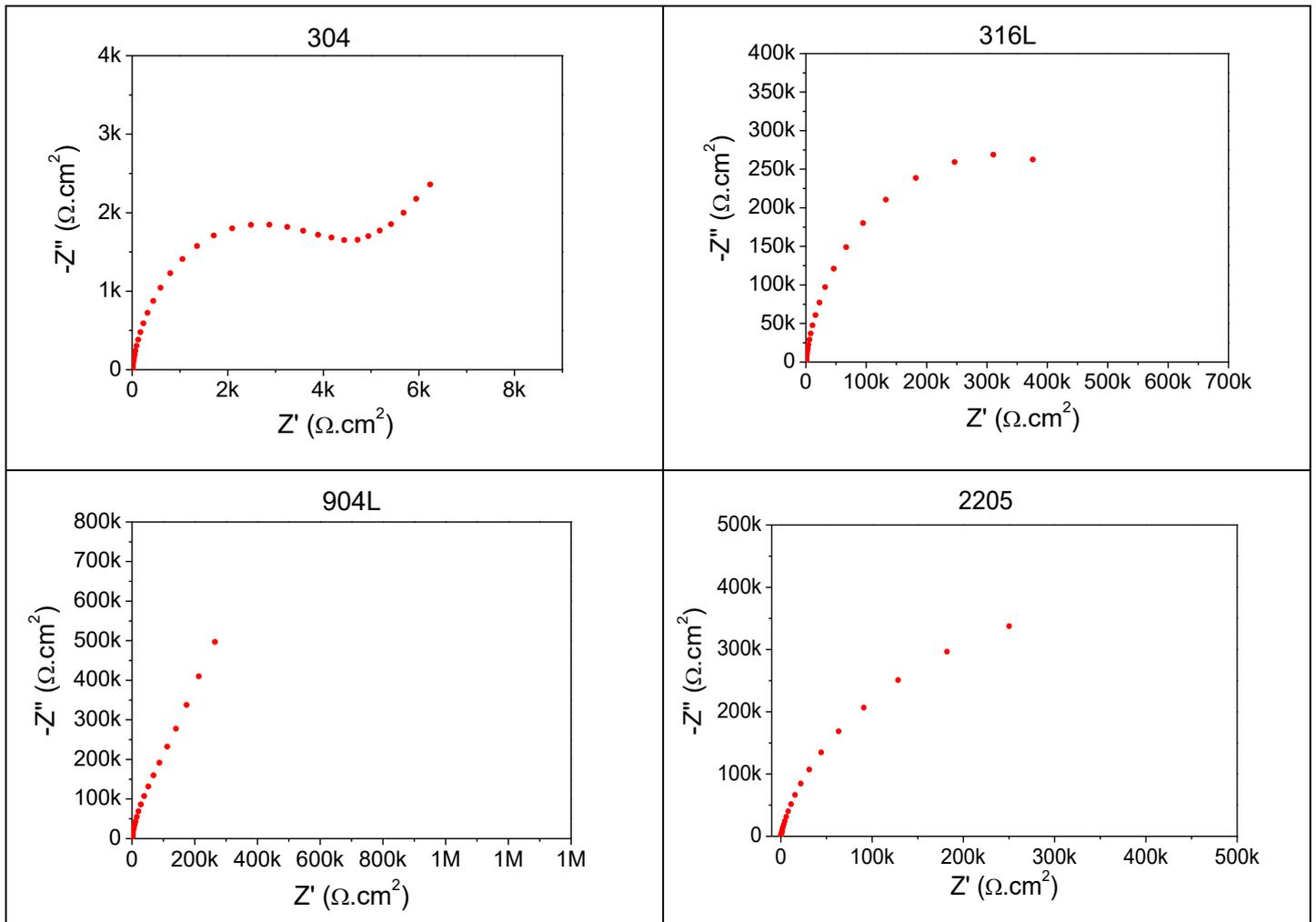
2205	0.6553	0.89	135.34	0.6258	0.82	131.77	1.2760	1.51	118.09	0.0462	0.08	165.55
2507	4.2470	5.28	124.41	0.9986	0.74	3.82	99.8619	168.70	168.93	0.4855	0.78	159.89

4.2 Ensaios de Impedância Eletroquímica

A seguir estão apresentados os diagramas de Nyquist de todos os cinco materiais, obtidos a partir do ensaio de impedância eletroquímica, em cada meio. De forma a não poluir a imagem, não estão representadas as triplicatas. Entretanto, as Tabelas de ?? a ??, apresentam as médias e desvios padrão, obtidos pelos ensaios em triplicata, para cada resultado.

Como o objetivo deste trabalho é concentrar-se na correlação do NERP com os valores do parâmetro R_p obtido, não serão analisados os mecanismos associados a cada curva de Nyquist e suas constantes de tempo. De forma geral, observa-se que todos os aços em todos os meios apresentaram arcos capacitivos (localizados no primeiro quadrante).

- Condição #1: Água do mar sintética; $[Cl^-]= 19.840$ ppm; temperatura=25 °C; sem CO_2



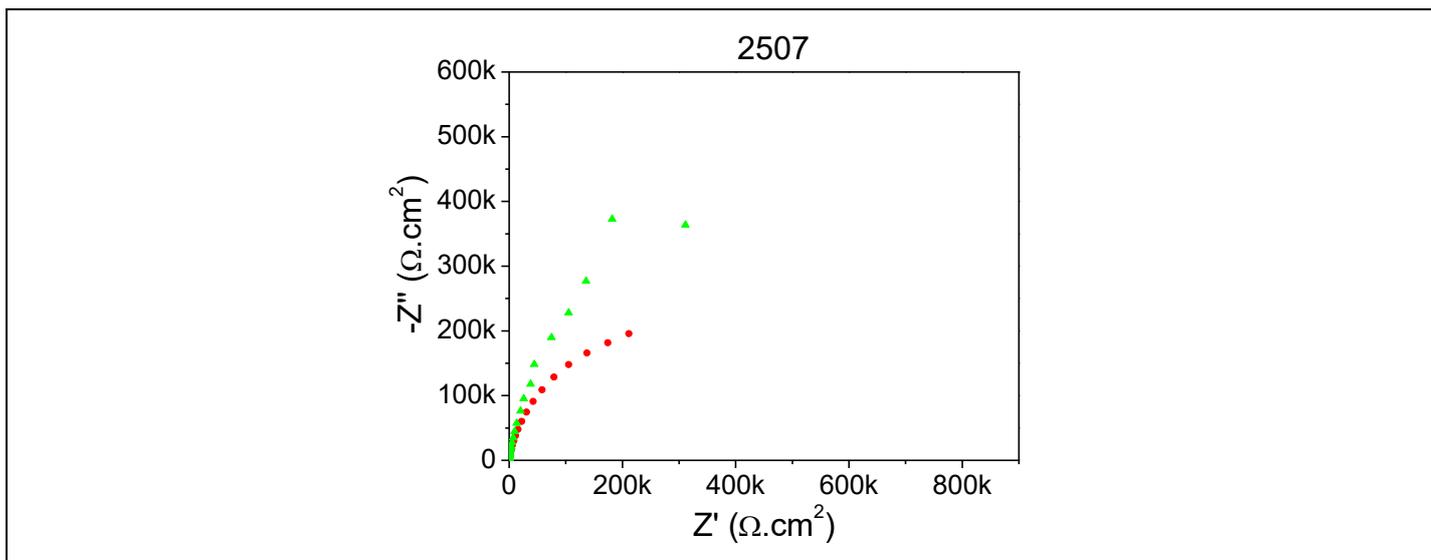
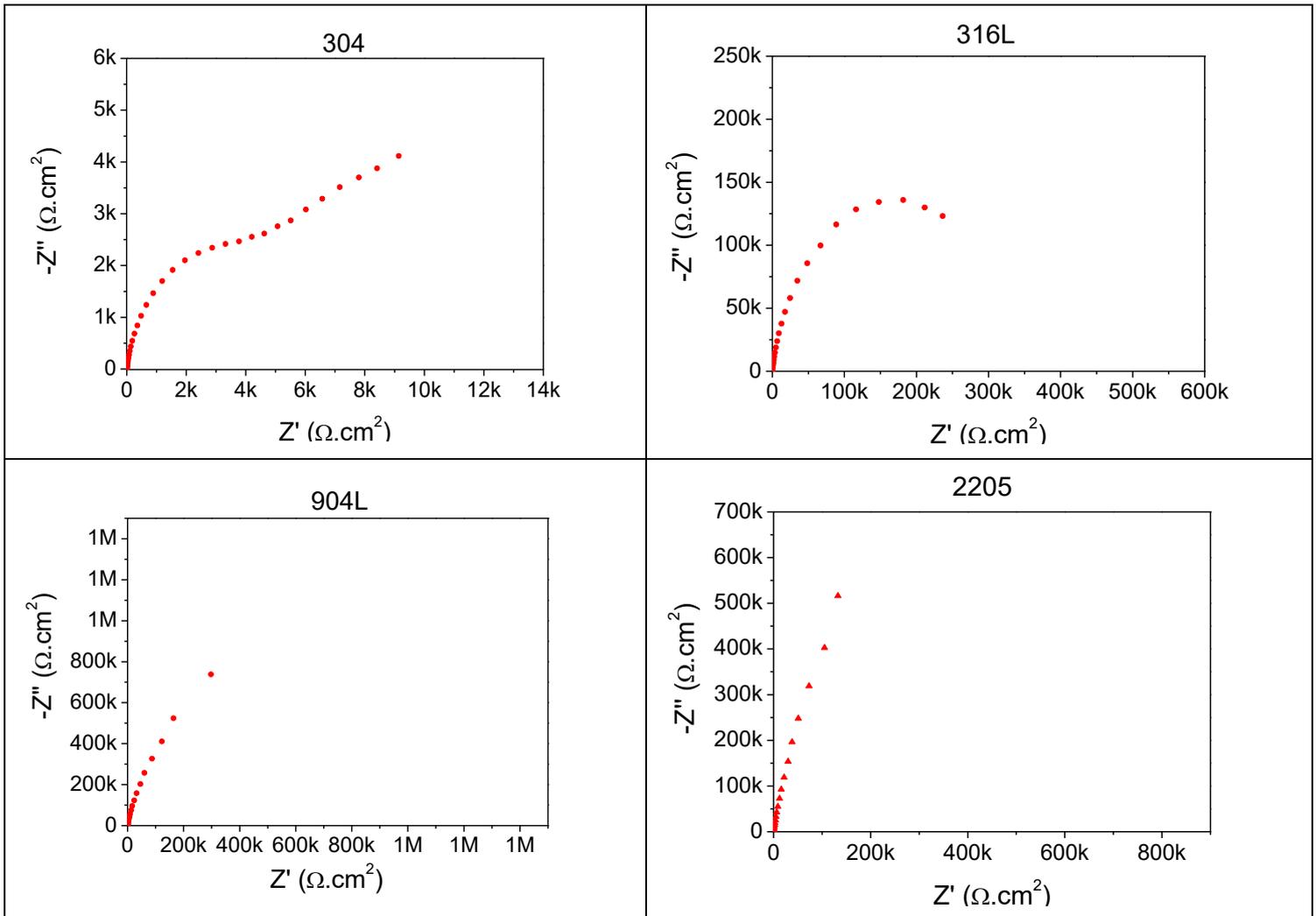
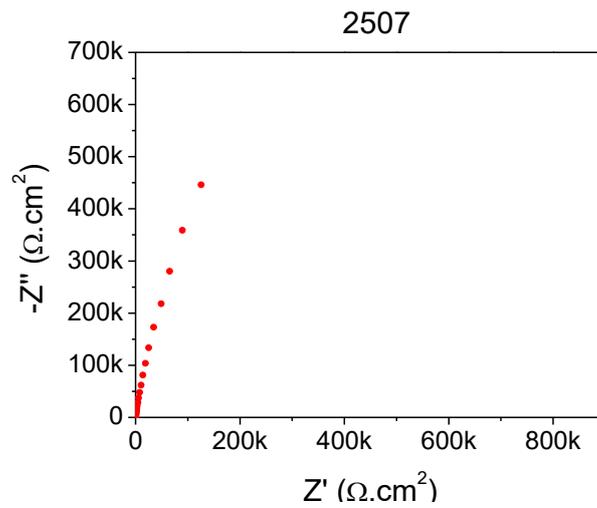


Tabela 53

Material	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	cv
304	9.90E+03	8.08E+03	81.60
316L	1.18E+06	1.49E+06	126.29
904L	3.21E+06	4.25E+06	132.71
2205	3.89E+05	3.86E+05	99.22
2507	4.79E+05	2.13E+05	44.53

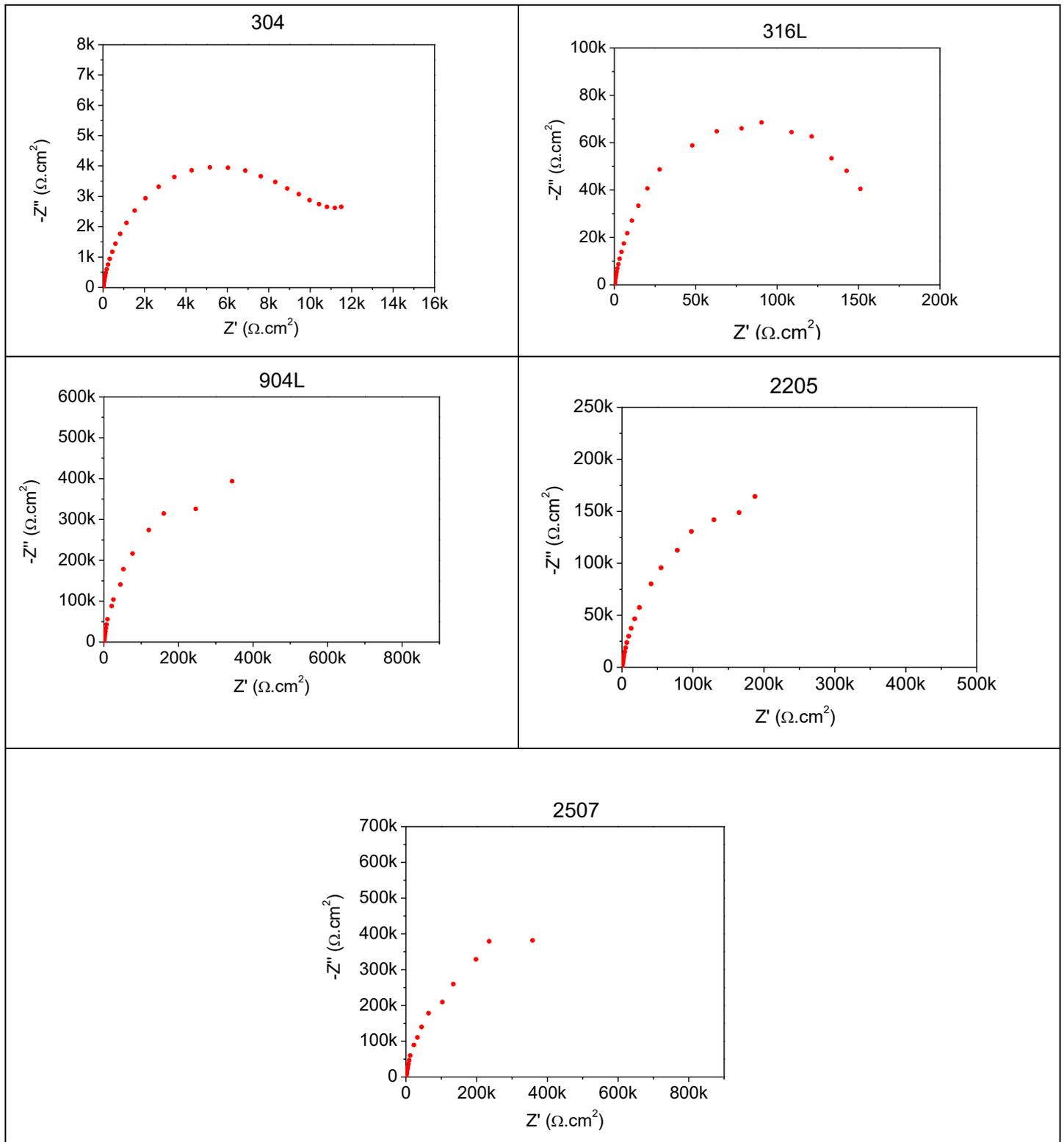
- Condição #2: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 80.000 ppm; temperatura=25 °C; sem CO₂





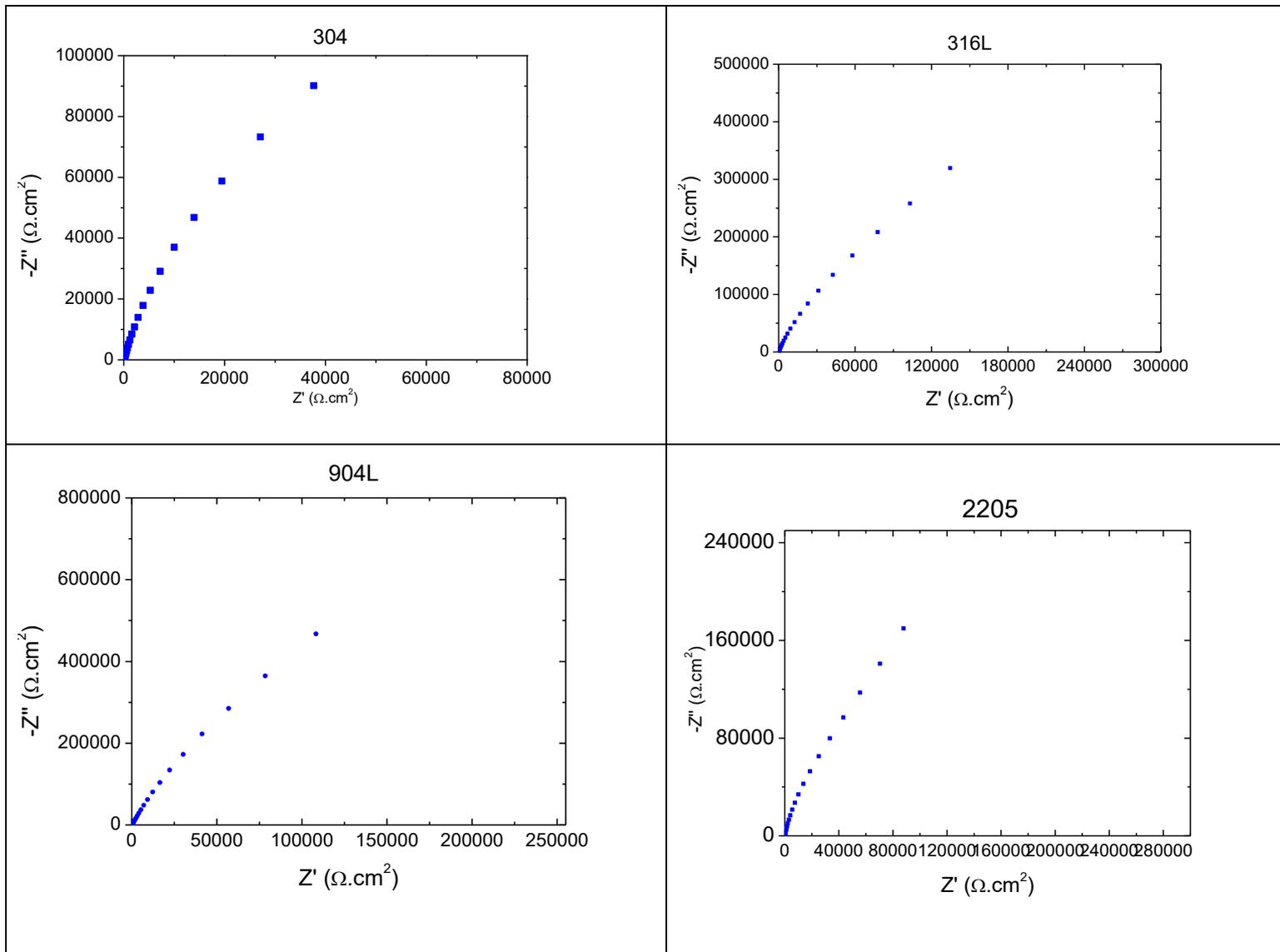
Material	R _p (Ω . cm ²)	σ (Ω . cm ²)	cv
304	2.74E+04	1.10E+04	40.22
316L	5.43E+05	5.78E+05	106.43
904L	2.54E+06	1.48E+06	58.36
2205	2.20E+06	1.55E+06	70.37
2507	2.49E+06	3.91E+06	157.48

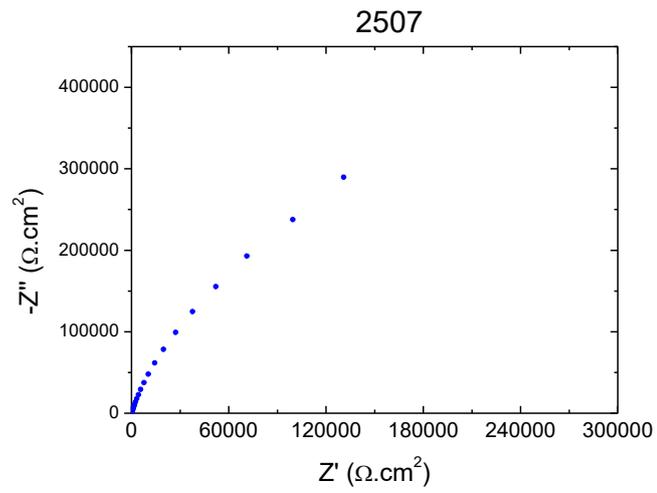
- Condição #3: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 180.000 ppm; temperatura=25 oC; sem CO₂



Material	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	cv
304	7.06E+05	1.21E+06	171.15
316L	2.73E+06	4.53E+06	165.96
904L	9.46E+06	9.43E+06	99.70
2205	2.82E+06	2.31E+06	82.05
2507	3.30E+06	4.88E+06	147.93

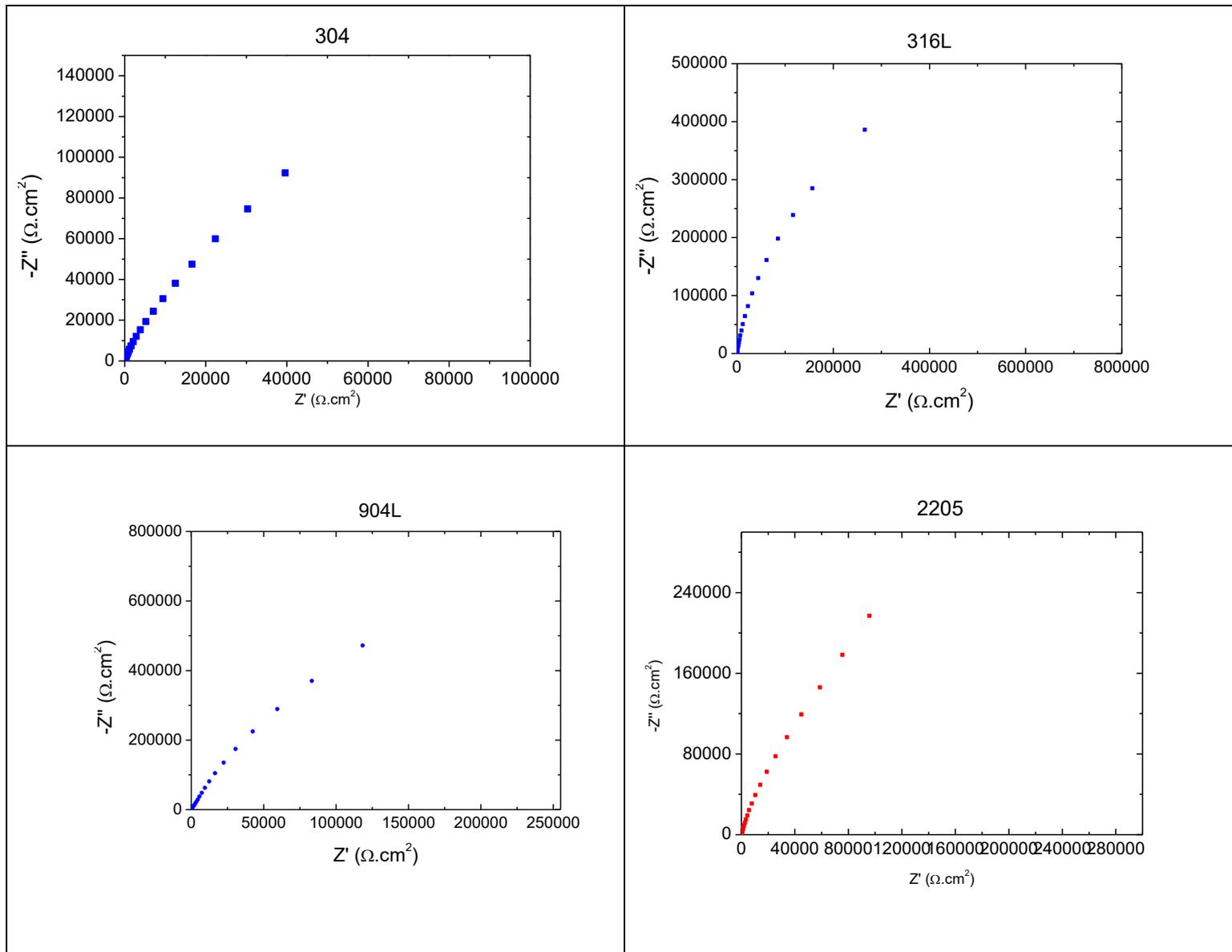
Condição #4: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 19.840 ppm; temperatura=25 oC; com CO₂

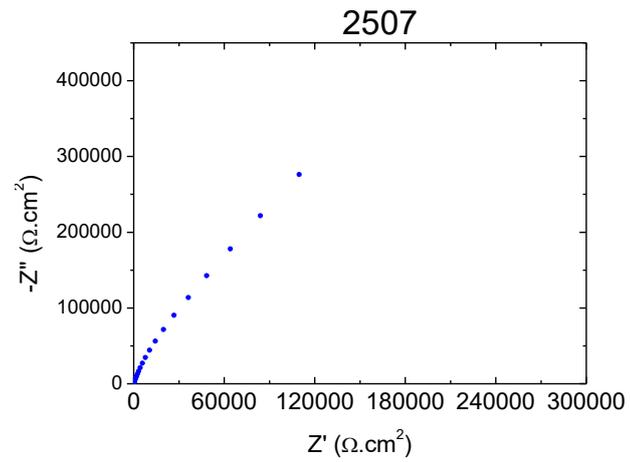




Material	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\sigma (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	cv
304	6.13E+05	3.01E+05	203.64
316L	1.55E+06	5.03E+05	308.60
904L	4.05E+06	1.46E+06	277.34
2205	1.25E+06	4.09E+05	306.24
2507	3.05E+06	1.99E+06	152.96

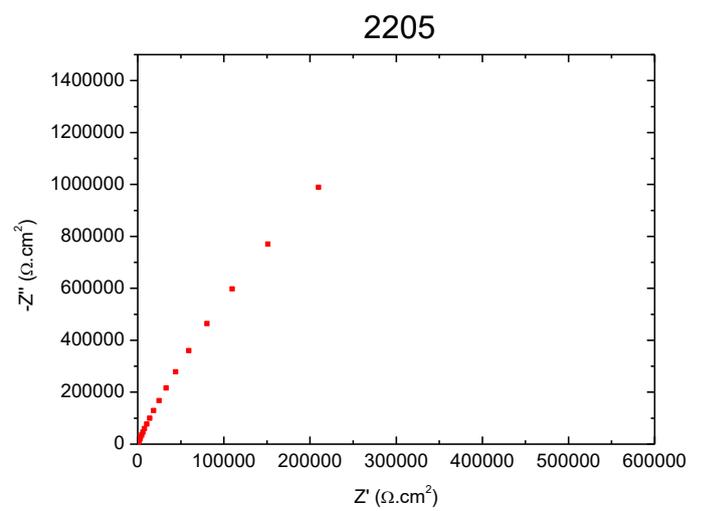
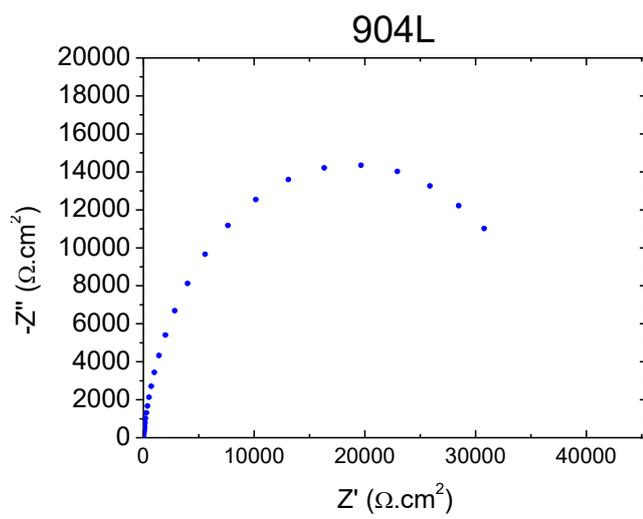
- **Condição #5: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 80.000 ppm; temperatura=25 oC; com CO₂**

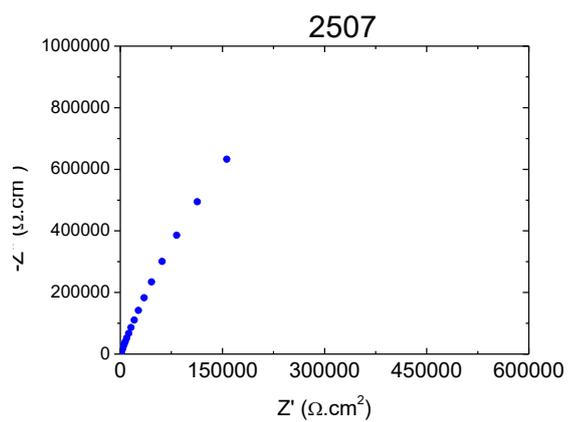




Material	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	cv
304	8.37E+04	8.46E+04	98.97
316L	7.42E+05	1.83E+05	404.8579
904L	1.69E+07	1.91E+07	88.84828
2205	8.25E+05	7.20E+05	114.5484
2507	2.00E+06	3.25E+05	616.0349

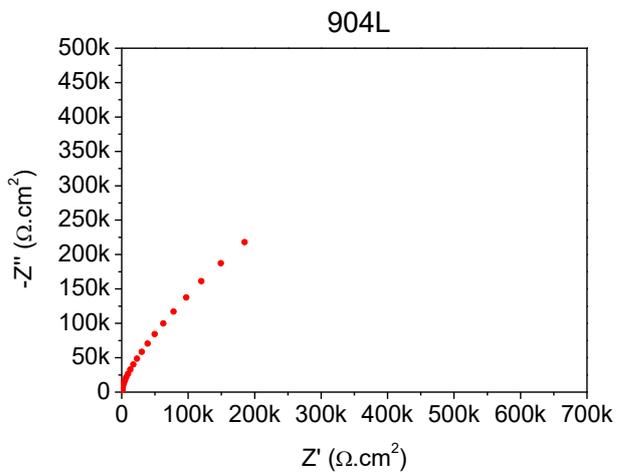
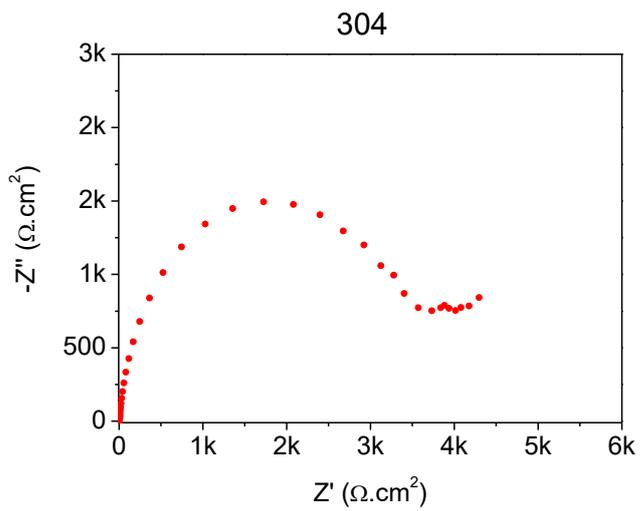
- **Condição #6: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 180.000 ppm; temperatura=25 oC; com CO₂**

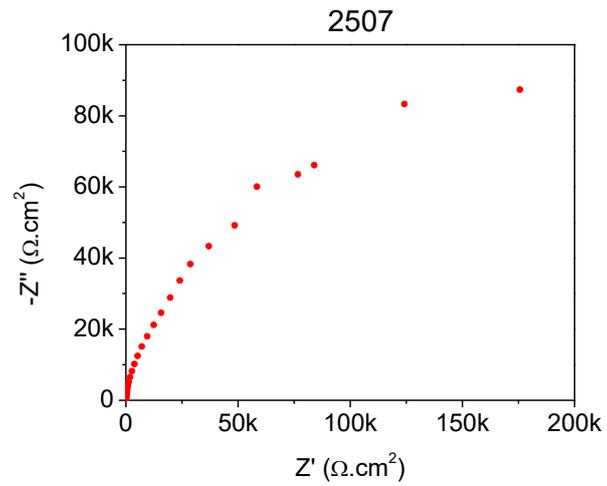




Material	R_p (Ω . cm ²)	σ (Ω . cm ²)	cv
304	2.88E+04	2.31E+03	1246.051
316L	5.34E+06	3.42E+05	1562.491
904L	1.20E+07	3.06E+05	3906.818
2205	4.02E+06	1.00E+06	401.5758
2507	6.65E+06	2.82E+05	2355.528

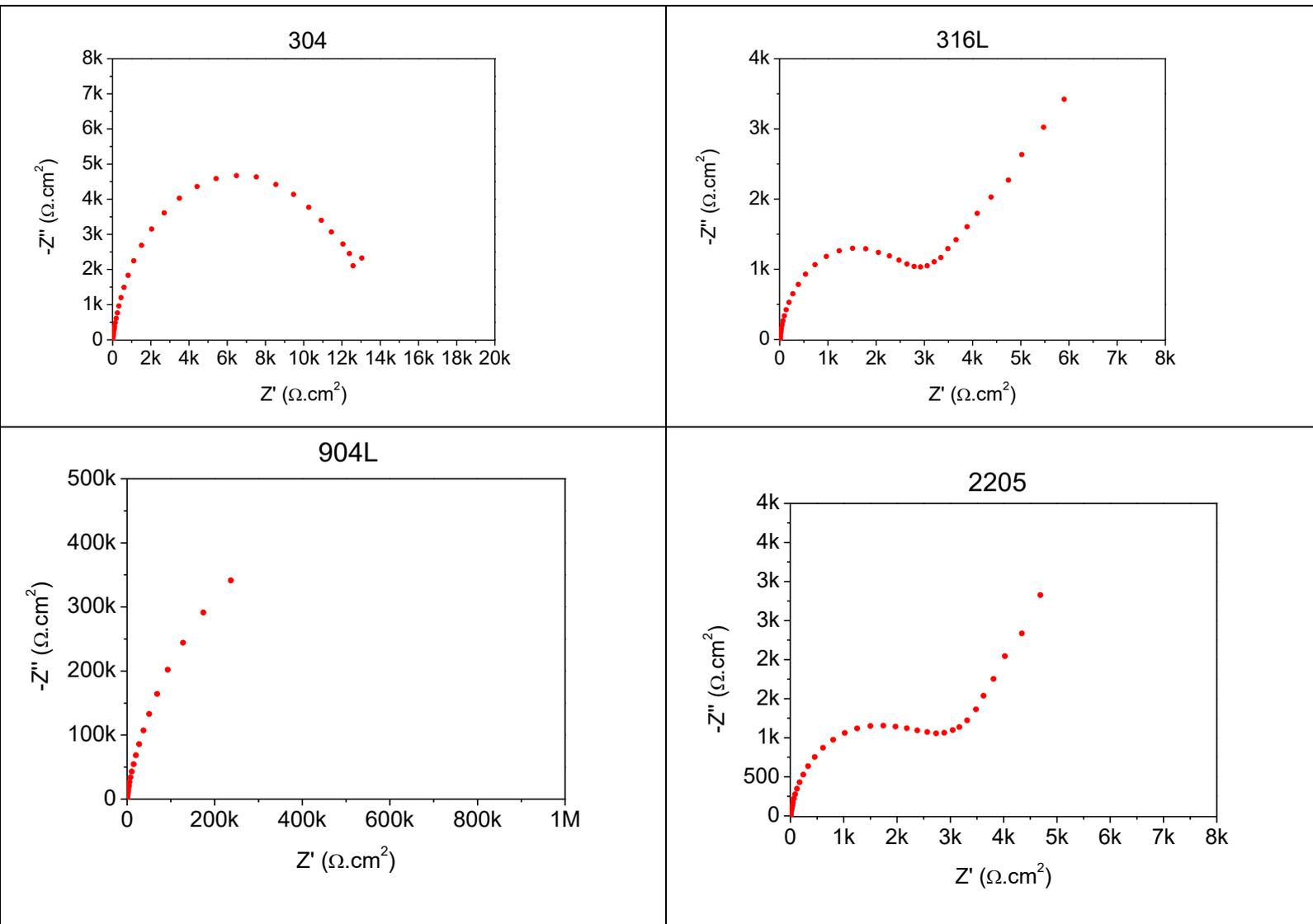
- **Condição #7: Água do mar sintética; [Cl-]= 19.840 ppm; temperatura=70 oC; sem CO2**

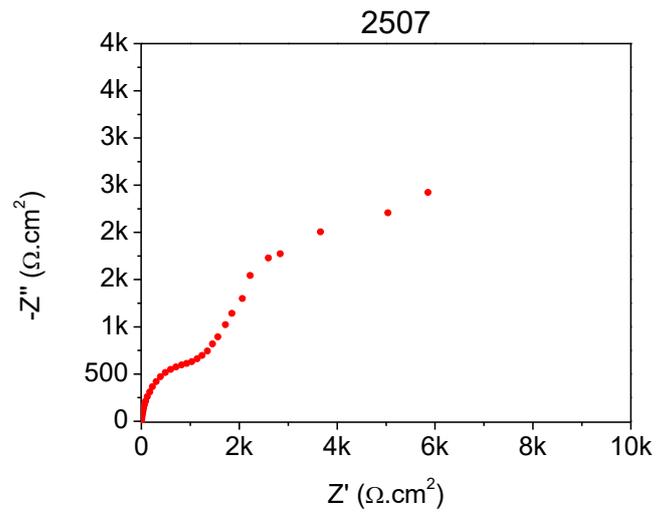




Material	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	cv
304	1.60E+04	1.19E+04	74.63
316L	9.03E+03	6.64E+03	73.52
904L	2.87E+06	9.53E+05	33.17
2205	1.97E+05	2.90E+05	146.87
2507	4.37E+04	2.05E+04	46.92

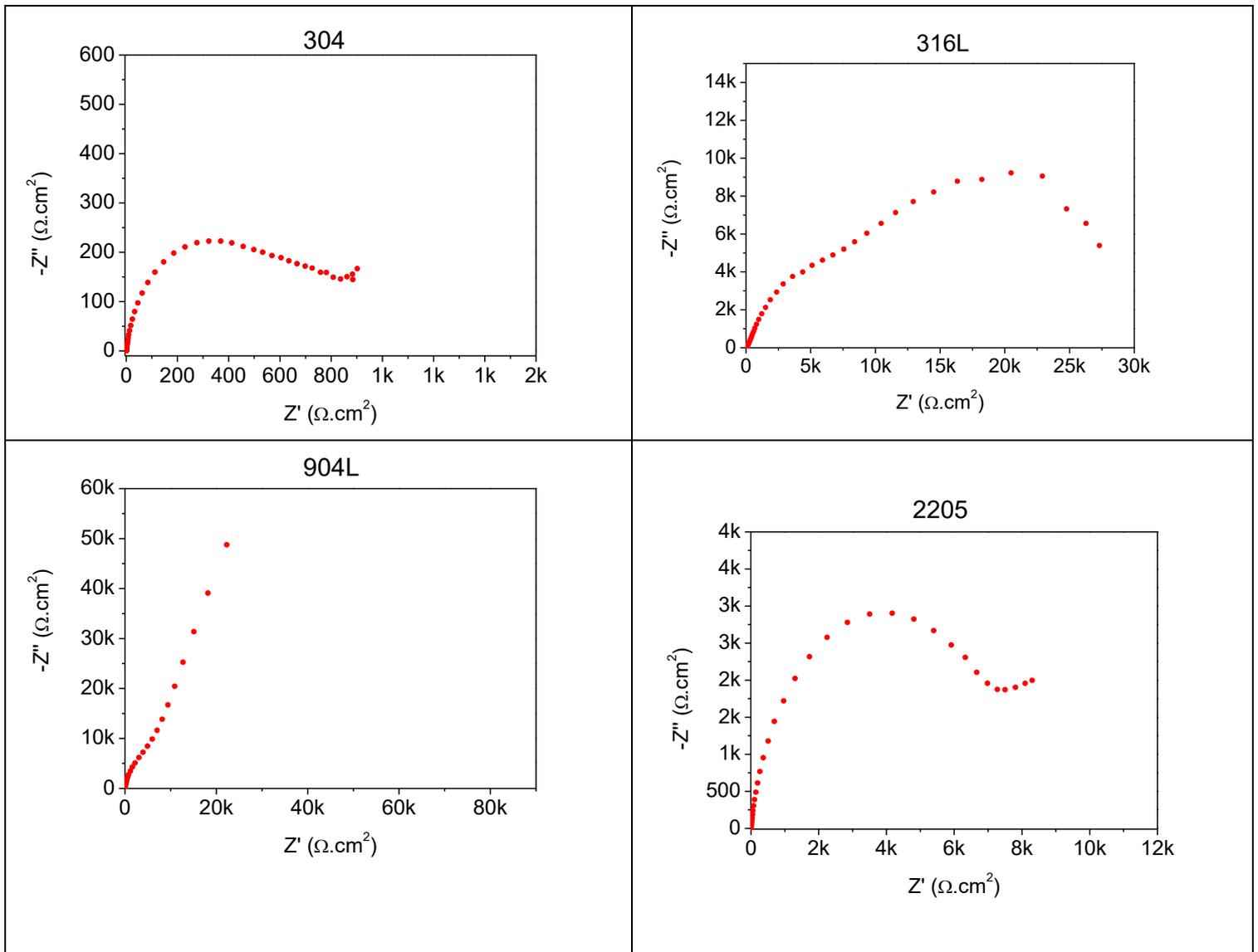
- **Condição #8: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 80.000 ppm; temperatura=70 oC; sem CO2**

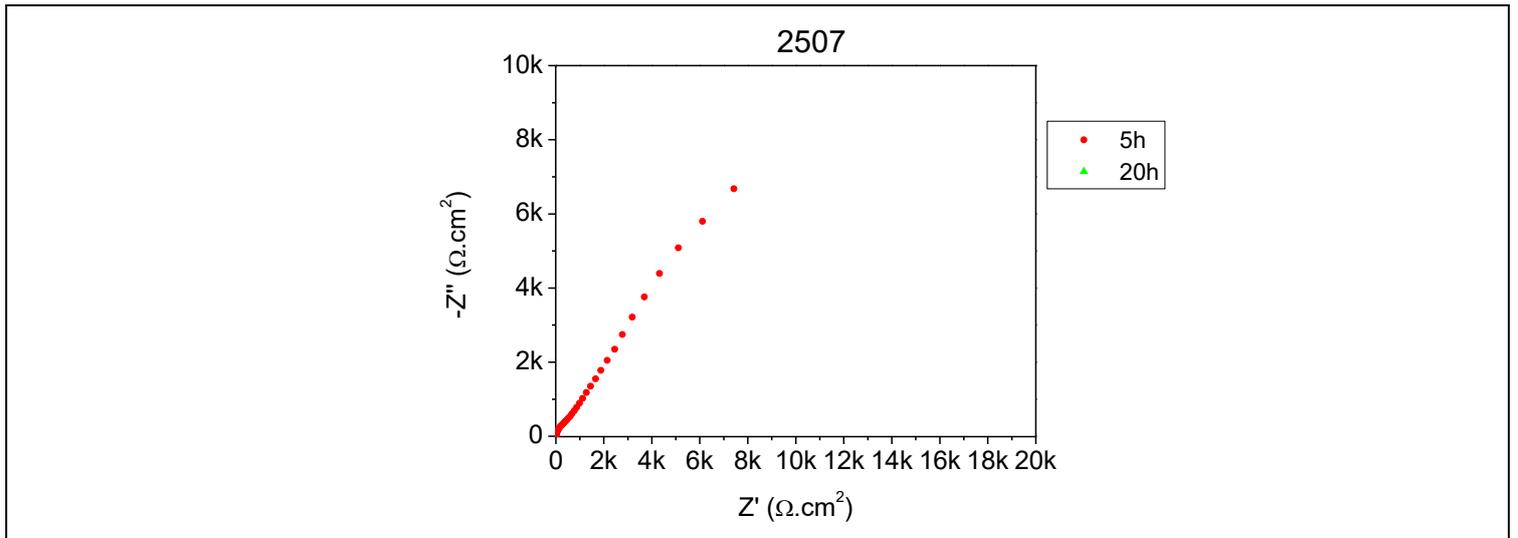




Material	R_p (Ω . cm ²)	σ (Ω . cm ²)	cv
304	3.53E+03	2.69E+03	76.15
316L	1.09E+04	1.24E+04	113.82
904L	1.62E+06	1.39E+06	85.57
2205	2.86E+04	1.44E+04	50.26
2507	5.90E+04	4.73E+04	80.02

- **Condição #9: Água do mar sintética; [Cl⁻]= 180.000 ppm; temperatura=70 oC; sem CO2**





Material	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	cv
304	3.53E+03	2.69E+03	76.15
316L	1.09E+04	1.24E+04	113.82
904L	1.62E+06	1.39E+06	85.57
2205	2.86E+04	1.44E+04	50.26
2507	5.90E+04	4.73E+04	80.02

4.3 Comportamento dos parâmetros com a variação das condições do meio

4.3.1 Variação do teor de cloreto e presença de CO₂

Na Figura ?? pode-se observar o efeito do aumento do teor de cloreto na solução e da presença de CO₂ nos parâmetros $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ e $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$, obtidos nas curvas de polarização anódica.

O aço inoxidável austenítico 304 na solução com CO₂ exibe um decaimento do $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ e $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ com o aumento do teor de cloreto. Já na ausência de CO₂, esta variação é menor tanto para o $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ quanto para o $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$.

A presença de CO₂ causa uma pequena queda no valor de $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ na solução de 19.840 ppm Cl⁻ do aço 304. Para um teor de Cl⁻ maior (80.000 ppm), esta queda é mais pronunciada, na ordem de aproximadamente 100 mV. Na concentração de 180.000 ppm Cl⁻, a queda do valor de $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ com a presença de CO₂ chega a mais de 200 mV. O parâmetro $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ apresenta o mesmo comportamento com a introdução de CO₂ na solução, chegando a uma queda de mais de 300 mV na solução de 180.000 ppm Cl⁻.

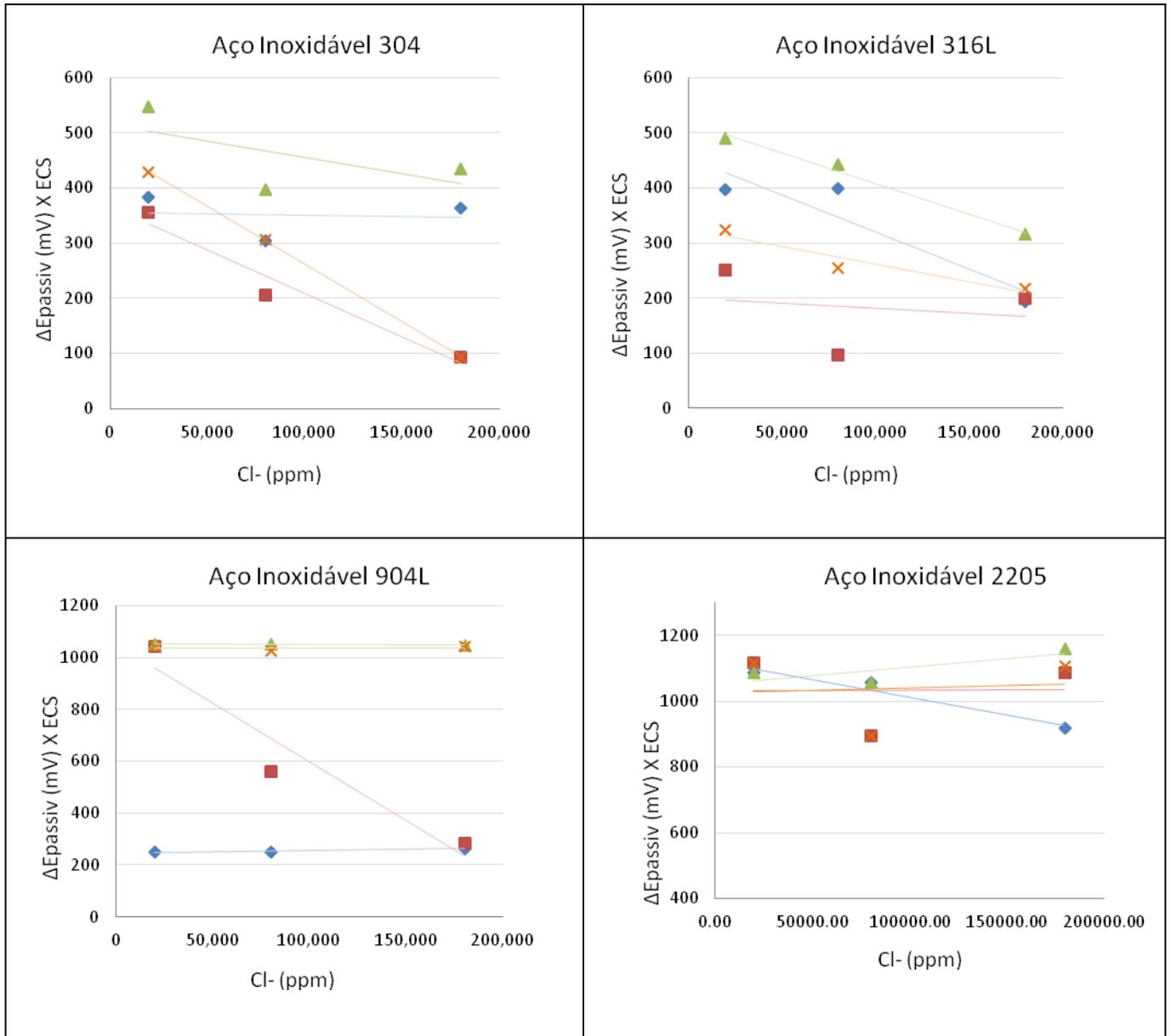
Em comparação ao aço 304, o aço austenítico 316L também apresenta uma queda em $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ e $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ com o aumento do teor de Cl⁻ tanto na presença quanto na ausência de CO₂. Entretanto é possível observar que na presença de CO₂ esta variação com aumento de Cl⁻ é menor que no 304.

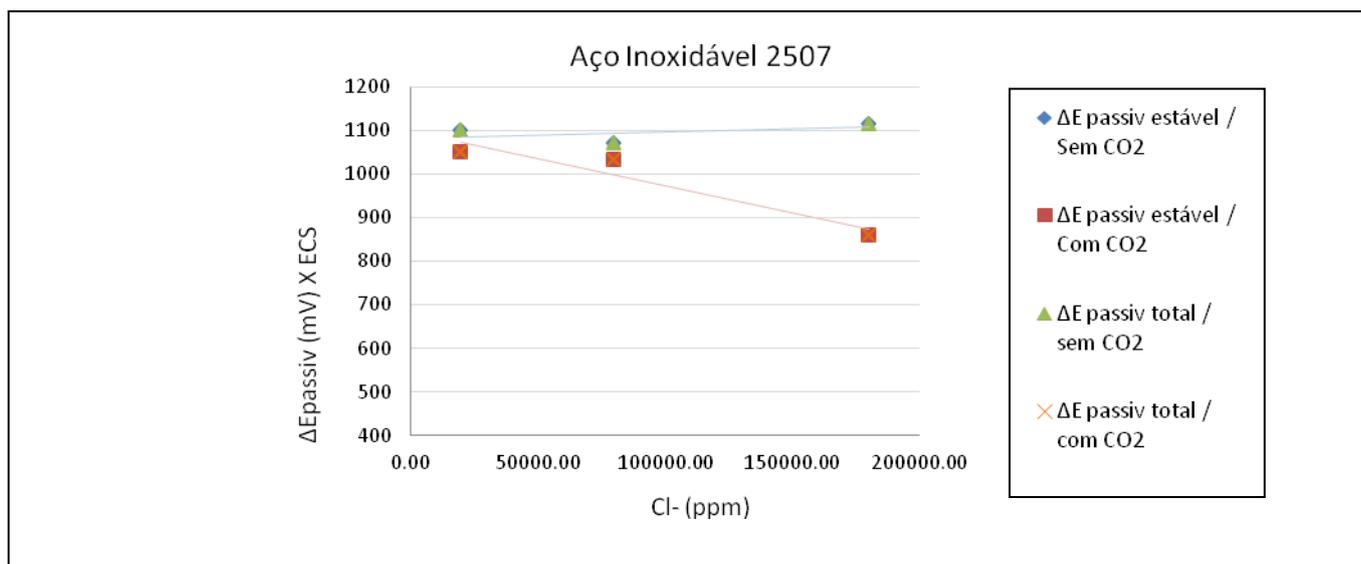
Observa-se que para o aço austenítico 904L o aumento da concentração de Cl⁻ só afeta consideravelmente os valores de $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ na solução com CO₂, causando um decaimento de $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ com o aumento de Cl⁻. Além disso, para este aço a presença de CO₂ só interfere nos valores de $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$, pois os valores de $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ com e sem CO₂ são muito próximos para as três concentrações de cloreto.

O aço duplex 2205 com exceção da condição #6, não apresentou pite metaestável. Assim, $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ e $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ são equivalentes para todas as condições, com exceção quando o teor de cloreto é de 200.000 ppm e não há presença de CO_2 . Também é possível observar na Figura ?? que não há uma variação tão pronunciada de $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ quanto as obtidas nos aços austeníticos 304 e 316L.

No caso do super duplex 2507, não há variação entre $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ e $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$, assim sendo $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}} = \Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$, pois não foi observado pite metaestável. Sem CO_2 $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$ não apresenta muita variação com o aumento de Cl^- . Já na solução saturada com CO_2 , observa-se uma queda significativa do $\Delta E_{\text{PASSIV ESTAV}}$ com o aumento do teor de Cl^- , chegando a um decréscimo de 200 mV na solução de 180.000 ppm Cl^- . Além disso, a presença de CO_2 causa uma queda de $\Delta E_{\text{PASSIV TOTAL}}$, e esta queda é mais acentuada na solução de 180.000 ppm Cl^- .

De forma geral, o efeito sinérgico do íon Cl^- e do CO_2 , na faixa de passivação, foi maior nos aços austeníticos 304 e 316L.

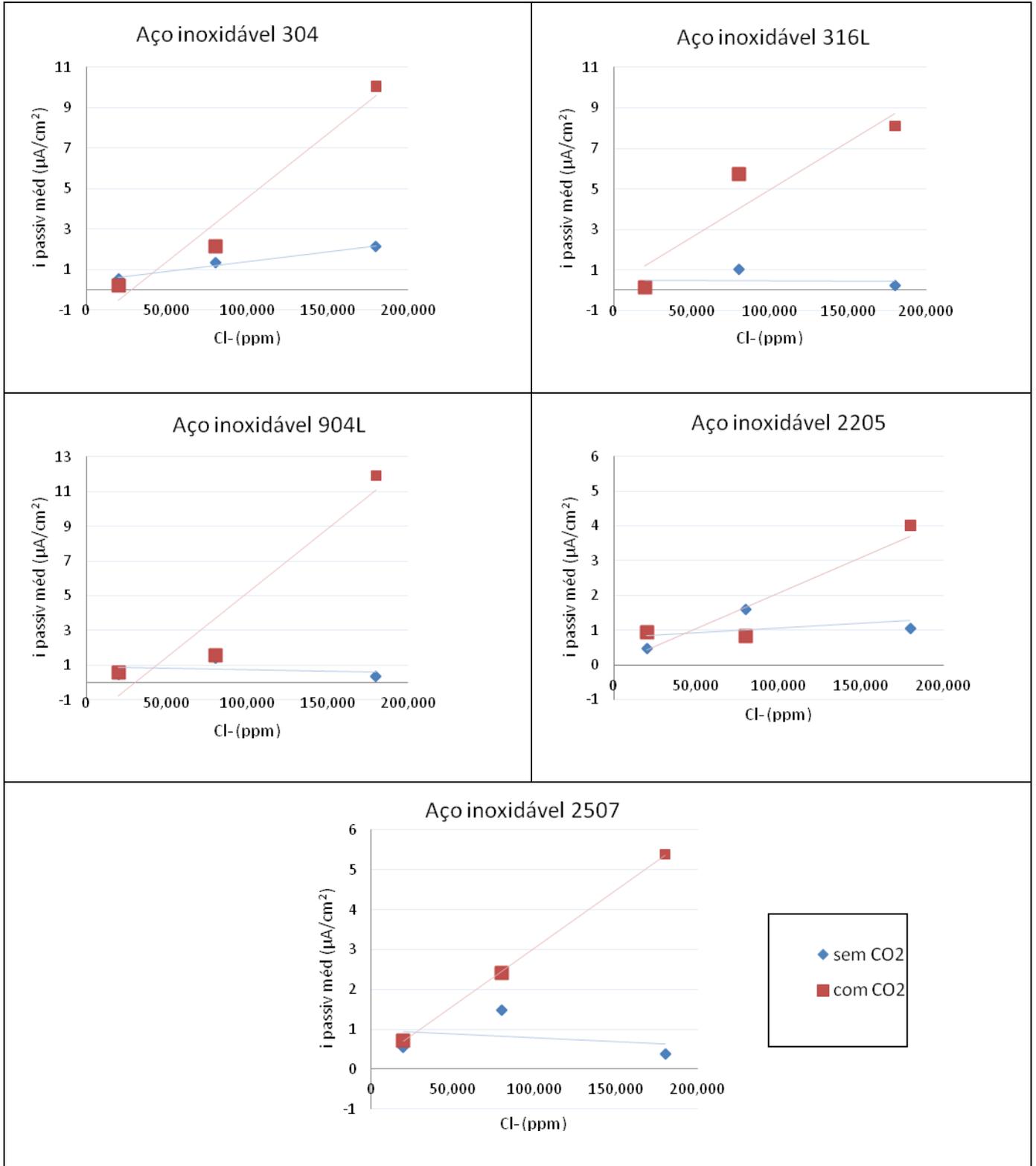




Ao observar-se a variação do valor de $i_{\text{PASSIV M\u00c9D}}$ com o aumento do teor de cloreto na Figura ??, observa-se que todos os materiais apresentam um comportamento similar, onde a presença de CO_2 aumenta a densidade de corrente de passivação e esse aumento é maior quando a concentração de Cl^- é aumentada.

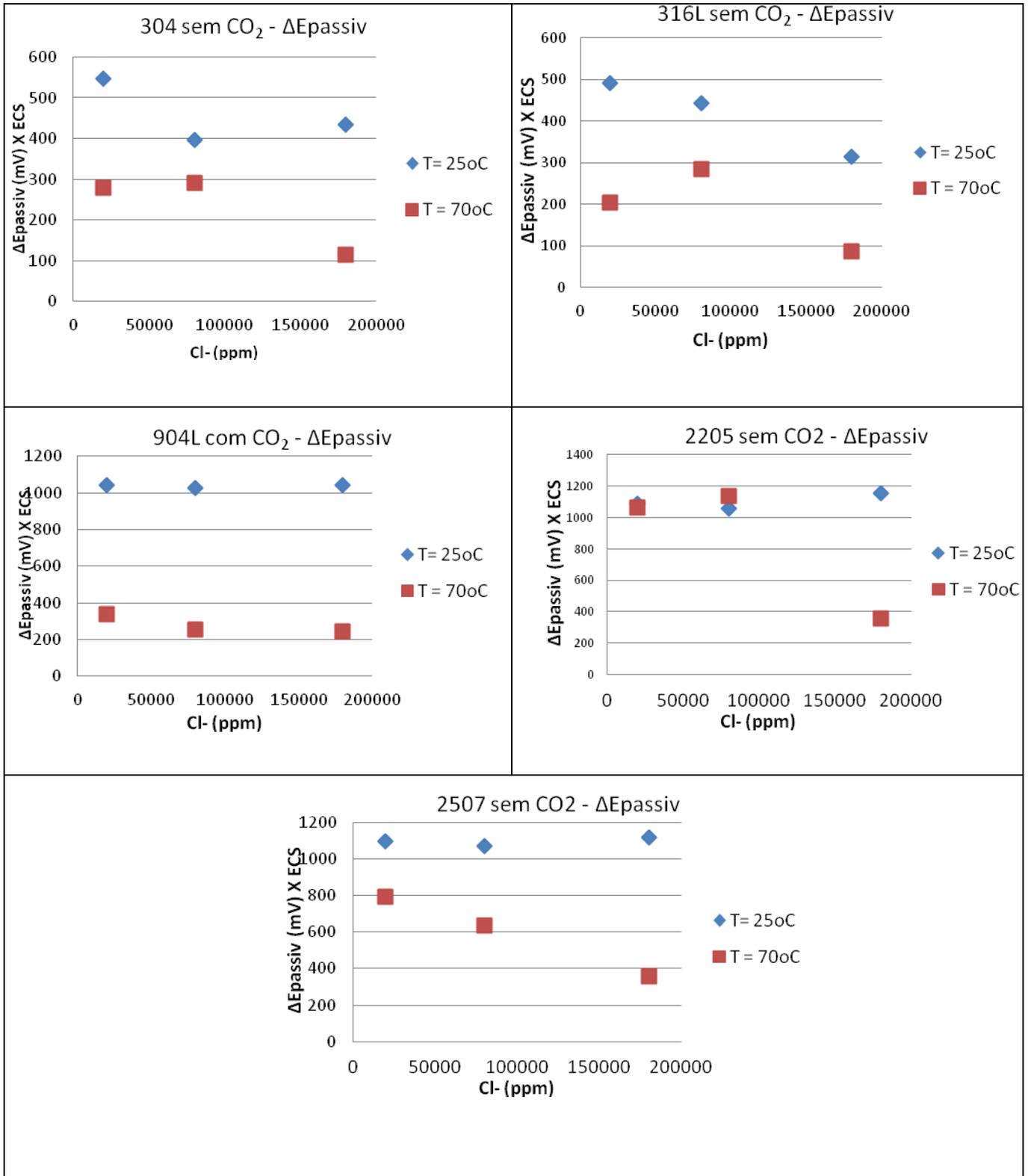
Nas soluções sem CO_2 , o $i_{\text{PASSIV M\u00c9D}}$ não apresenta aumentos significativos com o aumento do teor de Cl^- . Em contra partida, nas soluções com CO_2 e pH menor é observado um aumento significativo do valor de $i_{\text{PASSIV M\u00c9D}}$ com o aumento de Cl^- . Da mesma forma, nos resultados obtidos por DING et al foi observado que o valor de i_{PASSIV} aumentou com o decréscimo do pH. Dessa forma, pode ser entendido que o efeito do CO_2 nos aços inoxidáveis pode ser entendido como resultado da acidificação do meio.

No caso do parâmetro $i_{\text{PASSIV M\u00c9D}}$, pode-se observar que sem a presença de CO_2 , o aumento de Cl^- causa pouca variação nos valores de $i_{\text{PASSIV M\u00c9D}}$. Ao passo que, o efeito do CO_2 neste parâmetro é maior, quando é observado um aumento de $i_{\text{PASSIV M\u00c9D}}$ com a presença de CO_2 . Além disso, foi observado um efeito sinérgico do íon Cl^- e a presença de CO_2 , onde o aumento do teor de cloreto leva a um maior aumento de $i_{\text{PASSIV M\u00c9D}}$ com a presença de CO_2 .



4.3.2 **Variação de temperatura**

Na Figura ?? está resumido o efeito do aumento da temperatura de 25°C para 70°C. Com exceção do aço duplex 2205, todos os aços sofrem um decaimento da faixa de passivação total com o aumento da temperatura. Para o aço duplex 2205, o efeito da temperatura foi maior na condição de maior teor de cloreto (200.000 ppm Cl⁻).



4.4 Correlação entre os parâmetros e o NERP

Foram calculados os coeficientes de correlação entre alguns parâmetros e o NERP (Número Equivalente de Resistência ao Pite). Na Tabela??, pode-se observar que o potencial de circuito aberto (PCA), em média, apresentou, segundo o critério de Dancey e Reidy (81), fraca correlação com o NERP.

Para os parâmetros E_{PITE} e $\Delta E_{passiv\ total}$ foram obtidos coeficientes de correlação a cima de 0,70 para oito condições de meio, dentre as nove condições avaliadas. Desta forma, pode-se dizer que $\Delta E_{passiv\ total}$ tem uma correlação forte com o NERP, assim como o E_{PITE} , entretanto o valor de E_{PITE} está embutido no valor de $\Delta E_{passiv\ total}$.

Condição	PCA X NERP	E_{pite} X NERP	$E_{pite\ metaestav}$ X NERP	$\Delta E_{passiv\ estav}$ X NERP	$\Delta E_{passiv\ total}$ X NERP
1	-0.50	0.89	0.64	0.65	0.90
2	0.19	0.94	0.71	0.70	0.93
3	0.61	0.92	0.74	0.68	0.89
4	0.13	0.89	0.89	0.88	0.87
5	0.33	0.90	0.87	0.84	0.87
6	0.33	0.92	0.48	0.73	0.82
7	0.13	0.77	0.64	0.59	0.71
8	0.21	0.56	0.58	0.57	0.54
9	0.00	0.54	-0.37	-0.35	0.53

Na Figura ??, pode se observar que a correlação entre a $\Delta E_{\text{passiv total}}$ e o NERP diminui com a presença de CO_2 , e diminui ainda mais com o aumento da temperatura. Estes dados mostram que, apesar de o NERP apresentar forte correlação com o parâmetro eletroquímico $\Delta E_{\text{passiv total}}$, essa correlação diminui quando o meio se torna mais agressivo.

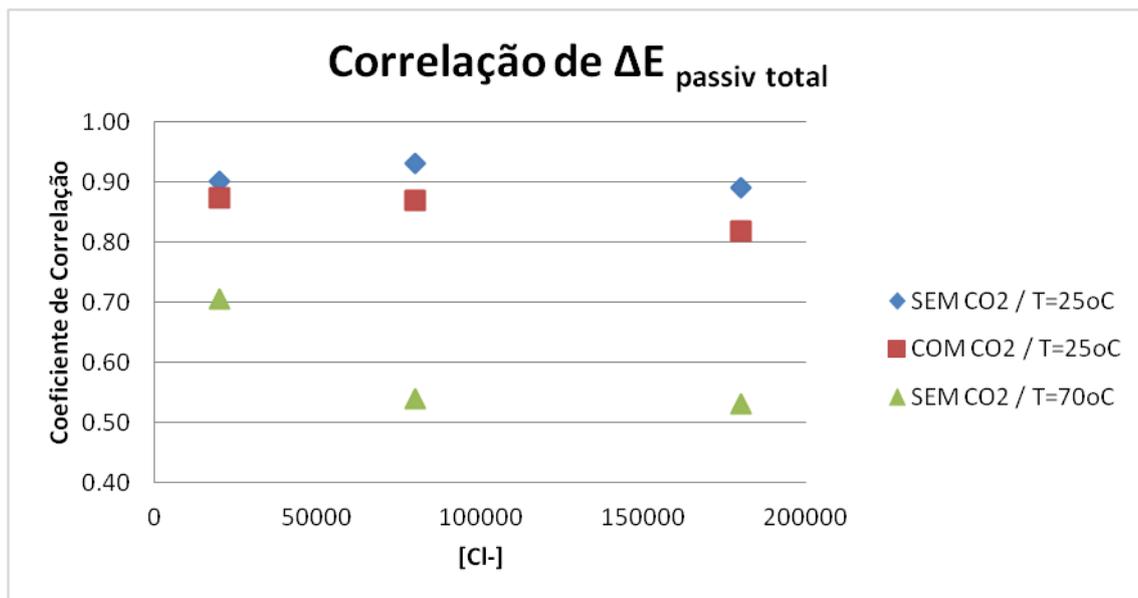


Figura 36

A Tabela ?? mostra que os parâmetros relacionados à densidade de corrente de passivação não apresentaram correlação com o NERP. Em algumas condições foi observada moderada correlação, em outras fraca correlação e em apenas três condições, o parâmetro $i_{\text{PASSIV } 50}$ apresentou forte correlação. Em outras condições foram encontrados valores negativos de correlação.

Tabela 54

Condição	$i_{\text{passiv max X NERP}}$	$i_{\text{passiv 50 X NERP}}$	$i_{\text{passiv min X NERP}}$	$i_{\text{passiv med X NERP}}$
1	-0.66	0.86	-0.67	0.29
2	0.07	0.88	-0.56	0.48
3	-0.61	-0.46	-0.53	-0.47
4	0.53	0.78	-0.29	0.75
5	-0.29	0.24	-0.41	-0.17
6	-0.05	0.08	-0.46	-0.24
7	0.63	-0.34	-0.69	0.01
8	0.26	-0.36	-0.39	-0.26
9	0.28	-0.58	-0.46	-0.43

Analizando a Tabela 53, observa-se que há três condições onde houve forte correlação entre R_p e NERP, uma condição com fraca correlação, e cinco condições onde foi encontrado um coeficiente de correlação moderada, onde uma delas, a condição #9 foi obtida uma correlação inversamente proporcional.

Tabela 55

Condição	$R_p \text{ X NERP}$
1	0.64
2	0.72
3	0.31
4	0.45
5	0.68
6	0.58
7	0.85
8	0.83
9	-0.58

4.5 Proposta de um novo parâmetro

A diminuição da correlação entre o NERP e o parâmetro faixa de passivação total com o aumento da agressividade do meio sugere que, além do NERP, devem ser considerados parâmetros eletroquímicos na classificação de aços inoxidáveis, quanto à resistência à corrosão.

Os parâmetros eletroquímicos levam em consideração a interação do material com o ambiente ao qual vai ser exposto, e como as variáveis do meio podem afetar a resistência à corrosão do aço. Ao contrário do NERP que só leva em consideração a composição da liga. Dessa forma, neste tópico do presente estudo é proposta uma complementação ao NERP, incluindo parâmetros eletroquímicos.

O presente trabalho mostrou que os parâmetros eletroquímicos mais adequados para compor a nova equação são a faixa de passivação e a faixa de passivação estável.

Os parâmetros relacionados à densidade de passivação ($i_{\text{PASSIV } 50}$, $i_{\text{PASSIV MED}}$, $i_{\text{PASSIV MÁX}}$ e $i_{\text{PASSIV MIN}}$), assim como o parâmetro R_p , obtido através da impedância eletroquímica, mostraram que não são indicados para serem usados como critério de classificação dos aços inoxidáveis.

Estes parâmetros são importantes na seleção destes aços para avaliar o efeito de determinadas variáveis do meio como temperatura e pH. Portanto, devem ser usados para avaliar o comportamento de determinado aço com a variação do meio, e não como critério de classificação para uma lista de aços.

Desta forma ficam estabelecidos dois novos parâmetros Resistência ao Pite (R_{PT}), que leva em consideração o NERP e Δ_{passiv} , e o R_{PT}^* , que também leva em conta a $\Delta_{\text{passiv estáv}}$. Ambos apresentados nas equações ?? e ??.

De forma a uniformizar a ordem de grandeza e evitar que o valor de NERP ficasse na mesma ordem de grandeza do desvio padrão do parâmetro ΔE_{passiv} , ΔE_{passiv} foi dividido por um fator 10, como é possível observar nas equações que seguem.

$$R_{PT} = A \cdot NERP + \frac{B}{10} \cdot \Delta E_{passiv}$$

$$R_{PT}^* = A \cdot NERP + \frac{B}{10} \cdot \Delta E_{passiv} + \frac{C}{10} \cdot \Delta E_{passiv\ estáv}$$

4.6 Seleção para cada condição

Segundo o critério de classificação da resistência à corrosão pelo NERP, a classificação seria como apresentada na Tabela ?? para todas as condições, pois o NERP não leva em consideração o meio, apenas a composição química do material. Então, teríamos sempre a mesma classificação dos cinco aços para todas as condições.

Na Tabela ?? também foi calculado uma escala de NERP onde o maior valor de NERP, dentre os aços avaliados, representa o maior valor da escala (100) e os outros valores são proporcionais à escala.

Tabela 56:

Classificação Resistência à corrosão			
Critério	NERP		
Classificação	Aço	Valor	Valor em escala de 100
1	2507	42.166	100
2	2205	35.543	84.3
3	904L	34.607	82.1
4	316L	24.682	58.5
5	304	18.1	42.9

Por outro lado, se forem usados os parâmetros eletroquímicos obtidos como critério de classificação, o ordenamento da resistência à corrosão não será igual para todas as condições. E, dessa forma, é levada em consideração as condições do meio como a composição e a temperatura.

Nas tabelas de ?? a ?? os materiais foram classificados segundo os parâmetros eletroquímicos ΔE_{passiv} e $\Delta E_{\text{passiv estável}}$. A partir dos valores de faixa de passivação, os aços inoxidáveis foram classificados de forma que, quanto maior a faixa de potencial em que o aço encontra-se passivado, naquele meio, maior a resistência à corrosão daquele aço em relação a outros.

Na Tabela ??, pode-se comparar a classificação dos aços de acordo com o NERP, alguns parâmetros eletroquímicos e os novos parâmetros R_{PT} e R_{PT}^* .

É possível observar que nas condições #1 e #2, com exceção do parâmetro $\Delta E_{\text{passiv estáv}}$, todos os outros parâmetros quando usados como critério de classificação, seguem a mesma classificação obtida com o NERP.

Já na condição #3, observa-se uma mudança de posição entre os aços 2205 e 2507 e os aços 304 e 316L, quando o critério de classificação é a faixa de passivação total. Na condição #4 também é observada essa mudança de posição. O parâmetro R_{PT} da forma como foi elaborado não foi sensível à troca de posição entre os aços 2205 e 2507 na condição #3.

Na condição #5, foi observada uma troca de posição entre os aços 2205 e 904L, quando o critério usado para classificação é o $\Delta E_{\text{passiv total}}$. Neste caso, o parâmetro R_{PT} seguiu a mesma classificação.

Nas condições que seguem também é observada a troca de posição, quando comparada à classificação pelo NERP, entre os aços 2205 e 2507 e os aços 304 e 316L, quando o critério de classificação é o $\Delta E_{\text{passiv total}}$ e $\Delta E_{\text{passiv estáv}}$. Em alguns casos os parâmetros R_{PT} e R_{PT}^* foram sensíveis a essas mudanças e acompanharam a classificação de acordo com os parâmetros eletroquímicos. Em outros casos, não houve essa sensibilidade e a classificação acompanhou a ordem do NERP.

Assim, é necessário, em trabalhos futuros, avaliar o peso de cada parâmetro nas equações de R_{PT} e R_{PT}^* (coeficientes A e B). Entretanto, observa-se que ao classificar os aços levando em consideração parâmetros eletroquímicos para algumas condições a lista classificatória não segue a classificação pelo NERP.

É importante salientar que a seleção de materiais para meios corrosivos não pode ser feita apenas sob esses critérios, que servem de apoio para a seleção.

Condição #1					
POSIÇÃO	1	2	3	4	5
NERP	2507	2205	904L	316L	304
	42.17	35.54	34.61	24.68	18.10
ΔE_{passiv} total	2507	2205	904L	304	316L
	1100.11	1085.05	1050.37	546.59	490.29
ΔE_{passiv} estável	2507	2205	304	316L	904L
	1100.12	1085.05	384.12	249.03	249.03
R_{PT}	2507	2205	904L	316L	304
	209.33	193.10	169.93	107.56	97.58
R_{PT}^*	2507	2205	904L	316L	304
	319.35	301.61	194.83	147.22	136.00

Condição #2					
POSIÇÃO	1	2	3	4	5
NERP	2507	2205	904L	316L	304
	42.17	35.54	34.61	24.68	18.10
$\Delta E_{\text{passiv total}}$	2507	2205	904L	316L	304
	1071.16	1055.44	1052.93	442.22	396.57
$\Delta E_{\text{passiv estável}}$	2507	2205	316L	304	904L
	1071.16	1055.44	398.48	304.52	248.62
R_{PT}	2507	2205	904L	316L	304
	207.12	189.83	187.37	102.76	82.58
R_{PT}^*	2507	2205	904L	316L	304
	314.23	295.38	212.23	142.60	113.03

Condição #3					
POSIÇÃO	1	2	3	4	5
NERP	2507	2205	904L	316L	304
	42.17	35.54	34.61	24.68	18.10
$\Delta E_{\text{passiv total}}$	2205	2507	904L	304	316L
	1157.75	1117.17	1046.72	434.15	315.59
$\Delta E_{\text{passiv estável}}$	2507	2205	304	904L	316L
	1117.17	916.85	364.42	264.54	193.22
R_{PT}	2205	2507	904L	304	316L
	211.72	200.7	186.74	90.09	86.34
R_{PT}^*	2507	2205	904L	304	316L
	323.43	291,75	213.20	122.78	109.42

Condição #4					
POSIÇÃO	1	2	3	4	5
NERP	2507	2205	904L	316L	304
	42.17	35.54	34.61	24.68	18.10
$\Delta E_{\text{passiv total}}$	2205	2507	904L	304	316L
	1115.79	1051.16	1041.81	429.23	324.20
$\Delta E_{\text{passiv estável}}$	2205	2507	904L	304	316L
	1115.79	1051.16	1041.81	356.72	251.22
R_{PT}	2507	2205	904L	304	316L
	205.12	195.87	186.25	85.85	90.95
R_{PT}^*	2507	2205	904L	304	316L
	310.23	307.45	290.44	121.52	116.08

Condição #5					
POSIÇÃO	1	2	3	4	5
NERP	2507	2205	904L	316L	304
	42.17	35.54	34.61	24.68	18.10
$\Delta E_{\text{passiv total}}$	2507	904L	2205	304	316L
	1035.07	1027.20	664.15	305.37	255.60
$\Delta E_{\text{passiv estável}}$	2507	2205	904L	304	316L
	1035.07	664.15	561.82	205.98	95.78
R_{PT}	2507	904L	2205	316L	304
	203,51	184.79	150.71	84.09	73.46
R_{PT}^*	2507	904L	2205	316L	304
	307.01	240	1424,80	488,69	240,24

Condição #6					
POSIÇÃO	1	2	3	4	5
NERP	2507	2205	904L	316L	304
	42.17	35.54	34.61	24.68	18.10
$\Delta E_{\text{passiv total}}$	2205	904L	2507	316L	304
	1105.28	1041.52	860.76	217.79	93.96
$\Delta E_{\text{passiv estável}}$	2205	2507	904L	316L	304
	1085.20	860.76	283.26	199.57	93.96
R_{PT}	2205	904L	2507	316L	304
	194.82	186.22	186.07	80.31	52.32
R_{PT}^*	2205	2507	904L	316L	304

	303.34	272.15	214.55	100.27	61.71
--	--------	--------	--------	--------	-------

Condição #7					
POSIÇÃO	1	2	3	4	5
NERP	2507	2205	904L	316L	304
	42.17	35.54	34.61	24.68	18.10
$\Delta E_{\text{passiv total}}$	2205	2507	904L	304	316L
	1064.66	793.44	397.43	280.30	205.28
$\Delta E_{\text{passiv estável}}$	2205	2507	304	904L	316L
	1064.66	713.43	226.95	209.68	200.13
R_{PT}	2205	2507	904L	316L	304
	190.75	179.34	121.81	79.06	70.96
R_{PT}^*	2205	2507	904L	304	316L
	2232,05	1628,73	707,12	559,56	476,74

Condição #8					
POSIÇÃO	1	2	3	4	5
NERP	2507	2205	904L	316L	304
	42.17	35.54	34.61	24.68	18.10
$\Delta E_{\text{passiv total}}$	2205	2507	904L	304	316L
	1135.35	636.46	378.24	289.98	284.87
$\Delta E_{\text{passiv estável}}$	2205	2507	904L	304	316L
	978.42	636.46	310.54	289.98	284.87
R_{PT}	2507	2205	904L	316L	304
	163.64	159.98	119.90	87.02	71.92
R_{PT}^*	2507	2205	904L	316L	304
	227.29	225.21	140.60	115.51	100.92

Condição #9					
POSIÇÃO	1	2	3	4	5
NERP	2507	2205	904L	316L	304
	42.17	35.54	34.61	24.68	18.10
$\Delta E_{\text{passiv total}}$	2205	2507	904L	304	316L
	489,12	359,98	338,00	115,81	87,64
$\Delta E_{\text{passiv estável}}$	2205	904L	2507	304	316L
	426,67	338,00	286,35	115,81	87,64
R_{PT}	2507	2205	904L	316L	304
	135.90	133.20	115.97	67.30	48.37
R_{PT}^*	2205	2507	904L	316L	304
	175.87	160.45	149.87	76.06	59.96

5 Conclusões

- Foi observado que o Número Equivalente de Resistência ao Pite (NERP), não pode ser usado como único critério de classificação de aços inoxidáveis quanto à resistência à corrosão por pite, pois não levam em consideração as variáveis do meio.
- Os parâmetros eletroquímicos densidade de faixa de passivação obtidos por média, mediana, valor máximo e valor mínimo não podem ser utilizados como critério de classificação de aços inoxidáveis. São importantes para a seleção de materiais resistentes à corrosão para avaliar a variação da resistência de um mesmo aço com a variação do meio.
- Da mesma forma, o parâmetro de Resistência à Polarização, obtido por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, não podem ser usados como critério de classificação de diferentes aços. Mas servem de apoio à seleção de aços ao se avaliar a variação do parâmetro com a mudança do meio, para um mesmo aço.
- Os parâmetros eletroquímicos Potencial de Pite e Faixa de passivação foram os que apresentaram correlação mais forte com o NERP.

6 Apêndice : Sistemas de Identificação de Aços Inoxidáveis

Há uma variedade de designações numéricas e sistemas de identificação dos aços inoxidáveis, isso pode ser explicado pelo fato de que essas ligas foram desenvolvidas por empresas por todo o mundo. (84)

O *American Iron and Steel Institute* (AISI) criou um sistema de três dígitos para os aços inoxidáveis. A série 300 pertence à família dos aços inoxidáveis ao cromo-níquel austeníticos, a série 400 cabe aos aços inoxidáveis ferríticos e aos martensíticos, já a série 500 agrupa os aços 4-6% cromo. (84)

Em seguida, a *Society of Automotive Engineers* (SAE) fez uma modificação na designação AISI para suas normas. O sistema da SAE contém cinco dígitos, à série 300 do AISI foram acrescentados os dígitos “30” e foram acrescentados os dígitos “51” a série AISI 400. Dessa forma, como exemplo, a liga AISI 304 de acordo com o sistema SAE é apresentada como SAE 30304. (84)

Há também um sistema de designação alemão desenvolvido pelo *Deutsches Institut für Normung* (DIN). Neste sistema, os aços inoxidáveis pertencem à série 1.4000-1.4999. Este instituto também criou nomes para as ligas que indicam a porcentagem aproximada dos elementos presentes. Como exemplo, a liga AISI 304, de acordo com a designação DIN tem como número 1.4301 e nome X5CrNi 18-10. Este sistema foi adotado pelas normas européias Euronorm EN e também é usado pelas normas ISO. (84)

Em 1970, a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), junto com outras instituições, desenvolveu um sistema unificado de classificação de metais. Os aços inoxidáveis começam com a letra “S” ou a letra “N”, no caso de um teor de ferro menor que 50%, seguida de cinco números. Neste sistema, a liga AISI 304 é identificada como UNS S30400. (84)

7 Bibliografia

1. **Jambo, Hermano Cezar Medaber e Fófano, Sócrates.** *Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle*. Rio de Janeiro-Brasil : Editora Ciência Moderna Ltda, 2009.
2. **Jones, Denny A.** *Principles and Prevention of Corrosion*. Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, 1996.
3. **ASHBY, Michael F.** *"Materials Selection in Mechanical Design"*. s.l. : Butterworth-Heinemann - Elsevier, 2011.
4. **ANEEL.** Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Brasília : Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008. 3a Edição. 263p.
5. **Almada, L. P. e Parente, V.** Panorama of Brazilian Law. *Oil & Gas Industry in Brazil: A Brief History and Legal Framework*. São Paulo : s.n., 2013. Vol. 1. 1.
6. **O'Rourke, Dara e Connolly, Sarah.** Just Oil? The Distribution of Environmental and Social Impacts of Oil Production and Consumption. Califórnia : Annual Reviews, 2003.
7. [Online] Instituto de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP), Janeiro de 2017. [Citado em: 9 de Maio de 2017.] <https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/dados-emprego-setor-petroleo-e-gas/>.
8. *Portal Brasil*. [Online] Governo Federal do Brasil, 17 de Junho de 2014. [Citado em: 9 de Maio de 2017.] <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2014/06/setor-de-petroleo-e-gas-chega-a-13-do-pib-brasileiro>.
9. **Colomer, Marcelo.** Impactos Macroeconômicos da Indústria de Petróleo. *Federação Única dos Petroleiros (FUP)*. [Online] [Citado em: 10 de Maio de 2017.] <http://www.fup.org.br/images/downloads/ufrj-impactosmacroeconomicosdaindustriadopetroleo-marcelo-colomer.pdf>.

10. **Tolmasquin, Maurício, Guerreiro, Amilcar e Gorini, Ricardo.** Matriz energética brasileira: uma prospectiva. *Scielo Brasil*. 2007.

11. **Gomes, Ana Paula Pereira.** GESTÃO AMBIENTAL DA ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO: MELHORES PRÁTICAS E EXPERIÊNCIAS INTERNACIONAIS. *Dissertação de Mestrado*. Rio de Janeiro : COPPE/UFRJ, 2014.

12. **Fantine, J e Alvim, C. F.** O Petróleo e Gás: O papel do Estado. *Economia e Energia Revista*. Rio de Janeiro : s.n., 2008. No 68: Ano XII.

13. **Francisco, Papa.** Laudato Si - Sobre o Cuidado da Casa Comum. *Carta Encíclica*. Vaticano : s.n., 2015.

14. **Thomas, J. E. (Organizador).** "*Fundamentos de Engenharia de Petróleo*". Rio de Janeiro - PETROBRAS : Interciência, 2004.

15. *Review of technologies for oil and gas produced water treatment.* **Ahmadun, Fakhru'l-Razi, et al.** 170, s.l. : Journal of Hazardous Materials, 2009. 530-551.

16. **Filho, Dermeval Inêz da Silva.** Processo da reinjeção da água produzida na recuperação secundária dos poços de petróleo de Catu/BA, para reduzir os riscos ambientais. s.l. : MONOGRAFIA DE ESPECIALIZAÇÃO, UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, 2013.

17. *Mathematical modeling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS).* **Amini, S., et al.** s.l. : Chemical Engineering Reserach and Design , 2012, Vol. 90.

18. **Sinmec,** **Equipe.**
http://www.cimm.com.br/portal/noticia/exibir_noticia/8075-pesquisadores-da-ufsc-criam-simuladores-para-petrobras. [Online]

19. **Gomes, Ana Paula Pereira.** GESTÃO AMBIENTAL DA ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO: MELHORES PRÁTICAS E

EXPERIÊNCIAS INTERNACIONAIS. *Dissertação de Mestrado*. COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil : s.n., Março de 2014.

20. **Fakhru' l-Razi, Ahmadun e et, al.** Reviw of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, pp. 530-551.

21. *Produced water treatment technologies*. **Ebenezer, T. Igunnu e Chen, George Z.** s.l. : Interbational /journal of Low-Carbon Technologies, 2012.

22. *Produced water: Overview of composition,fates and effects Cap. 1 In: Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies*. **Neff, J., Lee, K. e DeBlois, E. M.** s.l. : Springer Science, 2011.

23. *Environmental, health and safety guidelines for offshore oil and gas development*. **International Finance Corporation, World Bank Group**. 2007.

24. *Tratment and discharge of produced water offshore*. **Robbinson, D.** s.l. : Filtration + Separation, 2013.

25. **Ferreira, Victor Marchesini.** AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO MELHORADA DE PETRÓLEO PARA CAMPOS MARÍTIMOS NO BRASIL: O CASO DA BACIA DE CAMPOS. *Dissertação de Mestrado* . Rio de Janeiro : COPPE/UFRJ, 2016.

26. *Acute toxic effects of produced water in relation to chemical composition and dispersion*. **Stromgren, T., Sorstrom, S.E. e Schou, I.** Marine environmental Research : s.n., 1995.

27. **J., Veil, et al.** A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas and Coal Bed Methane.

28. **Fillo, J.P., Koraido, S. M. e Evans, J.M.** Sources, characteristics and managemente of produced waters from natural gas production and storage operations. *J.P. Ray, F.R. Engel hardt(Eds.), Produced Water: Technological/Enveironmental Issues and Solutions, Plenum Publishing Corp.* Nova York, 1993, pp. 151-162.

29. *A review of environmental impacts of salts from produced water on aquatic resourced.* **Farag, A. M. e Harper, D. D.** s.l. : International Journal of Coal Geology, 2014, Vol. 126.

30. *Environmental impacts of produced water and drilling wate discharge from the Norwegian offshore petroleum industry.* **Bakke, T., Klungsoyr, J. e Sanni, S.** s.l. : Marine environmental Research , 2013, Vol. 92.

31. **Kaur, Guneet, et al.** Control of sulfidogenic bacteria in produced water from the Kathloni oilfield in northeast India. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63. 2009, pp. 151-155.

32. **Turris, Antonio De, et al.** Effect os SRB, CO₂, Crude Oil and Chemical Treatment on the Corrosivity of Synthetic Produced Water. *NACE International Paper No. 2213.* Houston, Texas de 2013.

33. **CONAMA.** Resolução CONAMA No. 393 . *Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natura, e dá outras providências.* 2007.

34. *Flexible Treatment Program for Controlling H₂S in FPSO Produced Water Tanks.* **Burger, E. D., et al.** 2007, SPE International - SPE 106106.

35. *"Challenges and New Technologies for the Development of Pre-Salt Cluster, Santos Basin Brazil!* **BELTRÃO, R. L. C., et al.** 2009, Offshore Technology Conference. Paper OTC 19880. Texas, USA.

36. **Scoppio, Lucrezia e Nice, Perry Ian.** Material Selection for Turnaround Wells an Evaluation of The Impact Upin Downhole Materials When Mixing Produced Water ans Seawater. *NACE International Paper 08089.* Houston, Texas de 2008.

37. *Material Selection Assessment for Topside Process Equipment for Production Fluids with High CO₂ Content.* **Ramirez, F. A., et al.** Texas/USA : s.n., 2011. NACE International - Paper No. 11118.

38. **Silva, Victor Gomes.** AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750

SOLDADO PELO PROCESSO TIG ORBITAL EM MEIOS CONTENDO CL-
Niterói : s.n., 2012. Dissertação de mestrado / UFF.

39. **Schweitzer, Philip A.** *Corrosion Engineering Handbook*. New York/USA : Marcel Dekker, Inc., 1996.

40. **Panossian, Zehbour.** *Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. São Paulo : Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

41. *Electrochemical study of the corrosion of different alloys exposed to deaerated 80oC geothermal brines containing CO2.* **Mundhenk, N., et al.** 2014, Corrosion Science, pp. 180-188.

42. *Corrosion Threats for Oile and Gas Lines.* **Alpert, Merrick.** s.l. : Pipeline & Gas Journal, 2017.

43. *Corrosion Behavior of Deep Water Oil Production Tubing Material under Supercritical CO2 Environment: Part I. Effect of Pressure and Temperature.* **Choi, Yoon-Seok, et al.** s.l. : NACE, 2013. NACE 2380.

44. **Standard, International.** ISO 21457. *Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials selection and corrosion control for oil and gas production system.* s.l. : ISO, 2010.

45. *Material Selection for Brazilian Presalt Fields.* **Henriques, C.C.D., et al.** 2012, OTC 23320, p. Petrobras.

46. *Investigation of the failure in a pipe of produced water from an oil separator due to internal localized corrosion.* **Tavares, S. S. M., et al.** s.l. : Engineering Failure Analysis, 2016, Vol. 61.

47. *Corrosion Management of Lines with Comingled Produced Water and Seawater.* **Dash, L. Christopher, et al.** 2012, NACE International - C2012-0001112.

48. **Burger, E. D., et al.** *Flexible Treatment Program for Controllinh H2S in FPSO Produced Water Tanks*. Texas, EUA : Society of Petroleum Engineers - SPE 106106, 2007.

49. *Defining Acceptable Environmental Ranges and Welding Procedures for Corrosion Resistant Alloys*. **Crum, James R.** s.l. : NACE, 2009, Vol. 09381.

50. *Corrosion Resistant Alloys (CRA) in the oil and gas industry - selection guidelines update*. **Craig, Bruce D. e Smith, Liane.** s.l. : Nickel Institute Technical, 2011.

51. **Kwietniewski, Carlos Eduardo Fortis e Kiss, Francisco José.** *Metalografia e Tratamentos Térmicos de Aços e Ferros Fundidos*. Rio Grande do Sul : LAMEF - Laboratório de Metalurgia Física - UFRFS, 2010.

52. **Pereira, E. D.** *Avaliação da Resistência à Corrosão por Pites de Aços Inoxidáveis Austeníticos e Austeno-Ferríticos em Água do Mar Sintética com Diferentes Concentrações de Íons Cloreto, Presença de CO₂ e Temperaturas de 25 e 80 oC*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ : Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

53. **Rebak, R. B.** *Environmental Cracking of Corrosion Resistant Alloys in the Chemical Process Industry - a Review*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA : Paper NACE 07480 - NACE International, 2007.

54. *The Atlas Specialty Metals Technical Handbook of Stainless Steel*. Austrália : Atlas Specialty Metals Technical Services Department- Atlas Specialty Metals - www.atlasmetals.com.au, 2008.

55. **Chiaverini, Vicente.** *Aços e Ferros Fundidos*. São Paulo : ABM, 1988.

56. *From Bacon to Barriers: a review on the passivity of metals and alloys*. **Schmuki, Patrik.** Erlangen, Alemanha : Journal of Solid State Electrochemistry, 2002, Vol. 6.

57. **Gentil, Vicente.** *Corrosão*. Rio de Janeiro : LTC, 2007.

58. *Effect of Temperature an Cl⁻ Concentration on Pitting of 2205 Duplex Stainless Steel*. **Chaofang, Dong, et al.** 2011, Journal of Wuhan University of Technology , pp. 641-647.

59. *Electrochemical corrosion characteristics of type 316L stainless steel in hot concentrated seawater.* **Xin, S. S. e Li, M. C.** s.l. : Corrosion science, 2014, Vol. 81.
60. **Al-Malahy, Khalid S.E. e Hodgkiess, T.** Comparative studies of the seawater corrosion behaviour of a range of materials. *Desalination*. 2003.
61. *OCTG Materials & Corrosion in Oil & Gas Production.* **Sumitomo Metal Industries, Ltd.** Japão : Sunimoto Metal Industries, Ltd., 2008.
62. **Costa Rios, Emerson.** *Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo.* São Carlos, SP, Brasil : Tese de doutorado apresentada na Universidade Federal de São Carlos, 2011.
63. *Effect of Carbon Dioxide and Temperature on Passive Film Parameters of Superduplex Stainless Steel.* **Vieira da Costa, Emandro, et al.** 16(4), s.l. : Materials Research, 2013.
64. *Super duplex SAF 2507 as Alternative For Standard 316L in Hydraulic and Instrumentation Tubing On Topside.* **Tomaselli, Antônio Carlos, Valente, Andre e Camargo, Fausto C.** São Paulo/Brasil : OTC 22829, 2011.
65. **Papavinasam, Sankara.** *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry.* s.l. : Elsevier, 2013.
66. **Lyons, William C. e Plisga, Gary J.** *Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering.* s.l. : Gulf Professional Publishing, 2011.
67. *Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplêx e os inoxidáveis 304L/316L.* **Senatore, Marcelo, Finzetto, Leandro e Perea, Eduardo.** Ouro Preto/MG : Revista Escola de Minas60, 2007.
68. *Model to Study the Effect of Composition of Seawater on the Corrosion Rate of Mild Steel and Stainless Steel.* **Paul, Subir.** s.l. : Journal of Materials Engineering and Performance, 2010, Vol. 20 (3).
69. *Corrosion behaviour of 304 stainless steel in simulated oilfield produced water.* **Vogiatzis, C. A., Kountouras, D. T. e Skolianos, S. M.** s.l. : Corrosion Engineering, Science & Technology, 2016, Vol. 51. p.51-60.

70. *Brown McFarlane*. [Online] [Citado em: 01 de Junho de 2015.] <http://www.brownmac.com/products/stainless-steel-plate/Stainless-Steel-316-and-316l-portuguese.aspx>.

71. *Pitting Corrosion Behaviour of 316L Stainless Steels in Tropical Seawater*. **Zaragoza-Ayala, A.E., et al.** 1996, The NACE International Annual Conference and Exposition, Paper No. 504.

72. **Odwani, Ali Al, Al-Tabtabaei, Mohammed e Abdel-Nabi, Ahmed.** Performance of high chromium stainless steels and titanium alloys in Arabian Gulf seawater. *Desalination*. 120, 1998.

73. *Temperature dependence of pitting potentials for austenitic stainless steels above their critical pitting temperature*. **Laycock, N. K. e Newman, R. C.** s.l. : Corrosion Science, 1998, Vol. 40. 6 pp. 887-902.

74. *Off shore application of 2205 duplex stainless steel; Corrosion behaviour*. **Elshawesh, F., Elhoud, A. e Abuargoub, A.** 2005, OMC 2005.

75. *Stress corrosion cracking of 2205 duplex stainless steel in H₂S-CO₂ environment*. **Liu, Z. Y., et al.** 2009, Journal of Materials Science, pp. 4228-4234.

76. *The Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steel in H₂S/CO₂/Cl⁻ Environments*. **Van Gelder, K., et al.** 1987, Corrosion Science, pp. 1271-1279.

77. **Margarit, Isabel Cristina Pereira.** Aplicação da Técnica de Impedância Eletroquímica no Estudo de Tintas sob a Forma de Filmes Livres e Aplicadas sobre Aço Carbono. Rio de Janeiro : Tese de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ, 1987.

78. *Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado*. **Ribeiro, D. V., Souza, C. A. C. e Abrantes, J. C. C.** 4, s.l. : Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, 2015, Vol. 8.

79. **Macdonald, Digby D.** Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 51, 2006.

80. **Correa, Sonia Maria Barros Barbosa.** *Probabilidade e Estatística*. Minas Gerais : PUC Minas, 2003.
81. *Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson.* **Filho, Dalson Britto Figueiredo e Júnior, José Alexandre da Silva.** s.l. : Revista Política Hoje, 2009, Vol. 18.
82. **LIRA, SACHIKO ARAKI.** ANÁLISE DE CORRELAÇÃO: ABORDAGEM TEÓRICA E DE CONSTRUÇÃO DOS COEFICIENTES COM APLICAÇÕES. *Dissertação apresentada ao Curso de PósGraduação em Métodos Numéricos em Engenharia dos Setores de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.* Curitiba : s.n., 2004.
83. **Ahmad, S. e Malik, A. U.** Corrosion behaviou of some stainless steels in chlorinated Gulf seawater. *Journal of Applied Electrochemistry.* 2001, 31.
84. *The Naming and Numbering of Stainless Steels.* **Cobb, Harold M.** Kennett Square, Pensilvânia, Estados Unidos : s.n., 2007. Advanced Materials & Processes.
85. *Corrosion Behaviou of the Stressed Sensitized Austenitic Stainless Steels of Hight Nitrogen Content in Seawater.* **Almubarak, A., Abuhaimed, W. e Almazrouee, A.** 2013, International Journal of Electrochemistry.
86. **Jones, Richard e Randle, Valerie.** Sensitisation behaviour of grain boundary engineered austenitic steel. *Materials Science and Engineering A.* 2010, pp. 4275-4280.
87. **VallourecGroup.** V & M 13% Cr & Super 13% Cr Steel Grades fo Sweet CO2 corrosion Service. s.l. : Vallourec \$ Mannesmann Tubes.
88. *The Corrosion of Super Duplex Stainless Steel in Different Types of Seawater.* **Francis, R, Byrne, G e Warburton, G.** 2011, NACE International - Paper No. 11351.
89. **Ladino, Duberney Hincapie.** *Resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos API 5L X65.* São Paulo : Tese de Mestrado- Universidade de São Paulo, 2012.

90. *INFLUENCE OF H₂S AND CO₂ CORROSION SCALES ON HYDROGEN PERMEATION IN X65 STEEL*. **Yang, J., et al.** 2008, NACE International, Corrosion 2008, Conference & Expo, p. Paper No. 08412.

91. *Electrochemical Behavior of Passive Film Formed on Ni-Cr-Mo alloy 625 in Neutral Sodium Chloride Solution*. **Attarzadeh, N., Abedi, S. Sh. e Neshaty, J.** 2012, NACE International - Corrosion 2012 Conference & Expo, pp. C2012-0001319.

92. *Role of Metastable Pitting in Crevices on Crevice Corrosion Stabilization in Alloys 625 and 22*. **Kehler, B. A. e Scully, J. R.**

93. *Crevice Corrosion of Alloy 625 in Natural Seawater*. **Martin, F. J., et al.** 2013, Corrosion; Nace International, pp. 498-504.

94. *Crevice Corrosion of Alloy 625 in Chlorinated ASTM Artificial Ocean Water*. **Lillard, R. S., Jurinski, M. P. e Scully, J. R.** 1994, Corrosion - Vol. 50, No. 4; NACE International, pp. 251-265.

95. *Alloys & Stainless Steels Provide Resistance to Corrosion by Halides, Brines & Salts*. **Shoemaker, Lewis E., Crum, James R. e Kiser, Samuel D.** 2015, NACE International - Corrosion 2015 Conference & Expo, p. Paper No. 5631.

96. *MATERIALS DESIGN STRATEGY: EFFECTS OF H₂S/CO₂ CORROSION ON MATERIALS SELECTION*. **Kermani, Bijan, Martin, John e Esaklul, Khlefa.**

97. *A comparative H₂S corrosion study of 304L and 316L stainless steels in acidic media*. **Davoodi, A., et al.** 2011, Corrosion Science, pp. 399-408.

98. *THE INFLUENCE OF ENVIRONMENTAL FACTORS ON THE CREVICE CORROSION OF ALLOY 625 IN NATURAL SEAWATER*. **Martin, F. J., et al.** 2012, NACE International - Corrosion 2012 - Paper No. 02213.

99. *Corrosion behavior of some highly alloyed stainless steels in seawater*. **Malik, Anees U., Siddiqi, N. A. e Andijani, Ismail N.** 1997, Desalination, Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 189-197.

100. *Influence of Brine with Different Supersaturation Ratio on Corrosion Processes for Pipeline Material Carbon Steel X65, Scale Deposition and Performance of Combined Inhibitor.* **Ciolkowski, M., et al.** 2012, SPE 155530.

101. **Smith, Willian F. e Hashemi, Javad.** *Fundamentos de Engenharia e Ciências dos Materiais.* s.l. : AMGH Editora Ltda, 2012. 5a Edição.

102. *Some Personal Adventures in Passivity—a Review of the Point Defect Model for Film Growth.* **Macdonald, Digby D.** s.l.: Russian Journal of Electrochemistry, 2011, Vol. 48.

104. **Santana Borges, Sarah Maria.** *Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a Utilização da Glicerina Bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado.* Salvador : Universidade Federal da Bahia, 2009.

105. *Development of mature oil fields — A review.* **Babadagli, Tayfun.** Edmonton, AB, Canada : Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, Vol. 57.

106. Lei 9.394. *Estabele as Diretrizes e Bases da Educação Nacional.* 1996.

107. **Bahadori, Alireza.** *Corrosion and Materials - A Guide for the Chemical and Petroleum Industries.* Austrália: School of Environment, Science and Engineering, Southern Cross University, 2014.