

PATRÍCIA RAQUEL SILVA

**ESTUDO LABORATORIAL DA ESTABILIDADE DE FILMES DE SULFETO DE
FERRO VISANDO AO MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2007

PATRÍCIA RAQUEL SILVA

**ESTUDO LABORATORIAL DA ESTABILIDADE DE FILMES DE SULFETO DE
FERRO VISANDO AO MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2007

PATRÍCIA RAQUEL SILVA

ESTUDO LABORATORIAL DA ESTABILIDADE DE FILMES DE SULFETO DE FERRO
VISANDO AO MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Departamento de Engenharia Química, UFPR

Profa. Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte

Departamento de Engenharia Mecânica, UFPR

Prof. Dr. Carlos Mario Garcia

Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, LACTEC

Profa. Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino

Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, PRH-24

Prof. Dr. César Vitório Franco

Departamento de Química, UFSC

Curitiba, 02 de maio de 2007

Ofereço as gotas de suor derramadas para a construção
desta singela obra àqueles que sempre as enxugaram
e a quem tanto amo: meus queridos paizinhos Gilson e Cleia,
meu estimado irmão e amigo Xandi, minha nova irmã Camila,
minha amada sobrinha Julia que tanta alegria traz a meu coração
e nosso Pai Querido que tudo nos dá sem nada pedir em troca !!!

AGRADECIMENTOS

Expresso aqui meus sinceros votos de gratidão a todos os que colaboraram para a execução deste trabalho, de modo especial:

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pelo sentimento de “paternidade” com que me acolheu durante todos esses anos de convívio; por me abrir as portas aos desafios e me fazer sempre acreditar que sou capaz.
- À Profa. Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte, pela constante amizade e valiosos conselhos profissionais e pessoais.
- À Profa. Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino, pela maravilhosa convivência e pelo enorme auxílio e orientações relativas a este trabalho de pesquisa, sobretudo com relação aos ensaios de impedância.
- Ao Prof. Dr. José Maurílio da Silva e à Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro, ao Prof. Ph.D. César Vítório Franco e ao Prof. Dr. Carlos Mario Garcia, pelas enriquecedoras observações e discussões por ocasião do exame de qualificação e da defesa desta tese.
- Ao Prof. Dr. Vsévolod Myrmirine, pelas constantes palavras de incentivo.
- A todos os integrantes do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA), dos quais jamais me esquecerei, pelos preciosos laços de amizade, por todo apoio recebido. Agradeço ainda ao doutorando Artem Pashchuk por sua participação e ajuda na montagem experimental.
- À doutoranda Valcineide Tanobe e ao Prof. Cláudio Gazda, pelo empréstimo de materiais; ao técnico João Jorge Klein por sua presteza na execução dos ensaios de XPS e ao funcionário Daniel Vitorino pela confecção de materiais necessários à pesquisa.
- Aos coordenadores do Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis (CERBIO) e da Divisão de Biocombustíveis (DBIO) do TECPAR, Bill Jorge Costa, José Carlos Laurindo e Elisa Maria Suchek, por sua compreensão e apoio, bem como a meus colegas de trabalho, especialmente à amiga Luciana Adad, pela força e incentivo constantes.
- À Universidade Federal do Paraná (UFPR) e ao Departamento de Tecnologia Química, pela infra-estrutura concedida para a realização da pesquisa.
- À Agência Nacional do Petróleo (ANP), pela concessão de bolsa de doutorado e taxa de bancada vinculada ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH – ANP/MME/MCT), apoio financeiro indispensável para a condução das pesquisas.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE) e ao Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural da UFPR (PRH-24), incluindo professores, alunos e colaboradores com os quais tive a oportunidade de conviver.
- À minha família, pelo amor incondicional, pela compreensão nos momentos de ausência e de cansaço, pelo auxílio constante, desde o início da pesquisa até a impressão deste volume.
- A todos aqueles que por ventura não tenham sido acima citados, mas que de alguma forma ajudaram a escrever estas linhas.
- E principalmente a Deus por mais esta oportunidade concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SIGLAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	2
1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	5
1.3. APRESENTAÇÃO DA TESE.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. CORROSÃO POR SULFETOS E DANOS POR HIDROGÊNIO	9
2.1.1. Influência do íon cianeto.....	12
2.1.2. Formas de controle da corrosão.....	15
2.2. MONITORAMENTO DA CORROSÃO	16
2.2.1. Potencial Eletroquímico.....	17
2.2.2. Resistência à Polarização Linear (RPL).....	18
2.2.3. Ruído Eletroquímico (RE).....	20
2.2.4. Sensores de Hidrogênio	23
2.2.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	27
2.3. TÉCNICA DE MONITORAMENTO PROPOSTA.....	37
2.4. SULFETOS DE FERRO	41
2.4.1. Natureza e propriedades dos filmes de sulfeto de ferro	41
2.4.2. Estabilidade dos sulfetos de ferro	42
2.4.3. Diagrama de Pourbaix.....	43
2.5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM MEIOS COM SULFETOS	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1. DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	55
3.2. SOLUÇÕES	58

3.3. EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS	59
3.3.1. Instrumentos eletroquímicos	59
3.3.2. Acessórios	63
3.4. MÉTODOS	64
3.4.1. Voltametria cíclica (VC)	64
3.4.2. Redução galvanostática	66
3.4.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	67
3.4.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	68
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA.....	71
4.1.1. Voltametria cíclica com eletrodo de platina	74
4.1.2. Redução galvanostática	76
4.1.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	78
4.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA – A TÉCNICA PROPOSTA	83
4.2.1. Sistema sem cianeto	85
4.2.2. Sistema com cianeto	91
4.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	96
4.3.1. Sistema sem cianeto	102
4.3.2. Sistema com cianeto	105
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	109
5.1. CONCLUSÕES	109
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de danos causados pela entrada de hidrogênio no aço:.....	3
Figura 2 – Porcentagem de concentração das espécies H_2S , HS^- e S^{2-}	10
Figura 3 – Representação esquemática dos possíveis caminhos do hidrogênio.....	11
Figura 4 – Curva relacionando a concentração de CN^- com a corrente de permeação de hidrogênio, obtida em célula Multiteste	14
Figura 5 – Curva de equilíbrio para o HCN em função do pH	15
Figura 6 – Sonda de paládio.....	26
Figura 7 – Exemplo de curva de resposta em corrente, referente a uma perturbação de potencial	29
Figura 8 – Circuito equivalente para uma célula eletroquímica simples.....	31
Figura 9 – Exemplo de diagrama de Nyquist - obtenção das resistências da solução (R_s) e de polarização (R_p)	32
Figura 10 – Dados de impedância (A) e admitância (B) para um sistema altamente capacitivo: aço carbono em solução contendo H_2S e inibidor	33
Figura 11 – Diagramas de Bode para um sistema eletroquímico simples	34
Figura 12 – Curvas de Nyquist para aço em meio de H_2S	36
Figura 13 - Voltametria cíclica do aço em solução Na_2S 0,05 M de $-1,4$ até $-0,4$ V ($ER = Ag/AgCl$ sat.), com posterior adição de 1000 ppm de CN^- , $VV = 10$ $mV.s^{-1}$, $T = 25^\circ C$, pressão atmosférica, $pH = 9$	39
Figura 14 - Comparação entre: (a) curva obtida na estação piloto sem cianeto (1 ciclo: linha vermelha), (b) curva de laboratório mostrada na Figura 13 sem cianeto (primeiros 5 ciclos e ciclo anterior à adição de cianeto: linhas pretas sólidas) e (c) curva de laboratório com cianeto (ciclo após a adição: linha preta tracejada).....	40
Figura 15 – Sumário das principais inter-relações entre sulfetos de ferro em soluções aquosas	42
Figura 16 – Diagrama de Pourbaix para o sistema $Fe - S - H_2O$	44
Figura 17 – Voltamograma cíclico registrado a 10 $mV.s^{-1}$	47
Figura 18 – Voltamograma cíclico registrado em uma solução $0,01$ M Na_2S entre $-1,25$ e $+0,20$ V; velocidade de varredura = 20 $mV.s^{-1}$	51

Figura 19 – Curva de polarização anódica com e sem KCN a pressões de H ₂ S de 0,1 atm e 0,9 atm (ou 1,0 atm) na solução de pH 8,7	53
Figura 20 – Esquema (A) e foto (B) da célula eletroquímica, com eletrodos de referência (ER), trabalho (ET), auxiliar (EA), de PH e borbulhador de N ₂	60
Figura 21 – Vista expandida do eletrodo de trabalho usado para as análises de XPS: (A) corpo e (B) ponteira em Teflon, (C) disco em aço carbono.....	62
Figura 22 – Sistema de lavagem e neutralização de gases ácidos.....	64
Figura 23 – Demonstração dos parâmetros analisados na técnica de voltametria cíclica: densidade de corrente de pico (<i>i</i> _{pico}), potencial de pico (<i>E</i> _{pico}) e densidade de carga de meio pico (<i>q</i> _{1/2 pico}).....	66
Figura 24 – Voltamograma típico obtido entre -1,75 V e -0,8 V (ER = Hg/Hg ₂ SO ₄ sat.), VV = 10 mV.s ⁻¹ , 5 ciclos, sistema aço carbono – Na ₂ S 0,05 M, pH = 9.....	71
Figura 25 – (A) Voltamograma obtido entre -1,75 V e 0,0 V (ER = Hg/Hg ₂ SO ₄ sat.), VV = 10 mV.s ⁻¹ , sistema platina – Na ₂ S 0,05 M, pH = 9; (B) comparação com a curva obtida até -0,8 V com eletrodo de trabalho de aço carbono, VV = 10 mV.s ⁻¹ , 2 ciclos.....	75
Figura 26 – Aparência dos filmes formados durante 5 minutos a -1,2 V (A) e -0,8 V (B)..	76
Figura 27 – Curvas de redução galvanostática dos filmes formados durante 5 minutos a diferentes potenciais anódicos: - 0,8, -0,9, -1,0, -1,1 e -1,2 V, corrente catódica = 0,05 mA	77
Figura 28 – Espectros exploratórios de XPS referentes às amostras 1 (A) e 2 (B), após limpeza de 15 minutos com argônio	79
Figura 29 - Espectros de XPS de S 2p referentes às amostras 1 (A) e 2 (B), após limpeza de 15 minutos com argônio	82
Figura 30 - Voltamograma obtido entre -1,75 V e -0,8 V (ER = Hg/Hg ₂ SO ₄ sat.), VV = 10 mV.s ⁻¹ , 50 ciclos, sistema aço carbono – Na ₂ S 0,05 M sem e com cianeto (adição no 36º ciclo), pH inicial = 9.....	83
Figura 31 - Voltamograma obtido entre -1,75 V e -0,9 V (ER = Hg/Hg ₂ SO ₄ sat.), VV = 10 mV.s ⁻¹ , 50 ciclos, sistema aço carbono – Na ₂ S 0,05 M sem e com cianeto (adição no 37º ciclo), pH inicial = 9.....	84
Figura 32 - Voltamograma obtido entre -1,75 V e -1,1 V (ER = Hg/Hg ₂ SO ₄ sat.), VV = 10 mV.s ⁻¹ , 40 ciclos, sistema aço carbono – Na ₂ S 0,05 M sem e com cianeto (adição no 31º ciclo), pH inicial = 9.....	84
Figura 33 - Voltamograma obtido entre -1,75 V e diferentes limites anódicos: -1,1; -0,9 e -0,8 V (ER = Hg/Hg ₂ SO ₄ sat.), VV = 10 mV.s ⁻¹ , 5º ciclo de cada curva, sistema aço	

carbono – Na ₂ S 0,05 M, antes da adição do cianeto, pH inicial = 9.....	86
Figura 34 – Evolução dos valores de potencial e densidade de corrente de pico (E_{pico} e i_{pico}) durante o processo de ciclagem relativos ao pico (2A) da Figura 30: (A) sistema sem cianeto, com identificação dos ciclos 5, 10, 20 e 30 e (B) com dados após adição do cianeto para comparação	88
Figura 35 – Comparação do quinto ciclo das curvas de voltametria obtidas em condições diferentes: solução nova e soluções usadas após 10 ciclos e 20 ciclos; sistema aço carbono – Na ₂ S 0,05 M	91
Figura 36 - Variação de densidade de carga de meio pico (A), densidade de corrente de pico (B) e potencial de pico (C), durante a estabilização (em preto) e após a adição de 1000 ppm de cianeto (em vermelho); valores relativos ao pico anódico (2A) da Figura 30.....	93
Figura 37 – Desvios absolutos* dos valores de densidade de carga de meio pico (A), densidade de corrente de pico (B) e potencial de pico (C), durante a estabilização e após a adição de 1000 ppm de cianeto; valores relativos à Figura 30	94
Figura 38 – Desvios relativos percentuais* dos valores de densidade de carga de meio pico, densidade de corrente e potencial de pico, durante a estabilização e após a adição de 1000 ppm de cianeto; valores relativos à Figura 30	95
Figura 39 - Voltamogramas obtidos entre -1,75 V e -0,8 V (ER = Hg/Hg ₂ SO ₄ sat.), VV = 10 mV.s ⁻¹ , sistema aço carbono – Na ₂ S 0,05 M, antes e após adição do cianeto, pH inicial = 9.....	97
Figura 40 – Gráficos de Nyquist Z (A) e admitância Y (B) para ciclos sucessivos antes e após adição de CN ⁻ , intervalo de freqüências = 10 kHz a 10 mHz; potencial aplicado = potencial de pico da voltametria*, amplitude do potencial AC = 5 mV, sistema aço carbono – Na ₂ S 0,05 M	98
Figura 41 – Diagramas de Bode para ciclos sucessivos antes e após adição de CN ⁻ , intervalo de freqüências = 10 kHz a 10 mHz; potencial aplicado = potencial de pico da voltametria, amplitude do potencial AC = 5 mV, sistema aço carbono – Na ₂ S 0,05 M	99
Figura 42 – Evolução com os ciclos dos parâmetros estimados pela EIE: (A) resistência da solução, (B) resistência de polarização e (C) capacitância – método de cálculo (a); e pela voltametria cíclica: (D) potencial de pico, (E) densidade de corrente de pico e (F) densidade de carga de meio pico. Pontos em preto: antes da adição de CN ⁻ , vermelho: após adição de CN ⁻	102
Figura 43 - Diagramas de Admitância (A) e de Bode (B) para ciclos sucessivos antes da adição de CN ⁻ (5, 10, 20 e 30 ciclos), intervalo de freqüências = 10 kHz a 10 mHz;	

potencial aplicado = potencial de pico da voltametria*, amplitude do potencial AC = 5 mV, sistema aço carbono – Na₂S 0,05 M 103

Figura 44 - Diagramas de Admitância (A) e de Bode (B) para as condições antes (5 e 30 ciclos) e após a adição de CN⁻, intervalo de frequências = 10 kHz a 10 mHz; potencial aplicado = potencial de pico da voltametria*, amplitude do potencial AC = 5 mV, sistema aço carbono – Na₂S 0,05 M..... 106

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Sulfetos de ferro e algumas de suas propriedades	41
Tabela II – Composição típica do aço AISI 1020.....	61
Tabela III – Avaliação semi-quantitativa dos elementos nas amostras analisadas por XPS80	
Tabela IV – Comparação dos parâmetros estimados pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e pela Voltametria Cíclica	101

LISTA DE SIGLAS

<i>ARN</i>	- Amperímetro de resistência nula
<i>DEP's</i>	- Densidades espectrais de potência
<i>EA</i>	- Eletrodo auxiliar
<i>ECS</i>	- Eletrodo de calomelano saturado
<i>EIE</i>	- Espectroscopia de impedância eletroquímica
<i>ENH</i>	- Eletrodo normal de hidrogênio
<i>ER</i>	- Eletrodo de referência
<i>ET</i>	- Eletrodo de trabalho
<i>FCC</i>	- <i>Fluid Catalytic Cracking</i>
<i>FFT</i>	- <i>Fast Fourier Transform</i>
<i>P.A.</i>	- Pureza analítica
<i>PMRS</i>	- <i>Potential-modulated Reflectance Spectroscopy</i>
<i>RE</i>	- Ruído eletroquímico
<i>RPL</i>	- Resistência à polarização linear
<i>UCCF</i>	- Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido
<i>XPS</i>	- <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$[]$	- Concentração molar de uma espécie química (ex: $[HS^-]$, $[OH^-]$, $[Na_2S]$)
ρ	- Densidade
θ	- Ângulo de fase
σ_e	- Desvio padrão das variações de potencial
σ_i	- Desvio padrão das variações de corrente
b	- Inclinação de Tafel
B	- Coeficiente de Stern-Geary
BE	- Energia de ligação
C	- Capacitância
C_{dl}	- Capacitância da dupla camada elétrica
$D.A.$	- Desvio absoluto
$D.R.$	- Desvio relativo
E	- Potencial
e^-	- Elétron
E_{pico}	- Potencial de pico
EW	- Peso equivalente
f	- Freqüência
ω	- Freqüência angular
F	- Faraday $\approx 96.500 \text{ C.mol}^{-1}$
$h\nu$	- Energia do fóton
I	- Densidade de corrente
i_{corr}	- Densidade de corrente de corrosão
i_{pico}	- Densidade de corrente de pico
I_{par}	- Corrente do par galvânico
KE	- Energia cinética de elétrons
$q_{1/2 \text{ pico}}$	- Densidade de carga de meio pico
q_{pass}^o	- Densidade de carga no processo de dissolução-passivação do substrato isento de revestimento, densidade de carga padrão
q_{pass}	- Densidade de carga no processo de dissolução-passivação do substrato revestido
R_{ct}	- Resistência de transferência de carga
R_n	- Resistência ao ruído
R_p	- Resistência de polarização

R_s	- Resistência da solução
TC	- Taxa de corrosão
VV	- Velocidade de varredura
Y	- Admitância
$ Z $	- Magnitude absoluta da impedância
Z	- Impedância
Z'	- Componente real da impedância
Z''	- Componente imaginário da impedância

RESUMO

As refinarias de petróleo no Brasil enfrentam atualmente um enorme desafio: adaptar suas unidades para o processamento de petróleos mais agressivos, contendo teores altíssimos de nitrogênio (como é o caso dos petróleos nacionais). A utilização destes óleos tem acarretado um aumento expressivo dos problemas de corrosão e danos por hidrogênio provocados por sulfetos e cianetos presentes nas correntes de processo, de modo especial, nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (UCCF's). Como a substituição por materiais mais resistentes constitui-se uma opção inviável, uma solução seria investir no desenvolvimento de métodos mais eficientes de monitoramento da corrosão, que indiquem a ocorrência de processos corrosivos em tempo real e permitam sua inibição imediata. Neste sentido, foi aqui proposto um método alternativo para monitoramento deste tipo de corrosão: a utilização da técnica eletroquímica de voltametria para avaliação da integridade do filme de sulfeto de ferro que se deposita na superfície do aço. A metodologia proposta foi investigada em uma célula eletroquímica convencional, utilizando soluções de sulfeto de sódio 0,05 M com pH corrigido para 9, sem e com adição de cianeto (1000 ppm), simulando as condições de estabilização e de destruição do filme de sulfeto de ferro. A resposta da técnica de voltametria foi avaliada comparativamente à de outro método atualmente disponível para monitoramento: a impedância eletroquímica. Concluiu-se que a técnica proposta é sensível ao processo de desestabilização do filme, podendo ser estudada e adaptada para futuro emprego em UCCF's, com o objetivo de aumentar a confiabilidade e a continuidade operacional.

Palavras-chave: monitoramento da corrosão, sulfeto de ferro, corrosão sob tensão por sulfetos, H₂S, cianeto

ABSTRACT

Nowadays Brazilian oil refineries face an important challenge: to adjust their units to the processing of more aggressive crudes, containing high levels of nitrogen, like those deriving from national production. The use of this kind of oil has caused an increase on corrosion and hydrogen damages related to the simultaneous presence of sulfides and cyanides on process streams, mainly in Fluid Catalytic Cracking Units (FCCUs). Considering that materials replacement would be economically impracticable, improvement of corrosion monitoring methods could be the solution for this problem. Techniques that indicate the occurrence of corrosive process at real time would allow its quick inhibition. Therefore, an alternative corrosion monitoring methodology has been proposed: the on-line evaluation of the iron sulfide film integrity by an electrochemical technique called voltammetry. This methodology has been investigated in a three-electrode electrochemical cell, by using a 0.05 M sodium sulfide solution, with pH adjusted to 9. Tests were accomplished without and with addition of cyanide (1000 ppm CN^-), in order to mimic the conditions of stabilization and destruction of the iron sulfide film. Voltammetry technique performance was evaluated comparatively to other available monitoring method: electrochemical impedance. The proposed methodology showed to be sensitive to the attack of cyanide to the film and could be studied for future application in FCCUs, aiming the enhancement of operational reliability and availability of industrial plants.

Keywords: corrosion monitoring, iron sulfide, sulfide stress cracking, H_2S , cyanide

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

1. INTRODUÇÃO

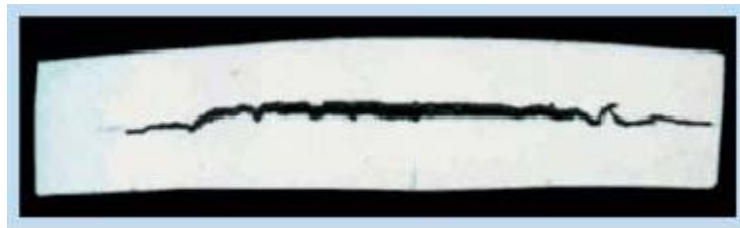
1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Atualmente as refinarias de petróleo no Brasil têm enfrentado um grande desafio: a crescente tendência de se processar petróleos mais agressivos, como os provenientes da produção nacional ou os petróleos disponíveis no mercado internacional a baixos preços. Por consequência, tem-se verificado um aumento significativo dos problemas de corrosão e danos por hidrogênio nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluid Catalytic Cracking – FCC*), mais especificamente na Seção de Recuperação de Gases (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; GARCIA *et al.*, 2001; GUEDES, 2003).

As principais espécies envolvidas no mecanismo corrosivo nestas áreas são sulfetos e cianetos presentes nas correntes de processo, cuja ação pode ocasionar diversos tipos de trincamentos nos materiais dos equipamentos (aços carbono, em sua maioria) - Figura 1 (EHMKE, 1981; STRONG *et al.*, 1991; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA *et al.*, 1999).



(A)



(B)



(C)

Figura 1 - Exemplos de danos causados pela entrada de hidrogênio no aço:
(A) Empolamento (*Hydrogen blistering*), (B) Trinca induzida por hidrogênio (*Hydrogen-induced cracking*), (C) Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões (*Stress-oriented hydrogen-induced cracking*)

(WOLF, 2001)

Petróleos mais pesados, como os do campo de Marlim (na bacia de Campos), normalmente contêm teores mais elevados de nitrogênio e, quando submetidos ao processo de craqueamento, geram maiores concentrações de CN^- , agente acelerador da corrosão. Assim sendo, as unidades de refino estão sendo submetidas a condições mais severas de corrosão do que aquelas para as quais foram projetadas (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; BAPTISTA *et al.*, 1999; GARCIA *et al.*, 2001).

Considerando que a substituição dos materiais de construção por outros mais resistentes constitui-se uma opção economicamente inviável, uma solução para o problema seria o desenvolvimento de métodos mais eficientes de monitoramento da corrosão, sobretudo no que diz respeito a tempo de resposta.

Algumas das técnicas mais estudadas atualmente para monitoramento da corrosão em unidades de FCC são: a espectroscopia de impedância eletroquímica, o ruído eletroquímico e a medida da permeação de hidrogênio (sensores de hidrogênio), sendo esta última a mais utilizada até o momento (JOIA *et al.*, 2000b).

O presente trabalho faz parte de um projeto de pesquisa destinado ao desenvolvimento de um método alternativo para monitoramento *on-line* da corrosão, que estaria baseado na avaliação da integridade do filme protetor de sulfeto por meio da técnica eletroquímica de voltametria. Experimentos conduzidos em laboratório indicaram a possibilidade de utilização da metodologia proposta (SILVA, 2002).

Uma das vantagens da aplicação deste método seria a possibilidade de acionar medidas de controle em tempo real, antes mesmo que houvesse geração e permeação significativas de hidrogênio no aço. O objetivo seria agir preventivamente, monitorando a causa do problema (isto é, a destruição do filme de sulfeto pelo cianeto) e não a consequência (permeação de hidrogênio), como fazem os sensores de hidrogênio. Com esta abordagem, poderia haver um aumento considerável na vida útil dos equipamentos monitorados.

Podem ser citados ainda outros impactos esperados com o projeto:

- Redução dos custos com perdas de equipamentos e de produtos, custos de manutenção e de reparos e perdas por lucro cessante.
- Auxílio na previsão de manutenção e na avaliação das melhores alternativas de controle da corrosão (inibidores, por exemplo).
- Aumento do potencial de processamento de petróleos mais agressivos, o que representaria uma grande vantagem para a economia do país. Atualmente, as refinarias compõem a carga misturando um pouco do petróleo mais agressivo ao petróleo mais nobre (importado a altos preços). Quanto melhor se conseguir monitorar e controlar a corrosão, maior poderá ser a fração de petróleo menos nobre na carga e, portanto, menor será a necessidade de importação de petróleos de melhor qualidade.
- Significativa diminuição do potencial de riscos às pessoas e ao meio ambiente, lembrando que os produtos processados por este tipo de indústria são, em sua maioria, inflamáveis e tóxicos.

(BOVANKOVICH, 1994; BROWN e ROTHWELL, 1993; BAPTISTA, 1994)

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo final deste trabalho é o desenvolvimento de um novo método de monitoramento *on-line* e em tempo real da corrosão, baseado na avaliação da integridade do filme de sulfeto de ferro por meio da técnica eletroquímica de voltametria cíclica.

Com a finalidade de estudar mais detalhadamente a técnica proposta, este trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- Comprovar a aplicabilidade do novo método, correlacionando o efeito observado na voltametria com o fenômeno que se deseja monitorar, ou seja, a destruição do filme de sulfeto de ferro pelo cianeto. Para isto foi feito um estudo comparativo com um dos

métodos atualmente disponíveis para monitoramento da corrosão em UCCF's. Neste caso foi selecionada a espectroscopia de impedância eletroquímica por fornecer informações mais completas sobre o sistema em estudo.

- Estudo para seleção futura dos parâmetros ótimos para aplicação da técnica, tais como: velocidade de varredura, faixa de potencial, variável a ser monitorada (densidade de corrente, potencial, densidade de carga ou outra).
- Maior investigação e compreensão das reações que ocorrem durante a voltametria.

1.3. APRESENTAÇÃO DA TESE

Deste ponto em diante a tese está estruturada da seguinte maneira:

Capítulo 2 – “Revisão Bibliográfica”

Fornece uma breve descrição dos mecanismos de corrosão e de danos por hidrogênio predominantes nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido de petróleo e descreve os principais métodos disponíveis para controle e monitoramento destes fenômenos. Em seguida, são discutidos tópicos como: o comportamento eletroquímico do aço ou ferro em soluções de sulfetos e os tipos possíveis de filmes de sulfeto formados em tais meios.

Capítulo 3 – “Materiais e Métodos”

Neste capítulo descreve-se a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como os reagentes, os materiais e os equipamentos empregados para a sua execução.

Capítulo 4 – “Resultados e Discussões”

Os resultados obtidos durante a pesquisa são apresentados e discutidos com base nas informações constantes nos capítulos anteriores.

Capítulo 5 – “Conclusões e Sugestões”

Por fim, são compiladas as principais conclusões resultantes do presente trabalho e apresentadas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CORROSÃO POR SULFETOS E DANOS POR HIDROGÊNIO

Severos processos de corrosão e danos relacionados ao hidrogênio ocorrem na seção de recuperação de gases das Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC). Basicamente tais fenômenos derivam da presença de H₂O (proveniente da condensação do vapor injetado no reator de craqueamento ou da separação da água de lavagem introduzida na planta), H₂S, NH₃ e CN⁻ (gerados a partir de compostos de enxofre e de nitrogênio existentes na carga processada) (EHMKE, 1981; STRONG *et al.*, 1991; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA *et al.*, 1999).

Em solução aquosa, a amônia e o sulfeto de hidrogênio reagem, formando bissulfeto de amônio (reação [1]) (MILLER *et al.*, 1994; BAPTISTA *et al.*, 1999):



O bissulfeto de amônio, bem como o próprio sulfeto de hidrogênio (H₂S), podem sofrer dissociação (reações [2] e [3]), gerando o íon bissulfeto (HS⁻), que é a espécie efetivamente corrosiva do sistema (BAPTISTA *et al.*, 1999).



As concentrações de NH₃ e H₂S controlam o pH da solução e a concentração de íon bissulfeto. Esta é maior em valores mais altos de pH, ou seja, com altas concentrações de amônia (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA *et al.*, 1999).

Esta tendência pode ser visualizada na Figura 2, que mostra a variação de concentração de H_2S e seus produtos de dissociação (HS^- e S^{2-}) em função do pH. Percebe-se que o íon HS^- predomina na faixa de pH comumente encontrada nas chamadas “águas ácidas” das UCCF’s, situada entre 8,0 e 9,5 (VIEIRA, 2002). Apesar de seu pH alcalino, estas correntes de processo são assim denominadas para indicar a presença de H_2S (da expressão em inglês, *sour water*).

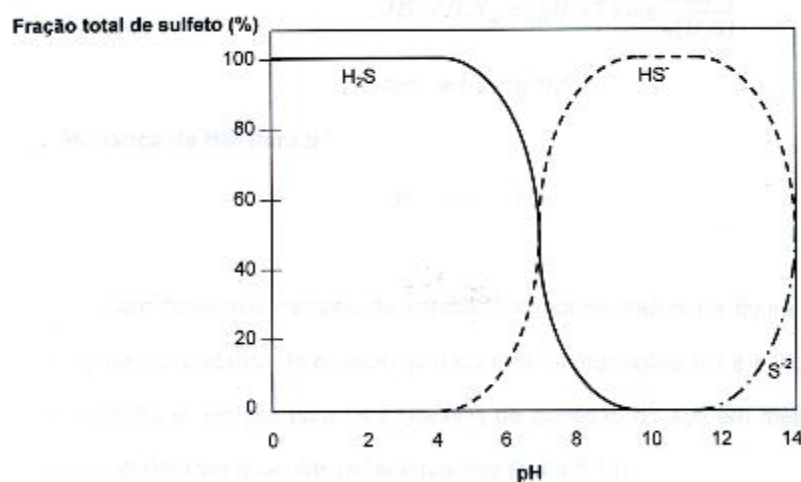
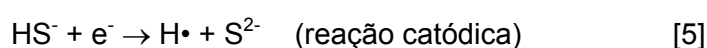


Figura 2 – Porcentagem de concentração das espécies H_2S , HS^- e S^{2-} em função do pH em meio aquoso (BOUCHER, 1969 In ZAMANZADEH, 1990)

Observação: outras substâncias presentes podem alterar os campos de estabilidade das espécies.

Uma vez formado o íon bissulfeto, o processo corrosivo então se processa conforme as reações de [4] a [6] (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA *et al.*, 1999):



Conforme esquematizado na Figura 3, o hidrogênio atômico ($H\bullet$) produzido na reação [5] pode: (a) combinar-se com outro para formar hidrogênio molecular na superfície interna do aço; (b) penetrar no aço e atravessá-lo completamente, formando o hidrogênio molecular na parede externa do vaso ou, numa situação mais crítica, (c) percorrer a estrutura do aço até se alojar em algum defeito da rede. E, neste caso, o hidrogênio retido pode provocar sérios danos como fragilização, trincas ou até mesmo empolamentos (como mostrado na Figura 1) (ELKIND, 1988; MILLER *et al.*, 1994).

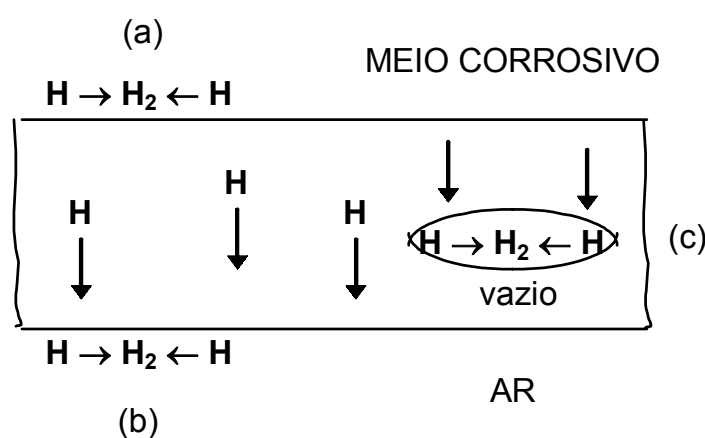
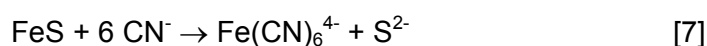


Figura 3 – Representação esquemática dos possíveis caminhos do hidrogênio (ELKIND, 1988)

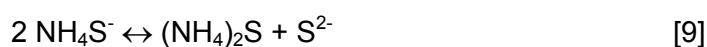
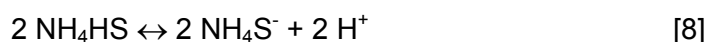
Também como produto da corrosão, deposita-se um filme de sulfeto de ferro (reação [6]), o qual atua como barreira física entre o aço e o meio, atenuando a corrosão e conseqüente geração de hidrogênio (MILLER *et al.*, 1994; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA *et al.*, 1999). Estes filmes variam muito em termos de composição, estequiometria e, portanto, poder de proteção, de acordo com as condições do meio em que são formados (pH, concentração de sulfetos, existência de cloretos, tempo de formação, fase – líquida ou gasosa - em que foram formados, dentre outros.), podendo haver interconversão entre os diferentes tipos de estruturas (SMITH e MILLER, 1975).

2.1.1. Influência do íon cianeto

A presença de certa quantidade de íons cianeto em solução impede a formação da camada protetora de sulfeto de ferro e provoca a desestabilização do filme já existente sobre a superfície do aço. A reação [7] refere-se à destruição do filme de sulfeto (SKEI *et al.*, 1953; MILLER *et al.*, 1994; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA *et al.*, 1999). Como o complexo de ferrocianeto formado ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) é solúvel, não mais fornece proteção ao aço e o deixa novamente susceptível ao processo de corrosão e geração de hidrogênio atômico.



Em ação conjunta com o bissulfeto de amônio, o íon CN^- pode induzir a geração de quantidades adicionais de $\text{H}\cdot$ pelo ataque direto ao aço conforme reações de [8] a [11] (BAPTISTA *et al.*, 1999):



Além de aumentar a geração de hidrogênio pelo restabelecimento da condição corrosiva do sistema, foi constatado também que o cianeto facilita a penetração do hidrogênio atômico no aço (YAMAKAWA e NISHIMURA, 1999; BECK *et al.*, 1965).

Outras espécies também apresentam este efeito, a saber: compostos que contêm fósforo, arsênio e enxofre, incluindo S^0 , H_2S , HS^- , S^{2-} , S_x^{2-} e até mesmo o próprio sulfeto de ferro (FeS) (ELKIND, 1988; BAPTISTA *et al.*, 1999a).

Segundo alguns autores, a quantidade admitida de cianeto em solução na água de lavagem varia entre 10 e 20 ppm, limite este que permitiria a formação da camada passivante de sulfeto de ferro sobre o aço e manteria intacto o filme preexistente (GUTZEIT, 1998; SCHUTT, 1993). Em seu trabalho, EDMONDSON *et al.* (1992 In PROENÇA, 1998) estudaram a influência da concentração destes íons na deterioração por hidrogênio numa solução constituída de 80000 ppm de NH_4OH , 300 ppm de Cl^- , saturada com H_2S , a temperatura e pressão ambientes e pH 8,9. Neste sistema foi observado que empoamentos visíveis ocorriam para teores acima de 200 ppm de CN^- . JOIA *et al.* (2000a) trabalharam com um sistema tampão 2 M NH_4OH (50% v) + 2 M $(NH_4)_2SO_4$ (50% v) + 100 ppm Cl^- , saturado com H_2S , e obtiveram uma curva (Figura 4), que correlaciona a concentração de cianeto com a corrente de permeação de hidrogênio medida em uma célula do tipo Multiteste (que será citada mais adiante). Em trabalhos anteriores, havia sido definida a corrente de permeação¹ de $1 \mu A.cm^{-1}$ como sendo o limite máximo a ser atingido sem que se verifiquem danos no aço carbono convencional, não resistente ao H_2S . Analisando a Figura 4, foi identificado então que o valor de 70 ppm de CN^- corresponde à concentração crítica para se atingir a corrente limite de $1 \mu A.cm^{-1}$ (JOIA *et al.*, 2000a).

¹ Os valores de corrente de permeação de hidrogênio são normalmente apresentados na forma parametrizada (por exemplo, em $\mu A.cm^{-1}$), que é obtida multiplicando o valor de densidade de corrente medido na célula pela espessura da amostra testada.

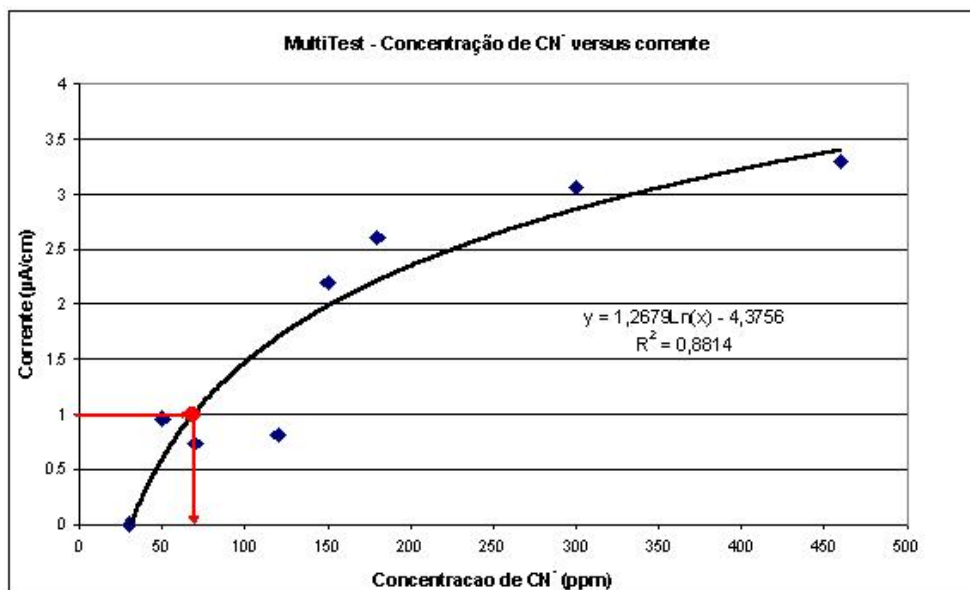


Figura 4 – Curva relacionando a concentração de CN⁻ com a corrente de permeação de hidrogênio, obtida em célula Multiteste (JOIA *et al.*, 2000a)

É importante ressaltar que, embora a presença de cianeto esteja ligada a um aumento na taxa de danos por hidrogênio, esta não é condição suficiente para que ocorra a permeação do hidrogênio, sendo imprescindível a presença de H₂S / HS⁻ (GARCIA *et al.*, 2001).

Assim como no caso das espécies de sulfeto, a quantidade de cianeto dissolvido é influenciada pelo valor de pH das correntes de processo. Conforme curva apresentada na Figura 5 percebe-se que somente acima de pH 9,25 predomina a espécie dissociada de cianeto (CN⁻).

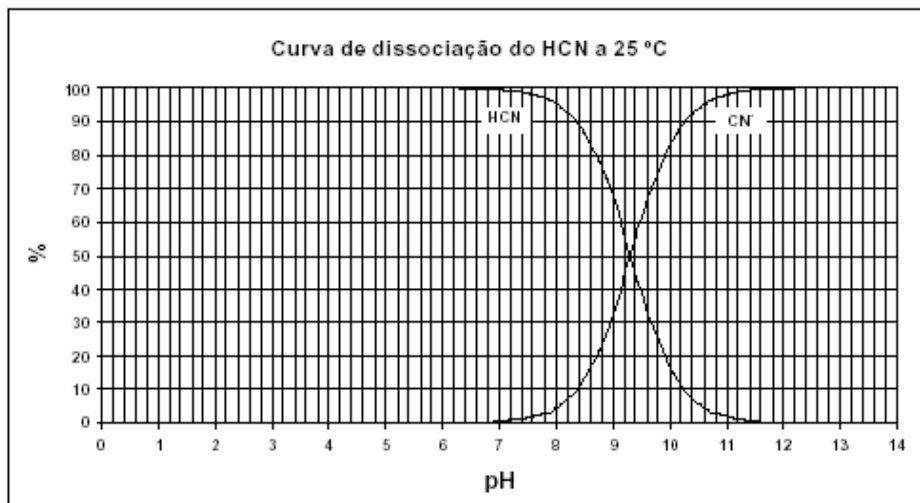


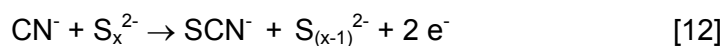
Figura 5 – Curva de equilíbrio para o HCN em função do pH (VIEIRA, 2002)

2.1.2. Formas de controle da corrosão

Para o controle do tipo de corrosão que foi anteriormente descrito, podem ser utilizadas as seguintes estratégias:

- o emprego de água de lavagem com o intuito de diluir os contaminantes, sobretudo o cianeto (GUTZEIT, 1968; SADEGHBEIGI, 2000);
- a injeção de inibidores filmicos, por exemplo diaminas, que adsorvem à superfície do aço e promovem o chamado controle por barreira (GUTZEIT, 1992; SCHUTT, 1993; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994);
- e a injeção de “seqüestradores” de CN^- , como os polissulfetos (S_x^{2-}), que convertem o cianeto em tiocianato (SCN^-), o qual é solúvel e não corrosivo – reação [12]. Este tipo de inibidor pode ser adicionado diretamente - na forma de polissulfeto de amônio, por exemplo (SKEI *et al.*, 1953; BONNER e BURNHAM, 1955) ou indiretamente - pela injeção de ar ou de peróxido de hidrogênio (EHMKE, 1981; BAPTISTA *et al.*, 1999a; BAPTISTA e CORRÊA, 1997). A utilização de H_2O_2 para geração *in-situ* de

polissulfetos tem sido amplamente adotada nas refinarias brasileiras, com base em estudos desenvolvidos por BAPTISTA *et al.* (1997 e 1999a).



2.2. MONITORAMENTO DA CORROSÃO

Pelo fato de as unidades de refino usualmente processarem diferentes classes de petróleo, a agressividade do sistema na planta de recuperação de gases pode mudar rapidamente, razão pela qual é fundamental ter informações *on-line* em tempo real sobre a cinética do processo de corrosão (GARCIA *et al.*, 2001). Quanto menor for o tempo de resposta da técnica empregada para acompanhar este processo, mais rapidamente podem ser acionadas as medidas de controle da corrosão, por exemplo, a injeção de inibidores adequados.

Atualmente as técnicas mais estudadas para monitoramento da corrosão e dos danos por hidrogênio nas unidades de FCC estão abaixo relacionadas e serão descritas a seguir.

- Potencial Eletroquímico;
- Resistência à Polarização Linear (RPL);
- Ruído Eletroquímico (RE);
- Permeação de Hidrogênio;
- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

2.2.1. Potencial Eletroquímico

Consiste na medida direta da diferença de potencial do eletrodo de trabalho, constituído do material a ser estudado, em relação a um eletrodo de referência estável. No caso da aplicação em campo, pode-se utilizar um eletrodo de referência virtual cujo material apresente potencial redox invariável no meio corrosivo. BAPTISTA (2002 In VIEIRA, 2002) atestou a possibilidade de utilizar aço inoxidável AISI 316 para esta finalidade, em testes com água ácida de uma UCCF. Quando o aço carbono se encontrava no estado passivo, eram registrados potenciais acima de -75 mV (para mais positivos), enquanto que potenciais abaixo de -220 mV eram medidos quando se tinha o aço no estado ativo, estando susceptível à geração e à permeação de hidrogênio (VIEIRA, 2002).

Esta relação estreita entre potencial de corrosão e permeação de hidrogênio foi observada por diversos outros autores (IWAWAKI e MATSUMOTO, 1996; YAMAKAWA e NISHIMURA, 1999; ABAYARATHNA e KANE, 1996). Quando se induzia a destruição do filme de sulfeto, notava-se o aumento da corrente de permeação de hidrogênio e correspondente deslocamento do potencial de corrosão para valores menos nobres (perda de passividade).

A análise do potencial eletroquímico é um método rápido, não perturbativo e extremamente simples tanto no que diz respeito à interpretação quanto à instrumentação. Entretanto, sendo uma propriedade puramente termodinâmica, a medida de potencial não fornece informações sobre a taxa real de corrosão e, portanto, deve ser usada em associação com outra técnica de monitoramento. Em estudo realizado por VIEIRA (2002) em solução tampão que simulava água ácida com pH igual a 7, constatou-se que a adição de excesso do inibidor (peróxido de hidrogênio) causou o aumento da taxa de corrosão e da permeação de hidrogênio, porém tal efeito não se refletiu no potencial de corrosão, o qual permaneceu praticamente inalterado.

2.2.2. Resistência à Polarização Linear (RPL)

Esta técnica consiste na aplicação de pequenas variações de potencial em torno do potencial de corrosão (até cerca de ± 20 mV) para determinar a chamada “resistência de polarização” (R_p) e então calcular a taxa de corrosão (TC) (ASTM G-96, 1996).

A resistência de polarização linear indica a resistência à oxidação apresentada por um material durante a aplicação de um potencial externo. Pode ser obtida, na prática, pela inclinação no ponto em que $i = 0$ na curva de polarização (potencial (E) *versus* densidade de corrente (i)), obtida a baixa velocidade de varredura (VV) – da ordem de 0,1 mV/s, conforme a equação [13] (ASTM G-59, 1997):

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, VV \rightarrow 0} \quad [13]$$

De posse do valor da resistência de polarização, a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) pode ser calculada pela expressão [14]:

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad [14]$$

sendo: B o coeficiente de Stern-Geary, expresso em V e calculado com base nas inclinações anódica e catódica de Tafel (b_a e b_c , respectivamente) a partir da relação [15]; R_p em $\Omega \cdot \text{cm}^2$, i_{corr} em $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (ASTM G-96, 1996; ASTM G-59, 1997).

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \quad [15]$$

A densidade de corrente de corrosão pode ser facilmente convertida para taxa de corrosão (TC) pela lei de Faraday, se forem conhecidos o peso equivalente (EW) e a densidade (ρ) do metal que está corroendo (equação [16]).

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad [16]$$

onde: TC será dada em mm por ano, o valor $3,27 \times 10^{-3}$ é um fator para conversão de unidades e o peso equivalente (EW) do elemento é seu peso molecular dividido pela valência da reação, que é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica (ASTM G-96, 1996; ASTM G-59, 1997).

As sondas de RPL podem ser de dois ou três eletrodos, sendo que, no primeiro caso, os dois eletrodos são feitos do material sob teste e, no segundo caso, o eletrodo de trabalho é do metal de teste e os outros dois podem ser ou não do mesmo material (ASTM G-96, 1996). Esta última configuração (três eletrodos) é adotada preferencialmente para meios mais resistivos, como forma de reduzir inconvenientes decorrentes da resistência da solução. Existem tipos retráteis de sondas de RPL, que permitem sua remoção para inspeção, limpeza ou troca, sem necessidade de parada operacional, o que é muito vantajoso (ASTM G-96, 1996).

Instrumentos comerciais para este tipo de medida podem registrar a corrosão diretamente em mm ou milésimos de polegada por ano. O sistema de controle necessário compreende fonte de corrente, amperímetro, voltímetro, painel de instrumentação, dentre outros (CHAWLA e GUPTA, 1997).

Em refinarias de petróleo, a RPL tem sido largamente empregada para monitoramento *on-line* em tempo real do processo corrosivo (ASTM G-59, 1997). Esta técnica consiste em uma forma simples e rápida de medir a taxa instantânea de corrosão e apresenta sensibilidade para detectar pequenas variações no meio corrosivo, como mudanças de pH e emprego de inibidores, por exemplo (BAPTISTA, 1994).

Por outro lado, diversas recomendações e restrições existem em relação ao emprego desta técnica. Uma de suas principais limitações é o fato de ter sido desenvolvida com base nos fundamentos de corrosão generalizada, prestando-se, portanto, para a avaliação deste tipo de corrosão, mas fornecendo pouca ou nenhuma informação sobre a corrosão localizada. Também apresenta restrições em situações de corrosão que envolvem a presença de produtos de corrosão pouco aderentes (por exemplo, filmes de sulfeto de ferro) ou de depósitos relativamente aderentes sobre a superfície das sondas. Além disso, pode apresentar valores de taxa de corrosão imprecisos em meios com condutividade muito baixa, por conta do efeito da queda ôhmica. E, mesmo que este parâmetro seja controlado (usando, por exemplo, a técnica de EIE para determinar o valor de R_p já considerando a resistência da solução), restará ainda a imprecisão inerente à determinação do coeficiente (B) de Stern-Geary, necessário para o cálculo de taxa de corrosão (BAPTISTA, 1994).

No entanto, o método de RPL tem sido usado para uma avaliação qualitativa da taxa de corrosão do aço carbono em meios com sulfetos e cianetos (VIEIRA, 2002). Na transição de uma condição de superfície passiva para ativa, ocorre uma diminuição do valor de R_p , correspondente a um aumento na densidade de corrente de corrosão.

2.2.3. Ruído Eletroquímico (RE)

Considerando que os processos de corrosão apresentam natureza estocástica, pode-se então extrair informações sobre os fenômenos a partir da análise das oscilações aleatórias do potencial ou da corrente com o tempo; variações estas que recebem o nome de “ruído eletroquímico” (RE) (KEDDAM e GABRIELLI, 1992; BAPTISTA, 1994; COTTIS e TURGOOSE, 1999).

A técnica de RE pode ser utilizada para estudo da corrosão uniforme (que é um processo parcialmente randômico), mas é especialmente vantajosa para avaliação de

processos totalmente randômicos, como a corrosão localizada, para cuja investigação as técnicas determinísticas de EIE e, sobretudo, a de RPL, apresentam limitações (KEDDAM e GABRIELLI, 1992; BAPTISTA, 1994).

Para alguns sistemas, o RE pode fornecer uma estimativa da taxa de corrosão e, pela análise dos resultados, pode-se ter informações acerca da natureza do processo corrosivo, como, por exemplo, corrosão por pite, frestas e sob tensão, além da quebra de filmes passivos (KEDDAM e GABRIELLI, 1992; BAPTISTA, 1994).

A observação do ruído eletroquímico pode ser feita tanto em condições em que o eletrodo é mantido sob controle potencioestático ou galvanostático, como também em situações de circuito aberto. Neste último caso, empregam-se para as medidas amplificadores operacionais, voltímetros e amperímetros especiais, enquanto que no primeiro caso é necessário ainda o uso de potencioestatos para regular o potencial. A condição não regulada tem sido mais empregada para monitoramento da corrosão, evitando as dificuldades do uso de potencioestatos no campo e a interferência do alto nível de ruído “parasita” existente nos modelos comerciais destes equipamentos (BAPTISTA, 1994).

Com respeito à aplicação da técnica sob potencial aberto, três tipos de medidas podem ser realizados: RE de potencial, RE de corrente e determinação da resistência ao ruído.

Ruído eletroquímico de potencial

Registram-se neste caso as oscilações do potencial de um eletrodo de trabalho (ET) em relação a um eletrodo de referência ou um pseudo-referência (ER).

Ruído eletroquímico de corrente

Medida das oscilações da corrente que circula entre dois eletrodos idênticos, mantidos em contato galvânico por meio de um instrumento chamado Amperímetro de

Resistência Nula – ARN.

Podem ser medidas a amplitude e a frequência do ruído e a apresentação dos dados pode ser feita no domínio do tempo (registros temporais das oscilações) ou da frequência (densidades espectrais de potência – DEP's). Os gráficos de DEP são obtidos por meio do cálculo da transformada de Fourier pelo método FFT para cada registro temporal (BAPTISTA, 1994).

Para as medições em ambos os casos utilizam-se para a captação dos sinais: amplificadores operacionais, voltímetros digitais de precisão de alta impedância de entrada, amperímetros especiais, como os ARN. Normalmente observam-se ruídos de potencial e de corrente de baixa amplitude (0,1 μ V – 10 mV // 10 nA – 1 mA) e de baixa frequência (menor do que 1 Hz) (BAPTISTA, 1994).

Resistência ao ruído

Utilizando a metodologia descrita para a medida simultânea das flutuações de potencial e de corrente no sistema, pode-se então determinar a chamada “resistência ao ruído” (R_n), que tem sido empregada como indicador de resistência à corrosão (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

A resistência ao ruído é, por definição, a razão entre os desvios-padrão das variações de potencial e de corrente (equação [17]), os quais são calculados a partir das densidades espectrais de potência dos dois sinais.

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad [17]$$

sendo σ_E e σ_I os desvios-padrão das variações de potencial e de corrente, respectivamente (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

O emprego desta grandeza como parâmetro de monitoramento da corrosão na unidade de DEA em uma refinaria da PETROBRAS apresentou bons resultados na etapa inicial de testes. A utilização da R_n , ao invés das representações de DEP dos sinais de corrente e potencial, representou uma redução no nível de complexidade da técnica em termos de instrumentação, operação e interpretação (BAPTISTA e CORRÊA, 1997). Neste trabalho, os autores puderam até mesmo definir alguns valores preliminares referentes às condições de passivação (valores mais baixos de R_n), corrosão moderada e corrosão acentuada (valores mais altos de R_n).

De maneira geral, pode-se dizer que a técnica de ruído eletroquímico tem-se mostrado sensível para monitoramento em situações onde fenômenos de quebra ou perda de capacidade protetora de filme passivo estão envolvidos (BAPTISTA, 1994).

Grande vantagem do método é o fato de ser não perturbativo (ou seja, não é necessária a polarização do eletrodo) e permitir a aquisição de dados em tempo real; muitas vezes estes dados podem ser tratados prontamente (BAPTISTA e CORRÊA, 1997). Entretanto, não se trata de uma técnica trivial, sendo deveras complexa no tocante à instrumentação para aquisição, tratamento e interpretação de dados. Normalmente é preciso dispor de aparatos (filtros) que evitem a interferência de ruídos de origem não-eletroquímica na execução das medidas. E esta, assim como as outras técnicas eletroquímicas de RPL e EIE, só podem ser utilizadas em meios aquosos, não multifásicos e com resistividade adequada. Em condições diferentes destas, a opção é adotar o uso de sondas de hidrogênio, por exemplo.

2.2.4. Sensores de Hidrogênio

Pelo fato de não estar relacionado a um processo corrosivo severo, o fenômeno de trincamento é difícil de ser monitorado. A técnica de medida de permeação de hidrogênio vem-se mostrando uma das mais adequadas para acompanhamento deste

tipo de dano e investigação das condições ambientais que estejam causando sua ocorrência (JOIA *et al.*, 2000a).

Alguns trabalhos mostraram que é possível correlacionar o grau de trincamento dos aços, no caso de trincas induzidas por hidrogênio, com a severidade de carregamento de hidrogênio, representada pela concentração de hidrogênio na superfície interna do equipamento (BROUWER *et al.*, 1995; SHIMIZU *et al.*, 1987; HARA *et al.*, 1999 In JOIA *et al.*, 2000a). Constatou-se que existe uma concentração crítica de hidrogênio abaixo da qual não ocorre nucleação de novas trincas, nem propagação das preexistentes (HARA *et al.*, 1999; JOIA *et al.*, 2000; JOIA *et al.*, 1998 In JOIA *et al.*, 2000a). Assim, para não oferecer riscos à integridade dos equipamentos, as condições operacionais de uma planta devem ser tais que não permitam que este valor crítico de concentração seja alcançado. As sondas de hidrogênio permitem avaliar a severidade do carregamento por meio da medida do hidrogênio que permeia a parede do equipamento (JOIA *et al.*, 2000a).

Os principais tipos de sondas existentes podem ser divididos nos grupos abaixo relacionados, sendo que as eletroquímicas são as mais empregadas nas plantas industriais até o momento (CORRTEC, 1991; NACE, 1995).

- sensores de pressão
- sensores de vácuo
- sensores eletroquímicos
- sensores de célula combustível (YÉPEZ *et al.*, 1999 In MAUL *et al.*, 2001)
- sensores bimetálicos (CORRÊA, 1999 In MAUL *et al.*, 2001)

Sensores eletroquímicos

Baseiam-se no princípio da tradicional **célula de Devanathan**, que envolve a aplicação de um potencial oxidante na superfície do metal em que o hidrogênio atômico

emerge e, em presença de solução de NaOH, os átomos de hidrogênio que chegam são prontamente oxidados para íons H^+ . A corrente requerida para este processo é então proporcional à quantidade de hidrogênio atômico que permeia a membrana metálica, que, por sua vez, é proporcional à quantidade de hidrogênio atômico gerado no meio estudado (DEVANATHAN *et al.*, 1963; CORRTEC, 1991; NACE, 1995).

A partir daí, diversas variantes de sondas eletroquímicas surgiram, projetadas em sua maioria para operar externamente à superfície dos equipamentos ou dutos. Estes aparatos possuem uma cavidade para coleta do hidrogênio, a qual funciona como uma célula eletroquímica contendo eletrólito líquido e um eletrodo auxiliar (vide como exemplo a sonda de paládio mostrada na Figura 6). A superfície em que o hidrogênio chega deve ser então mantida em um potencial anódico suficientemente alto em relação a um eletrodo de referência, de maneira a possibilitar a oxidação do hidrogênio. A corrente real produzida pela sonda é a soma da corrente requerida para manter o potencial anódico adequado e a corrente necessária para promover a oxidação dos átomos de hidrogênio (CORRTEC, 1991). Desde que sejam satisfeitas algumas condições, esta última parcela de corrente é uma medida direta da taxa de permeação de hidrogênio através da membrana, neste caso, através da parede do equipamento monitorado.

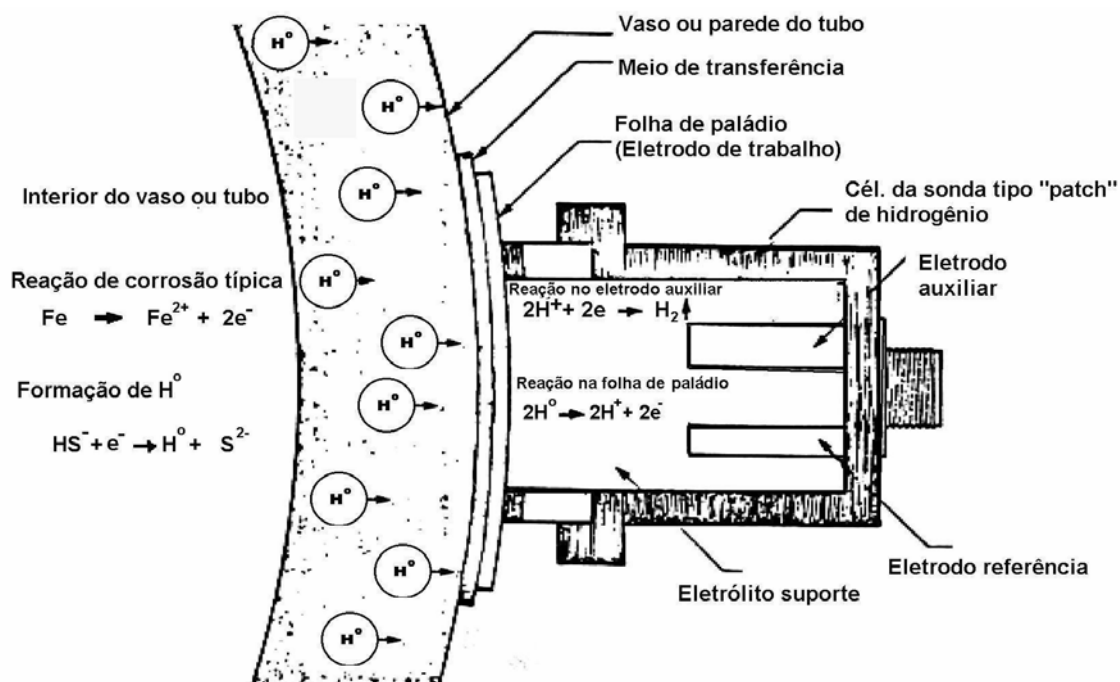


Figura 6 – Sonda de paládio
 (CORRTEC, 1991)

Os sensores eletroquímicos apresentam alta sensibilidade e, conforme já foi dito, são os que mais têm sido utilizados para estudos de monitoramento tanto em laboratório, como em campo (NACE, 1994).

Algumas limitações, no entanto, ainda persistem: alto custo com instrumentação e com fabricação, especialmente quando se utiliza paládio como revestimento; construção geralmente complexa; necessidade de conjunto externo de polarização, em alguns modelos; vida útil limitada (consumo das células pelas reações eletroquímicas); susceptibilidade a interferências das condições do meio e da temperatura; necessidade de cuidados especiais quando o eletrólito é líquido; risco de danos por polarizações excessivas acidentais e baixa velocidade de resposta (CORRÊA, 1999 In MAUL *et al.*, 2001).

Modelos especiais de sondas têm sido propostos para atenuar o inconveniente do alto tempo de resposta, como por exemplo a célula Multiteste desenvolvida por JOIA

et al. (2000a), que apresentou em testes de laboratório uma redução significativa do tempo de detecção de picos de permeação comparativamente às células de permeação convencionais. Nas sondas externas, a espessura a ser atravessada pelo hidrogênio é de cerca de 15 mm (espessura da parede do vaso monitorado), podendo levar quase 20 horas para ser observado um pico de corrente de permeação. Já na Multiteste, o fluido passa pelo interior de um tubo e o hidrogênio só precisa permear a parede de 1,7 mm de espessura deste tubo para ser detectado, o que permite que se tenha informações de variações do processo corrosivo em menor tempo, cerca de poucas horas (GARCIA *et al.*, 2001; GARCIA, 2000).

2.2.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Tanto a espectroscopia de impedância eletroquímica como o ruído eletroquímico são técnicas de estado não-estacionário, cuja aplicação para estudo da corrosão tem crescido substancialmente nos últimos anos, apesar de sua relativa complexidade.

O uso da espectroscopia de impedância eletroquímica baseia-se em princípios análogos aos que justificam os métodos de relaxação utilizados no equilíbrio em cinética química: tirando o sistema ligeiramente do estado estacionário pela aplicação de uma perturbação ao sistema eletroquímico, obriga-se o sistema a retornar a um novo estado estacionário. Como os vários processos envolvidos mudam a taxas diferentes, a resposta pode ser analisada para examinar cada parte do processo eletroquímico global (KEDDAM e GABRIELLI, 1992).

Fundamentos da impedância eletroquímica

Em linhas gerais, pode-se fazer uma analogia entre os termos “impedância” nos sistemas de corrente alternada e “resistência” nos sistemas de corrente contínua.

Enquanto nos sistemas de corrente contínua o impedimento do fluxo de elétrons é devido a um resistor, nos de corrente alternada este impedimento é feito também por capacitores e indutores, além dos resistores. E à oposição combinada de todos estes elementos (resistores, capacitores e indutores), dá-se o nome de impedância (EG&G PAR, Application Note AC-1; PROENÇA, 1998).

Na verdade, os sistemas de corrente contínua podem ser considerados casos especiais de sistemas de corrente alternada, nos quais a frequência é igual a zero.

A Lei de Ohm, válida para sistemas de corrente contínua (equação [18]), pode ser escrita de forma análoga para correntes alternadas, trocando-se o termo resistência por impedância (equação [19]):

$$E = RI \quad \therefore \quad R = E / I \quad (\text{corrente contínua}) \quad [18]$$

$$E = ZI \quad \therefore \quad Z = E / I \quad (\text{corrente alternada}) \quad [19]$$

Assim, pode-se aplicar um potencial (E), medir a corrente resultante (I) e calcular a impedância (Z) do sistema (EG&G PAR, Application Note AC-1; PROENÇA, 1998). Na realidade, neste caso estaria sendo medida a grandeza correspondente ao inverso da impedância, ou seja, a admitância do sistema (Y), já que se obtém uma resposta de corrente frente a um potencial aplicado – equação [20] (COTTIS e TURGOOSE, 1999).

$$Y = I / E \quad [20]$$

Deve-se lembrar aqui dos conceitos de corrente alternada, em que os valores de potencial e de corrente variam com o tempo e normalmente são apresentados como dependentes de uma função senoidal. A Figura 7 mostra um exemplo de resposta de corrente (I) a partir de um potencial aplicado (E).

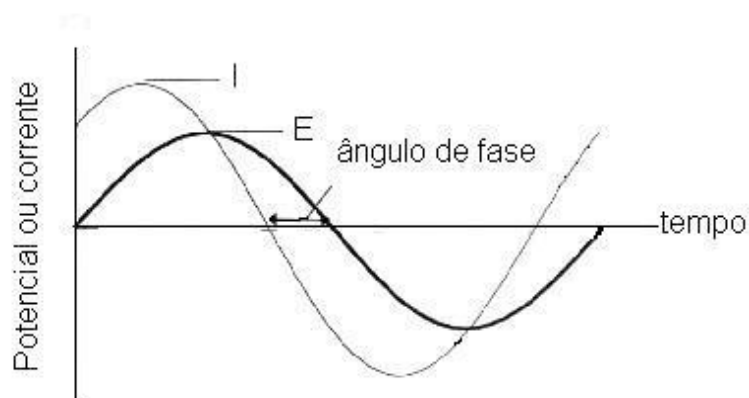


Figura 7 – Exemplo de curva de resposta em corrente, referente a uma perturbação de potencial
(COTTIS e TURGOOSE, 1999)

Assim como o potencial e a corrente, a impedância (Z) pode ser representada por um número complexo, pela representação [21]:

$$Z = Z' + Z'' j \quad [21]$$

onde: Z' = componente real; está associado à resistência do sistema;

Z'' = componente imaginário; relacionado ao efeito combinado da capacitância e da indutância ;

$$j = \sqrt{-1}$$

A magnitude absoluta da impedância ($|Z|$), ou seja, o comprimento do vetor definido, pode ser expressa pela equação [22], a qual é determinada a partir da análise vetorial da corrente resultante e do potencial aplicado.

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad [22]$$

E o ângulo de fase (θ) pode ser obtido pela relação [23] (EG&G PAR, Application Note AC-1; PROENÇA, 1998):

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad [23]$$

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A impedância baseia-se na aplicação de uma pequena perturbação de potencial (ou de corrente) a uma determinada frequência e registro da correspondente variação de corrente (ou de potencial). A perturbação de potencial é normalmente a mais empregada, sendo a de corrente mais útil nos casos em que a reação de interesse é muito rápida.

A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medida desta diferença permite a análise do processo de eletrodo em relação às contribuições individuais da difusão, da cinética, da dupla camada, de reações homogêneas acopladas e de outros fenômenos. A EIE permite separar e analisar independentemente os elementos resistivos e capacitivos da reação eletroquímica de corrosão (BRETT & BRETT, 1996).

Considerando o circuito elétrico mostrado na Figura 8 como sendo a representação de uma célula eletroquímica simples – “circuito de Randles”, onde R_s é a resistência ôhmica da solução entre os eletrodos de referência e de trabalho; R_p é a resistência de polarização ou de transferência de carga na interface eletrodo – solução, C_{dl} é a capacitância da dupla camada nesta interface.

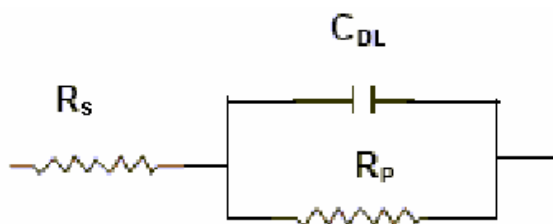


Figura 8 – Circuito equivalente para uma célula eletroquímica simples (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

Os resultados da técnica de impedância são normalmente apresentados na forma de gráficos que relacionam os parâmetros de frequência de excitação (f), em Hz, ângulo de fase, magnitude e componentes real e imaginário da impedância. Os principais tipos de diagramas utilizados são (EG&G PAR, Application Note AC-1; PROENÇA, 1998):

- diagrama de Nyquist = componente real (Z') X componente imaginário da impedância ($-Z''$), para cada frequência - Figura 9;
- diagrama de Bode $|Z| = \log |Z|$ X \log frequência - Figura 11;
- diagrama de Bode $\theta = \text{ângulo de fase } (\theta)$ X \log frequência - Figura 11.

Cada tipo de gráfico oferece vantagens específicas e deverá ser escolhido com base no sistema a ser pesquisado e no tipo de informação que se deseja obter. Até mesmo a forma das curvas obtidas permite discutir o comportamento do sistema.

Uma das características principais do diagrama de Nyquist é a clareza com que podem ser visualizados os efeitos da resistência ôhmica no sistema. Normalmente, para altas frequências, a impedância é dada pela resistência ôhmica (R_s), que pode então ser obtida por extrapolação na região de altas frequências do semicírculo ajustado estatisticamente aos dados, até cruzar o eixo do componente real Z' . Num caso simples, para frequências muito baixas, a impedância é dada pela soma das resistências ôhmica e de polarização ($R_s + R_p$), cujo valor é obtido de forma similar à da determinação da resistência ôhmica, só que por extrapolação da curva para a direita (região de baixas

freqüências). A Figura 9 representa a obtenção destes valores na curva de Nyquist.

Outra informação importante desta curva é obtida a partir do valor de freqüência correspondente ao ponto em que Z'' é máximo, conforme expressão [24], na qual ω é a freqüência angular medida em radianos por segundo (EG&G PAR, Application Note AC-1; COTTIS e TURGOOSE, 1999).

$$\omega_{máx} = 2\pi f_{máx} = \frac{1}{R_p C_{dl}} \quad [24]$$

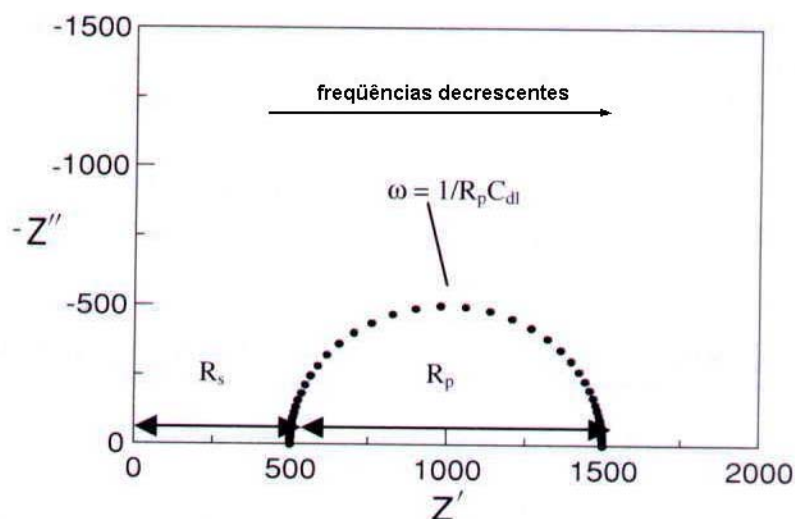


Figura 9 – Exemplo de diagrama de Nyquist - obtenção das resistências da solução (R_s) e de polarização (R_p) (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

Em determinadas situações pode ser mais conveniente trabalhar com os dados na forma de admitância (Y) como mostrado na Figura 10. Trata-se de um sistema altamente capacitivo cujos valores de Z apresentam um arco aberto - Figura 10 (A), enquanto os valores de Y definem um semicírculo - Figura 10 (B) (COTTIS e TURGOOSE, 1999).

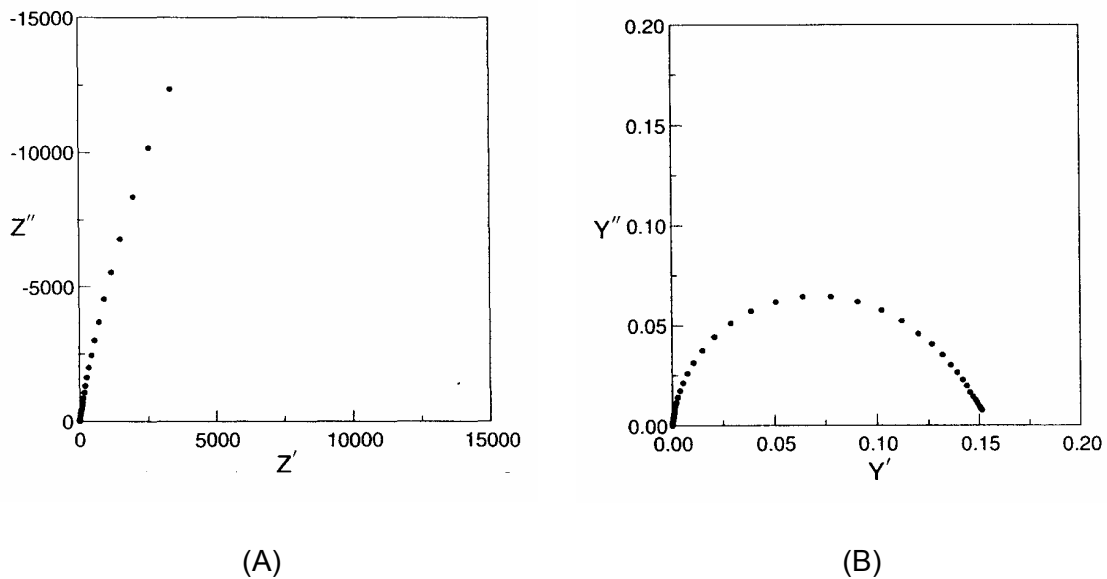


Figura 10 – Dados de impedância (A) e admitância (B) para um sistema altamente capacitivo: aço carbono em solução contendo H_2S e inibidor (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

Neste caso a interpretação para os dados de admitância pode ser realizada de forma similar à descrita para o gráfico de Z , com a diferença de que o limite de altas frequências de Y' corresponde a $1/R_s$ e o de baixas frequências, $1/(R_s + R_p)$. Com relação ao ponto máximo da curva de admitância, este pode ser descrito pela expressão [25] (COTTIS e TURGOOSE, 1999):

$$\omega_{m\acute{a}x} = 2\pi f_{m\acute{a}x} = \frac{(R_s + R_p)}{R_s R_p C_{dl}} \quad [25]$$

Já no diagrama de Bode (Figura 11), os dados de frequência aparecem de forma explícita, ao contrário do que ocorre no diagrama de Nyquist. Com base no gráfico de $\log |Z|$ é possível determinar R_s e R_p , a partir dos patamares definidos a altas e baixas frequências e que correspondem, respectivamente, a $\log |R_s|$ e $\log |R_s + R_p|$. Na região

de frequências intermediárias, o capacitor torna-se o componente que controla a impedância total e, segundo as expressões que regem este elemento, a curva deveria ser uma reta com inclinação igual a -1. Extrapolando esta linha até o ponto em que $\omega = 1$ (ou seja, $f = 0,16$ Hz) e lendo o correspondente valor de $\log |Z|$, pode-se obter C_{dl} conforme expressão [26]:

$$|Z| = 1 / C_{dl} \quad [26]$$

Analisando o gráfico de θ , vê-se que nos limites de alta e baixa frequência o ângulo de fase é próximo de zero, pois o comportamento do sistema assemelha-se ao de um resistor. Já na faixa de valores intermediários de frequência, o ângulo de fase aumenta com o aumento da componente imaginária da impedância (EG&G PAR, Application Note AC-1).

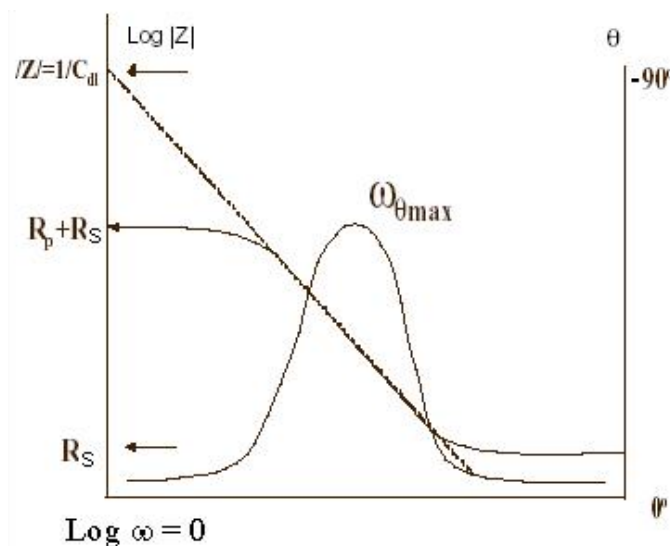


Figura 11 – Diagramas de Bode para um sistema eletroquímico simples (EG&G PAR, Application Note AC-1)

A amplitude da excitação imposta deve ser suficientemente pequena (cerca de 5 mV para potencial e 5 μ A para corrente), para que as respostas eletroquímicas sejam aproximadamente lineares (MACDONALD e McKUBRE, 1981 In FÓFANO, 1999). Porém, quanto menor for o valor da amplitude da perturbação, menor será também a amplitude da resposta e, portanto, menor a razão entre sinal e ruído, o que pode prejudicar a aquisição de dados (COTTIS e TURGOOSE, 1999).

A perturbação pode ser feita a partir do potencial de corrosão ou a partir de um outro potencial, sendo o primeiro caso mais utilizado para estudos de corrosão (COTTIS e TURGOOSE, 1999).

Normalmente, a faixa de freqüência requerida para estudos de impedância em processos corrosivos varia entre 0,1 mHz e 10 kHz (MACDONALD e McKUBRE In FÓFANO, 1999).

A EIE pode ser facilmente usada para a investigação de processos de corrosão generalizada e uniforme. Contudo, para o estudo da corrosão localizada, que é normalmente randômica, sua aplicação é mais complicada (KEDDAM e GABRIELLI, 1992).

Uma das aplicações da espectroscopia de impedância eletroquímica é a possibilidade de se obter um valor de resistência de polarização (R_p) corrigido, ou seja, já descontada a parcela relativa à resistência ôhmica. Esta característica consiste num dos principais diferenciais da técnica com relação à RPL, cujo uso não é recomendado em meios de alta resistividade, pois levaria a valores de taxa de corrosão erroneamente baixos. A EIE poderia ser utilizada também em conjunto com a RPL, fornecendo somente o valor de R_s para corrigir o valor de R_p determinado por RPL. Persiste, no entanto, o problema da correta determinação do parâmetro B, conforme já foi discutido no item referente à RPL (BAPTISTA, 1994; FÓFANO, 1999).

Uma análise que vem sendo feita para estudo do processo de corrosão por

sulfetos é a avaliação do formato das curvas de Nyquist. Quando o aço está sofrendo corrosão ativa (ou seja, presença de cianeto em meios saturados com H_2S), nota-se um semicírculo bem definido no diagrama de Nyquist - Figura 12 (A), em decorrência da quebra do filme de sulfeto e, portanto, o valor de R_p é baixo. Por outro lado, quando o material está coberto por um filme de sulfeto de ferro, observa-se um semicírculo aberto - Figura 12 (B) (JOIA *et al.*, 2000a; JOIA *et al.*, 2000c; GARCIA *et al.*, 2001). Apesar de qualitativa, esta forma de avaliação tem sido empregada em caráter experimental como método de acompanhamento da severidade da corrosão, complementando as informações quantitativas obtidas por medidas de permeação de hidrogênio (JOIA *et al.*, 2000a).

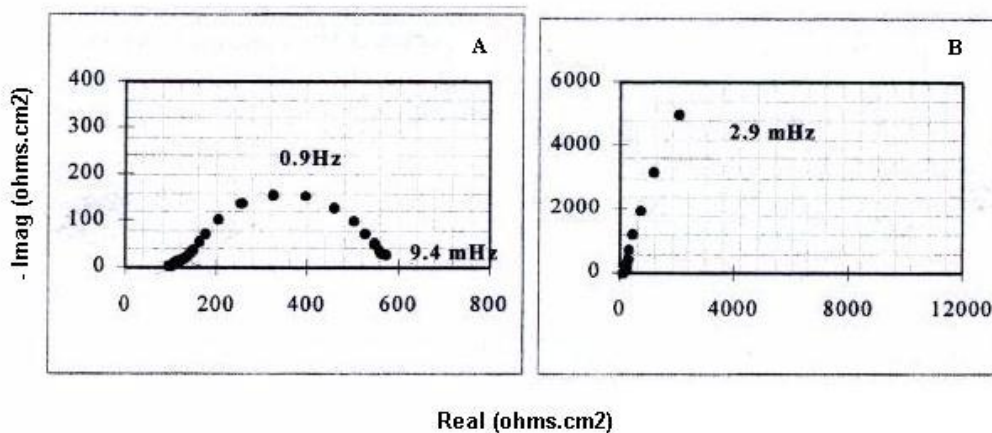


Figura 12 – Curvas de Nyquist para aço em meio de H_2S em situações de : (A) corrosão ativa (presença de cianeto); (B) passivação (ausência de cianeto)

(GARCIA *et al.*, 2001)

Um sofisticado sistema de geração e análise de frequência alternada é necessário para obter resultados de impedância. A princípio, a mesma sonda usada para as medidas de resistência de polarização pode ser utilizada para estudos de impedância, mas é importante destacar que a configuração dos eletrodos usados nas sondas comerciais de RPL não foi otimizada para a análise de impedância (ASM, 1998). Para

cálculo de taxa de corrosão, a técnica de EIE somente pode ser utilizada em sistemas de monitoramento em tempo real, se customizada, ou seja, se determinadas efetivamente as frequências ou faixa de frequências ótimas, pois a obtenção de uma curva completa de frequências pode levar várias horas (FÓFANO, 1999).

2.3. TÉCNICA DE MONITORAMENTO PROPOSTA

Como foi visto, cada uma das técnicas apresentadas possui vantagens e desvantagens, sendo uma das limitações mais críticas o tempo de resposta. Uma nova técnica de monitoramento é apresentada neste estudo com o objetivo principal de contornar ou minimizar este problema.

Considerando que a permeação de hidrogênio e a resistência à corrosão dependem do nível de porosidade do filme de sulfeto de ferro (PETELOT *et al.*, 1986; SARDISCO *et al.*, 1963) e que o ataque do íon cianeto aumenta as descontinuidades deste filme, foi iniciada uma linha de pesquisa (SILVA, 2002) que visa ao desenvolvimento de um método alternativo de monitoramento *on-line* da corrosão baseado na avaliação da integridade do filme de sulfeto. Uma das vantagens da aplicação deste método seria a possibilidade de acionar medidas de controle em tempo real, antes mesmo que ocorresse permeação de quantidade considerável de hidrogênio pela estrutura dos aços. Em relação aos sensores de hidrogênio, que fornecem resposta somente após já ter havido difusão considerável desta espécie, pode-se dizer que a adoção do novo método aumentaria a vida útil dos equipamentos monitorados, a confiabilidade e a continuidade operacional.

A proposta inicial era realizar o acompanhamento da integridade do filme de sulfeto com base no princípio da técnica de Voltametria de Dissolução Anódica, aplicada por MAUL (2001) para a medida de descontinuidades de revestimentos metálicos. Esta

metodologia consiste na polarização anódica do sistema substrato/revestimento que se deseja analisar e medida da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato revestido (q_{pass}). Realizando o mesmo procedimento com o substrato isento de revestimento, tem-se a carga de passivação padrão do substrato (q_{pass}^0), ou seja, correspondente a uma porosidade igual a um. A relação entre os valores relativos ao substrato revestido (q_{pass}) e sem revestimento (q_{pass}^0) fornece uma indicação do nível de descontinuidades do revestimento analisado (MAUL, 2001).

Ao longo da pesquisa (SILVA, 2002), no entanto, notou-se que não seria necessário, por exemplo, quantificar o nível de descontinuidades do filme como é feito nesta técnica. O método proposto poderia então consistir simplesmente de se realizar voltametrias cíclicas do aço no meio agressivo e avaliar as mudanças observadas na curva, em termos de densidade de corrente, potencial e/ou densidade de carga, por exemplo.

Com o propósito de avaliar a viabilidade da nova metodologia para detecção do ataque do cianeto ao filme de sulfeto, foram conduzidos ensaios em laboratório, assim como alguns ensaios preliminares em escala piloto (SILVA, 2002).

A Figura 13, referente a um teste laboratorial, apresenta uma voltametria cíclica do aço carbono em solução aquosa de sulfeto (0,05 M de Na_2S) em dois momentos diferentes: a) antes da adição de cianeto (período de estabilização da curva) e b) após adição de 1000 ppm do íon CN^- .

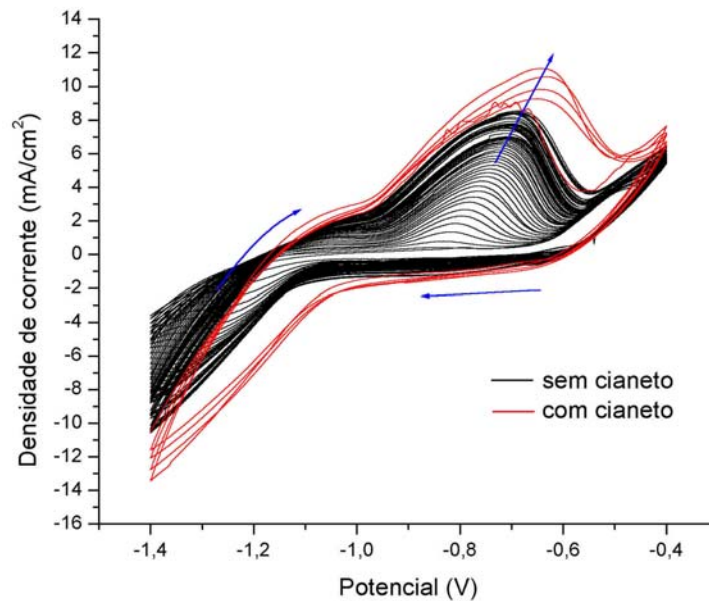


Figura 13 - Voltametria cíclica do aço em solução Na_2S 0,05 M de $-1,4$ até $-0,4$ V (ER = Ag/AgCl sat.), com posterior adição de 1000 ppm de CN^- , $VV = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, pressão atmosférica, $\text{pH} = 9$ (SILVA, 2002)

Observou-se que a adição de cianeto provocou significativas alterações, nos perfis anódico e catódico, sendo de especial interesse a variação dos valores de potencial e densidade de corrente de pico, além da densidade de carga de meio pico.

Foram realizados ainda experimentos em escala piloto utilizando um vaso instalado em uma derivação da linha de uma unidade da Petrobras, cuja corrente de alimentação apresentava composição similar à encontrada nas unidades de FCC.

Embora os resultados coletados sejam referentes apenas à condição sem adição de cianeto, observou-se que o comportamento eletroquímico obtido apresentou relativa similaridade em relação ao que havia sido constatado nos testes laboratoriais, mesmo sendo as condições experimentais em escala piloto bastante complexas e distintas daquelas simuladas em laboratório. A Figura 14 apresenta a sobreposição de um ciclo adquirido na estação piloto e alguns ciclos da curva mostrada na Figura 13, obtida em laboratório (primeiros cinco ciclos e os ciclos anterior e posterior à adição do cianeto). Considerando sobretudo os primeiros ciclos, pode-se dizer que as curvas diferem apenas

quanto às taxas de reação, sendo a forma das curvas muito semelhante. Isto indica a possibilidade de que as reações envolvidas na voltametria sejam as mesmas e que a técnica de monitoramento também seja viável em escala piloto e, futuramente, em plantas industriais.

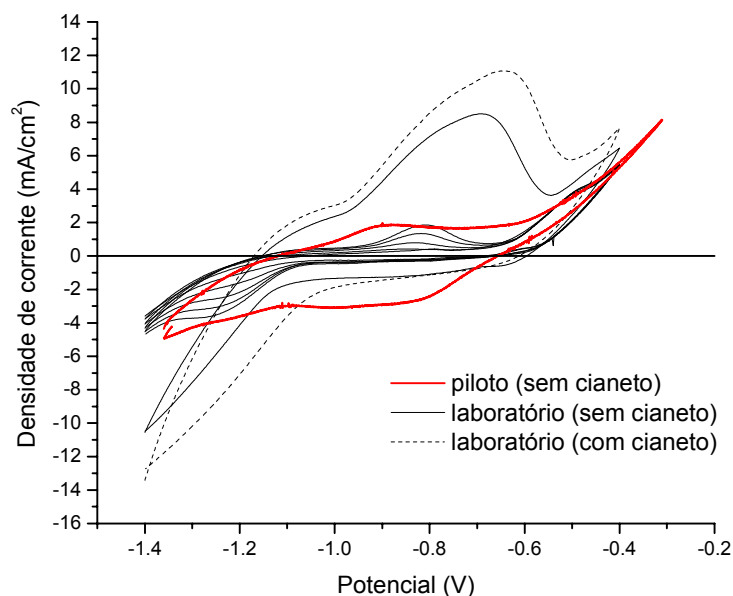


Figura 14 - Comparação entre: (a) curva obtida na estação piloto sem cianeto (1 ciclo: linha vermelha), (b) curva de laboratório mostrada na Figura 13 sem cianeto (primeiros 5 ciclos e ciclo anterior à adição de cianeto: linhas pretas sólidas) e (c) curva de laboratório com cianeto (ciclo após a adição: linha preta tracejada)

(SILVA, 2002)

Assim sendo, os resultados obtidos até o momento sustentam a viabilidade de utilização da técnica de voltametria para auxiliar no monitoramento *on-line* dos processos de corrosão presentes em vasos da unidade de FCC. No entanto, vários ensaios ainda são necessários para validar esta metodologia.

É importante destacar também que a presente proposta não tem a pretensão de substituir os demais métodos existentes, mas sim complementar as informações já fornecidas por outras técnicas, com o objetivo final de compor um sistema de monitoramento da corrosão cada vez mais eficiente, em termos de tempo de resposta e sensibilidade.

2.4. SULFETOS DE FERRO

2.4.1. Natureza e propriedades dos filmes de sulfeto de ferro

Como foi citado no item 2.1, as características dos filmes de sulfeto de ferro formados durante a corrosão do aço em meio de sulfetos afetam diretamente a corrosão, a absorção de hidrogênio e a tendência de trincamento induzido por H_2S . Sabe-se que a proteção fornecida por estes filmes depende muito do tipo de composto formado (composição química e estrutura cristalográfica) e, conseqüentemente, de suas condições de formação. Em certos casos, o sulfeto de ferro poderá não só apresentar características não-protetoras, como também induzir o aparecimento de novos mecanismos de corrosão no sistema (SMITH e MILLER, 1975).

A Tabela I mostra as principais espécies de sulfeto de ferro: mackinawita, pirrotita, greigita, smitita, marcassita, pirita e FeS cúbico, sendo que somente este último não ocorre espontaneamente na natureza (SMITH e MILLER, 1975).

Tabela I – Sulfetos de ferro e algumas de suas propriedades

Substância	Mackinawita	FeS cúbico*	Pirrotita	Greigita	Smitita	Marcassita	Pirita
Fórmula	$Fe_{(1+x)}S$	FeS	$Fe_{(1-x)}S$	Fe_3S_4	$Fe_{(3+x)}S_4$	FeS_2	FeS_2
Varição estequiométrica	x = 0,057 a 0,064	---	x = 0,14 a 0,00	--	x = 0 a 0,25	deficiente em S	deficiente em S ou Fe
Estrutura cristalina	tetragonal	cúbica	arseneto de Ni ou hexagonal	tio-espinélio de Fe	super-rede romboédrica	ortorrômbica	cúbica
Cor	preta	---	marrom ou preta (troilita – FeS)	---	marrom	amarela	amarela
Energia livre padrão de formação kcal.mol ⁻¹ (kJ.mol ⁻¹)	-22,3 (-93,2)	---	-32,5 (-135,8)	- 69,4 (-290,2)	---	-35,6 (-148,8)	-38,3 (-160,1)
E ⁰ calculado (V)	0,043	---	0,264	0,0614	---	0,36	0,39

FONTE: SMITH e MILLER (1975).

*NOTA: O FeS cúbico não ocorre na natureza (espécie intermediária entre a mackinawita e a pirrotita).

2.4.2. Estabilidade dos sulfetos de ferro

Em todos os casos de sínteses de sulfetos de ferro, exceto na síntese de smitita, a mackinawita é o composto inicialmente produzido e os outros sulfetos de ferro são formados por equilíbrio, como pode ser visto na Figura 15 (RICKARD, 1969 In SMITH e MILLER, 1975; BERNER, 1964).

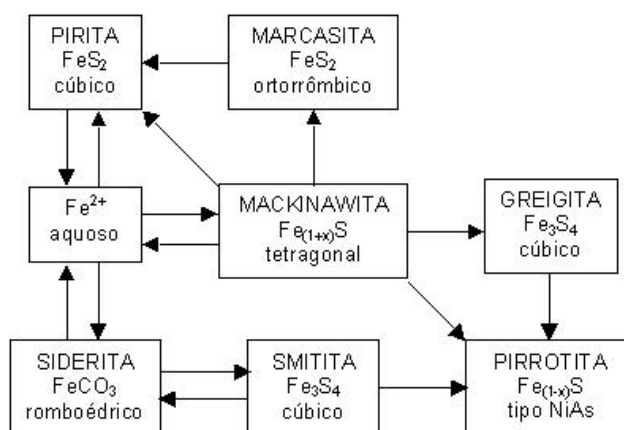


Figura 15 – Sumário das principais inter-relações entre sulfetos de ferro em soluções aquosas
(após RICKARD, 1969 In SMITH e MILLER, 1975)

Com base nos estudos conduzidos até o momento, acredita-se que a corrosão inicial do aço por sulfeto de hidrogênio aquoso a baixas temperaturas deve envolver a formação de até três tipos de monossulfetos de ferro: mackinawita, sulfeto ferroso cúbico e troilita (FeS hexagonal estequiométrica) (TAKENO *et al.*, 1970 e DE MÉDICIS, 1970 In SHOESMITH *et al.*, 1980; BERNER, 1962; WIKJORD *et al.*, 1980). Medidas de solubilidade e estudos de interconversão indicam a seguinte ordem de estabilidade: troilita > mackinawita > FeS cúbico. A troilita parece ser uma fase estável no sistema Fe – S (WARD, 1970 In SHOESMITH *et al.*, 1980), mas se apresentou metaestável com relação à pirita ou à pirrotita em soluções usadas em alguns estudos (BIERNAT e ROBINS, 1972 In SHOESMITH *et al.*, 1980). A mackinawita, por sua vez, mostra-se

metaestável em todas as condições, apesar de ocorrer extensivamente. Quanto ao sulfeto de ferro cúbico, poucas informações existem além do fato de ocorrer como produto de corrosão e de facilmente ser convertido à mackinawita (TAKENO *et al.*, 1970 e DE MÉDICIS, 1970 In SHOESMITH *et al.*, 1980).

Em certas condições de reação (WIKJORD *et al.*, 1980), em soluções livres de oxigênio, observou-se que os produtos de corrosão sobre eletrodos de ferro evoluíram de fases ricas em ferro para as ricas em enxofre, conforme a seqüência: mackinawita → sulfeto de ferro cúbico → troilita → pirrotita → pirita, sendo a última fase termodinamicamente favorecida.

2.4.3. Diagrama de Pourbaix

Embora diversos trabalhos já tenham sido realizados, ainda não foram estabelecidas exatamente as condições em que cada tipo de sulfeto é formado, tendo em vista os seguintes fatores: a grande complexidade química das soluções aquosas de sulfetos, a influência de diversos parâmetros (sendo os principais: pH e concentração de sulfetos) e a dificuldade de caracterização *in-situ* dos filmes, uma vez que estes podem sofrer oxidação pela exposição ao ar.

As possíveis reações e conseqüentes produtos de corrosão podem ser inferidos a partir dos diagramas de equilíbrio termodinâmico de potencial e pH (chamados diagramas de Pourbaix), os quais mostram as regiões de estabilidade de diferentes espécies do sistema. Um exemplo de diagrama simplificado é mostrado na Figura 16, envolvendo espécies estáveis num sistema Fe – S – H₂O. A potenciais mais negativos apresenta-se a região de imunidade, em que o ferro tende a permanecer protegido, sob a forma de Fe metálico. Na faixa de pH de 0 até cerca de 4 e a potenciais mais positivos do que a região de imunidade, encontra-se a região de corrosão ativa do metal, gerando íons Fe²⁺. Já as duas áreas sombreadas perfazem a região de passivação, sendo a

eficiência da proteção ao metal dependente do tipo de sulfeto de ferro formado.

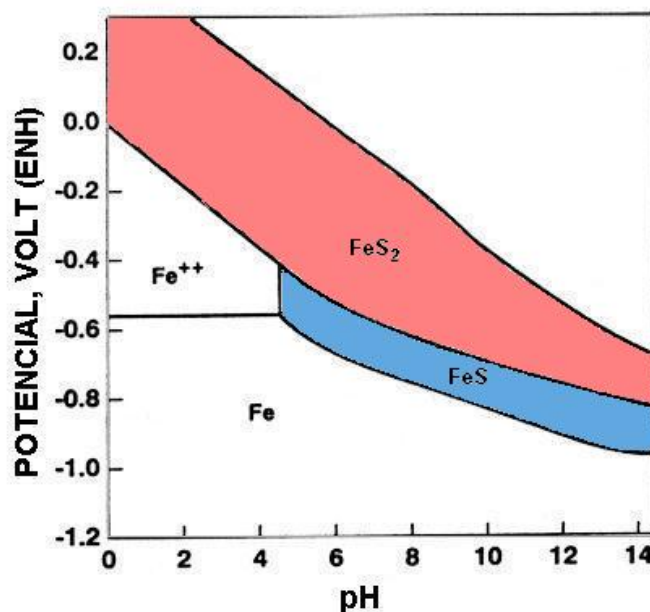


Figura 16 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe – S – H₂O
(FOROULIS, 1980 In FOROULIS, 1993)

Medidas de potencial de corrosão do aço carbono nestes meios a diferentes valores de pH normalmente situam-se entre -0,4 e -0,6 V (vs ENH). Considerando tais valores, a espécie termodinamicamente estável no diagrama de Pourbaix (Figura 16) seria FeS₂. Entretanto, os filmes obtidos experimentalmente tendem a ser FeS e misturas de FeS e FeS₂ de diferentes estruturas cristalográficas. Isto acontece porque o diagrama é construído com base em informações termodinâmicas, não levando em conta os aspectos cinéticos das reações e nem sempre se atinge um equilíbrio termodinâmico completo (FOROULIS, 1993). Além disso, é importante ressaltar que os limites do diagrama e as espécies envolvidas variam conforme as condições do meio, sobretudo, composição.

2.5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM MEIOS COM SULFETOS

A corrosão do aço em meios alcalinos contendo sulfetos constitui um sério problema tecnológico, presente não só na indústria de petróleo e gás, mas também em diversos outros setores, tais como indústria de papel e celulose e no processo “Girdler-sulphide”, usado para produzir água pesada para reatores de energia nuclear. Por esta razão, inúmeras pesquisas já foram realizadas com o intuito de melhor compreender o comportamento eletroquímico do aço (ou ferro) em tais soluções.

BOUET (1963 *In* SHOESMITH *et al.*, 1978a) realizou uma polarização anódica em sistemas alcalinos com sulfetos (pH = 10,9) e obteve dois picos. O primeiro, a $-0,847$ V (vs ECS), foi atribuído à formação de pirita, enquanto o segundo pico, em $-0,351$ V, foi relacionado à conversão da pirita para magnetita e à oxidação de sulfeto para sulfato. Análises por raios X indicaram que o filme formado a potenciais mais anódicos do que o segundo pico era principalmente constituído de γ -Fe₂O₃ e uma parcela de Fe₃O₄.

Utilizando soluções de Ca(OH)₂ (pH = 12,6) adicionadas de Na₂S, KAESCHE (1970) atribuiu um pico em $-0,368$ V à deposição de enxofre sobre uma camada dupla de Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃. A valores de pH menores do que 12, foi observada a formação de um filme não-protetor de sulfeto de ferro, de coloração preta, sobre o eletrodo, porém sua natureza não foi determinada.

SHOESMITH *et al.* (1978a) analisaram o efeito da presença de sulfetos em soluções de NaOH com o emprego de voltametria cíclica, dentre outras técnicas.

Na ausência de sulfeto, dois picos de formação de óxido foram identificados em potenciais próximos de $-1,0$ (I) e $-0,8$ V (II) (vs ECS). Com base em GEANA *et al.* (1974 *In* SHOESMITH *et al.*, 1978a), os picos (I) e (II) foram atribuídos, respectivamente, à formação de Fe(OH)₂ e posterior formação de uma mistura de Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃ (a partir

do filme formado no 1º pico).

Os picos verificados em -1,15 e -1,35 V, no sentido catódico da varredura, foram relacionados à redução das camadas de óxido produzidas nos picos anódicos (II) e (I), respectivamente.

Já na presença de sulfeto (10^{-2} M), observou-se a redução dos picos referentes aos óxidos e o aparecimento de: (a) um pico anódico (V), no potencial de -0,484 V (vs ECS), que foi atribuído (pelo menos em parte) à deposição eletroquímica de enxofre – reação [27] (sugerida anteriormente por Kaesche) e (b) um pico catódico (VI), a -1,336 V, que deveria ser a redução do enxofre depositado.



Com o aumento da razão entre as concentrações de HS^- e OH^- em solução ($r = [\text{HS}^-] / [\text{OH}^-]$), os autores verificaram que a presença de sulfeto provocava a inibição da formação de óxido (pico (I) e, principalmente, pico (II)) por um mecanismo de adsorção competitiva de OH^- e HS^- , sendo a inibição tanto maior quanto mais alta fosse a razão “r”.

A potenciais suficientemente anódicos, ocorria ataque à camada de óxido, provocando a quebra da passividade e a formação de um produto coloidal de sulfeto férrico de sódio. A oxidação do íon sulfeto, por outro lado, permitia a repassivação do eletrodo pela deposição de enxofre elementar.

Em outro trabalho publicado simultaneamente, SHOESMITH *et al.* (1978b) apresentaram resultados do comportamento eletroquímico do ferro em soluções com diferentes razões $[\text{HS}^-] / [\text{OH}^-]$ e pH na faixa de 9 a 12. Embora os autores não tenham especificado claramente, no estudo anterior parecem ter sido avaliadas somente soluções com $\text{pH} \geq 12$.

A Figura 17 mostra voltamogramas registrados para duas razões distintas de

[HS⁻] / [OH⁻].

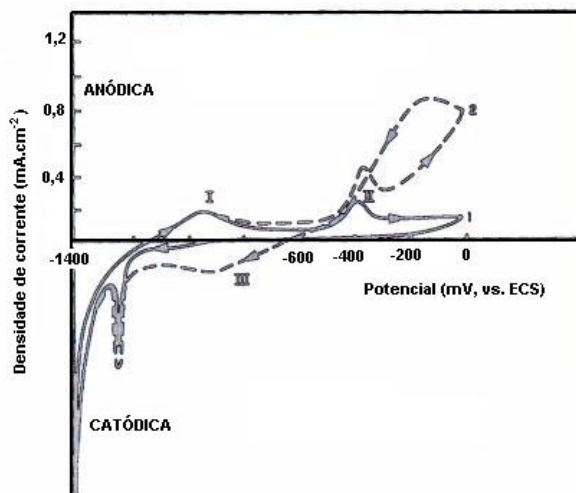


Figura 17 – Voltamograma cíclico registrado a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

(1) [OH⁻] = 0,05 M; [HS⁻] = 0,05 M

(2) [OH⁻] = 0,01 M; [HS⁻] = 0,05 M

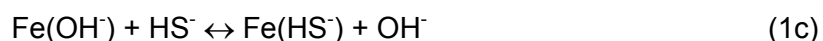
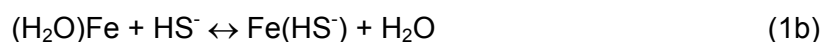
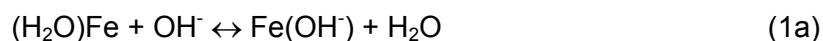
(SHOESMITH et al., 1978b)

A curva (1) da Figura 17 representa o comportamento observado no trabalho anterior. A diferença está na curva de razão igual a 5. Neste caso, segundo os pesquisadores, a deposição de enxofre não mantinha a passivação; a corrente aumentava novamente e um sulfeto de ferro preto era formado sobre a superfície. Este filme de sulfeto seria menos protetor do que o filme de óxido original, já que foi constatada maior atividade da superfície na varredura inversa em comparação com a direta. Um pico largo de redução foi identificado em torno de $-0,9 \text{ V}$, provavelmente relacionado à redução do sulfeto.

Os autores propuseram um mecanismo pelo qual a formação do filme de sulfeto ocorria nas falhas do óxido quando a concentração de prótons era suficientemente alta para reduzir a concentração local de OH⁻ de forma significativa. Os prótons eram liberados no processo de oxidação dos íons sulfeto a espécies de polissulfeto e enxofre elementar.

Em 1982, SALVAREZZA e colaboradores também desenvolveram pesquisas para esclarecer aspectos relativos à dissolução – passivação do ferro em soluções alcalinas de sulfeto, com base na possível adsorção competitiva de ânions OH^- e HS^- proposta por SHOESMITH *et al.*, originando espécies de óxido e de sulfeto, respectivamente. O processo global foi explicado como se segue:

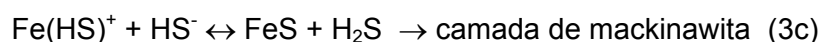
1) Reações de adsorção competitiva, envolvendo H_2O , OH^- e HS^- :



2) Dissolução do ferro e formação do filme de óxido:



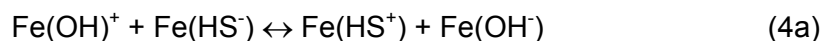
3) Eletro-oxidação do metal coberto com sulfeto e formação do filme de mackinawita:



(Observação: de acordo com SHOESMITH (1978b), a formação deste filme é promovida a valores de pH mais baixos).

4) Equilíbrio da espécie $\text{Fe}(\text{HS}^+)$ formada na reação (3b):

(Observação: Provavelmente esta espécie é responsável pela dissolução do metal como Fe^{2+} .)



onde os parênteses denotam espécies adsorvidas.

Assim, a natureza dos produtos formados dependeria das concentrações de HS^- e OH^- presentes na solução.

Quando a concentração de HS^- é muito maior do que a de OH^- , as curvas não exibem passivação, indicando o provável favorecimento do grupo de reações (3) e (4). Como consequência, uma camada de mackinawita é instantaneamente formada sobre o eletrodo e um ataque uniforme ao metal é verificado, o que é coerente com o fato de que este sulfeto de ferro é o menos protetor, permitindo rápida difusão de Fe^{2+} e, portanto, altas taxas de corrosão. Os autores sugeriram que este filme pode ser formado por um mecanismo de dissolução-precipitação envolvendo em parte a reação (4b).

No caso em que se tem $[\text{HS}^-]$ maior do que $[\text{OH}^-]$, a ocorrência do conjunto de reações (2), (3) e (4) dá origem a um filme de óxido com espécies de sulfeto alocadas em certos pontos da superfície metálica, as quais, sob um dado potencial, se tornam centros de nucleação para o processo de pite no ferro.

E, por fim, quando $[\text{HS}^-] \approx [\text{OH}^-]$, predominam as reações do grupo (1) e (2) e então são favorecidas ou a passivação ou a repassivação do metal.

VERA *et al.* (1986) obtiveram curvas de polarização do ferro em solução tampão de borato (pH = 8,4) com concentrações variadas de sulfeto ($[\text{Na}_2\text{S}] = 0, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$ M).

Durante o teste foi reportada a formação de um filme preto muito espesso, mas não aderente, por volta de $-0,75$ V (vs ECS).

Os resultados experimentais indicaram que:

- o sulfeto de ferro do tipo mackinawita formava-se a potenciais menores do que $-0,65$ V;
- a transição ativa-passiva, próxima de $-0,65$ V, era provocada pela cobertura parcial da superfície por uma fase de óxido;
- o pico (III), observado em torno de $-0,2$ V, correspondia à transformação do FeS presente na superfície para Fe_2O_3 e enxofre elementar. Neste potencial, o enxofre poderia também ser produzido por oxidação direta do HS^- (reação [27]) e, a mais altos potenciais (maiores do que $0,5$ V), poderia ocorrer a formação de pirita, que é mais protetora do que a mackinawita.

Um estudo realizado em 1993 por CARAM *et al.* teve como principal objetivo determinar a natureza das espécies formadas no primeiro pico anódico definido durante voltametrias do ferro em soluções alcalinas de sulfeto, já que não havia consenso entre as publicações anteriores.

Para caracterizar os produtos formados foi empregada uma técnica de espectroscopia *in-situ*, chamada em inglês de Potential-modulated Reflectance Spectroscopy – PMRS”. A vantagem do método *in-situ* é que se evita a exposição das amostras ao ar e a conseqüente oxidação e descaracterização dos produtos.

Pela avaliação dos valores de máximos de PMRS, os autores identificaram que tanto FeS – pirrotita, quanto oxi-hidróxidos de Fe^{3+} , eram formados durante o primeiro pico anódico do ferro nas soluções testadas. Este resultado estaria de acordo com a idéia de que o pico poderia ser uma convolução de dois picos.

Cabe ressaltar, no entanto, que os pesquisadores não puderam determinar o valor do máximo característico da mackinawita porque não dispunham de amostras deste

sulfeto. Assim, não foi possível atestar a presença ou não desta espécie na superfície do eletrodo.

OTERO e ACHUCARRO (1993 e 1994) realizaram várias voltametrias cíclicas de aço carbono em uma solução 0,01 M Na_2S entre diferentes limites de potencial.

Na Figura 18 tem-se o voltamograma cíclico obtido entre $-1,25$ e $+0,20$ V (vs ECS).

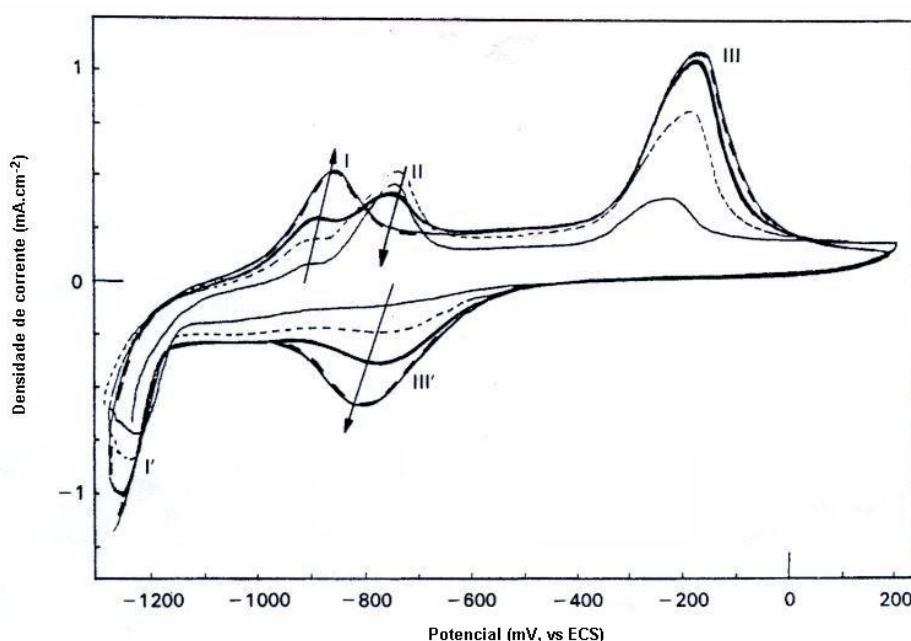


Figura 18 – Voltamograma cíclico registrado em uma solução 0,01 M Na_2S entre $-1,25$ e $+0,20$ V; velocidade de varredura = 20 mV.s^{-1}

— primeiro ciclo; - - - segundo ciclo; — terceiro ciclo; - . - oitavo ciclo
(OTERO e ACHUCARRO, 1993)

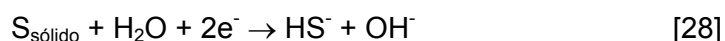
Os autores sugeriram a formação de uma camada sobre a superfície do aço que seria provavelmente uma mistura de óxido e sulfeto. Segundo eles, na faixa de potencial dos picos (I) e (II) estariam ocorrendo os processos competitivos entre OH^- e HS^- , que levariam à formação de óxido e sulfeto, respectivamente, conforme proposto anteriormente por SALVAREZZA *et al.* (1982).

Os processos de oxidação que ocorrem na faixa de potencial dos picos anódicos

(I) e (II) estariam relacionados aos processos catódicos do pico (I') do ramo catódico.

O pico (III) poderia ser atribuído, por exemplo, à oxidação de FeS formado nos picos (I) e (II) ou à sua transformação em Fe₂O₃ e enxofre (VERA *et al.*, 1986). Poderia haver ainda a oxidação de íons HS⁻ nesta zona (reação [27]), dando origem a enxofre elementar na superfície metálica (VERA *et al.*, 1986; SHOESMITH *et al.*, 1978b).

Quanto ao pico (III'), este representa um processo catódico relacionado ao pico (III), que poderia ser, por exemplo, a redução do enxofre conforme a reação [28] (SOSA *et al.*, 2002):



YAMAKAWA e NISHIMURA (1999) conduziram pesquisas sobre o comportamento do aço carbono em soluções levemente alcalinas com sulfeto de hidrogênio (H₂S), adicionadas de concentrações diversas de íons cianeto (CN⁻). As soluções de trabalho utilizadas consistiam de uma mistura de 0,5 % (massa) de acetato de sódio (CH₃COONa), 5 % de cloreto de sódio (NaCl) e 1,9 % de borato de sódio (Na₂B₄O₇·10H₂O), borbulhada com gás H₂S (a 0,1 atm ou 0,9 atm) e ajustada com hidróxido de amônio (NH₄OH) para pH na faixa de 4 a 9 (normalmente: 8,7).

Foram realizadas curvas de polarização anódica iniciadas a partir do potencial de repouso (Figura 19). O eletrodo de trabalho consistia de aço carbono, exceto em uma das corridas, em que foi empregado um eletrodo de platina, para efeito de comparação.

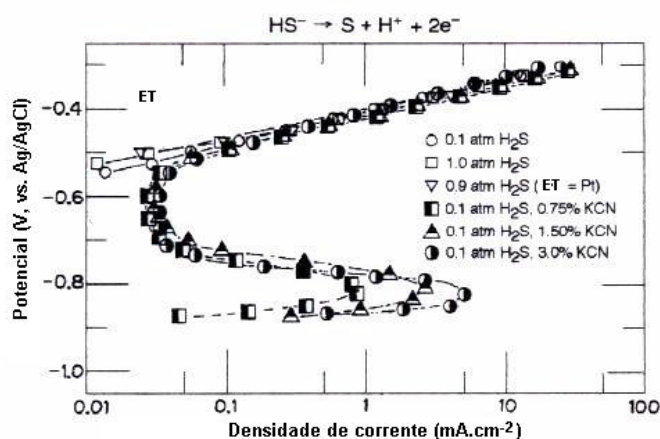


Figura 19 – Curva de polarização anódica com e sem KCN a pressões de H_2S de 0,1 atm e 0,9 atm (ou 1,0 atm) na solução de pH 8,7

Observação: Para efeito de comparação, uma das medidas foi realizada utilizando um eletrodo de trabalho (ET) de platina.

Observou-se que, em presença de KCN, a curva apresentava as regiões: ativa, passiva e de rápido aumento de corrente. A máxima densidade de corrente atingida na região ativa aumentava com o aumento da concentração de KCN, indicando que a dissolução ativa do ferro deve ser acelerada pelo cianeto. Da mesma forma, a densidade de corrente residual após a passivação também aumentou com o aumento da concentração de KCN, embora este efeito não seja claramente visualizado na figura. Nas curvas adquiridas sem KCN (incluindo aquela obtida com eletrodo de platina), somente a região de rápido aumento de corrente foi detectada.

As amostras expostas às soluções sem cianeto ou com pequena quantidade deste íon apresentaram potencial de corrosão situado na região passiva e se encontravam auto-passivadas, recobertas por um filme de FeS . Já os resultados para as soluções com cianeto mostraram um potencial de corrosão situado na região ativa.

Os autores atribuíram a região de rápido aumento de corrente à reação de oxidação do bissulfeto (reação [27]), a qual ocorria não somente sobre o FeS , mas também sobre o eletrodo de platina.

CAPÍTULO 3

- MATERIAIS E MÉTODOS -

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Em trabalho anterior (SILVA, 2002) foram encontrados indícios da possibilidade de aplicação da técnica de voltametria cíclica para avaliação da integridade do filme de sulfeto de ferro e, portanto, podendo ser utilizada como ferramenta auxiliar no monitoramento da corrosão provocada por sulfetos e cianetos em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido.

O objetivo principal do presente trabalho consistiu em investigar com maior profundidade as reações envolvidas no método proposto, comparando com outras técnicas já disponíveis para esta finalidade de monitoramento e correlacionando efetivamente a resposta que se observa na técnica com a causa que se quer monitorar, ou seja, a destruição do filme de sulfeto de ferro pelo cianeto.

Assim sendo, como o foco era estudar a técnica propriamente dita, não se teve a pretensão inicial de simular os meios encontrados nas unidades de FCC, o que seria difícil considerando a complexidade e diversidade de tais ambientes e a infra-estrutura limitada de um laboratório de pesquisa. É óbvio, no entanto, que quanto mais próximas da situação real forem as condições laboratoriais, maior será a probabilidade de as pesquisas realizadas aplicarem-se aos ambientes industriais. Considerando este fato, a seguir encontram-se descrições e justificativas para a seleção das principais variáveis experimentais envolvidas neste estudo.

Como eletrólito de trabalho, foi selecionada uma solução relativamente simples, composta somente de sulfeto de sódio (Na_2S), pelo fato de haver uma quantidade razoável de trabalhos relativos ao comportamento eletroquímico do aço nesta solução, o que simplificaria a interpretação das curvas. Outra razão para a escolha deste meio diz

respeito à segurança operacional: evitou-se a utilização direta do gás H_2S devido à sua alta toxicidade.

Sabe-se que, nos ambientes contendo H_2S , o pH é uma variável crucial para a determinação do tipo de filme formado e para a estabilidade das espécies em equilíbrio na solução, dentre outros efeitos. Adotou-se para esta pesquisa o valor de pH igual a 9, que está próximo do limite superior da faixa encontrada na situação real dos vasos da FCC. Nesta condição, estima-se que a maior parte do sulfeto esteja dissociado na solução como bissulfeto (HS^-), conforme mostrou a Figura 2. Além da concentração das espécies de sulfeto, a concentração de cianeto livre em solução também é influenciada pelo pH e será tanto maior quanto mais alcalino for o meio. Em pH 9, a curva de estabilidade aproxima-se do ponto em que a porcentagem de cianeto na forma livre tende a ser igual e posteriormente maior do que a de gás cianídrico (HCN), fato que ocorre mais precisamente em pH 9,25. A escolha do valor alcalino de pH, portanto, garante maior segurança nos testes que envolvem a injeção de cianeto, já que haverá menor volatilização do gás HCN, que é extremamente perigoso e letal.

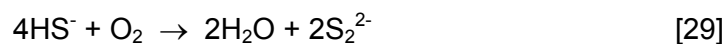
A concentração de 0,05 M de sulfeto de sódio foi selecionada com base em trabalhos anteriores, que utilizaram concentrações semelhantes e pH também em torno de 9 para estudo de corrosão e de filmes de sulfeto e relataram a formação destes produtos, sobretudo de mackinawita (BERNER, 1964; GALIO e MÜLLER, 1999).

Os testes foram realizados à temperatura ambiente pelo fato de a maioria dos trabalhos trazerem informações referenciadas a esta temperatura, embora nos vasos de alta pressão de FCC esta variável seja em torno de 50 °C (VIEIRA, 2002). Com base na literatura, espera-se que o comportamento global do sistema seja praticamente o mesmo para as duas temperaturas, alterando apenas a cinética das reações.

Quanto à pressão, a revisão bibliográfica mostrou que esta variável não apresenta efeito determinante na formação de filmes de sulfeto de ferro, interferindo apenas na solubilidade do gás H_2S em solução. Um aumento da pressão do sistema

implica em aumento da quantidade de H₂S dissolvido no meio (EWING, 1955). A pressão é variável crucial para a severidade dos danos induzidos na estrutura metálica em serviço com sulfeto, sendo maiores os problemas quanto maiores forem as pressões a que o equipamento esteja submetido. No caso dos separadores de alta pressão da FCC, por exemplo, a pressão de operação é de cerca de 20 kgf.cm⁻² (VIEIRA, 2002). Entretanto, como não se tem interesse neste momento em estudar os danos produzidos no material, optou-se por conduzir os testes de laboratório à pressão atmosférica.

A presença de oxigênio também é um fator relevante para a execução dos testes, podendo influir de diversas formas. Esta espécie pode reagir com bissulfeto para formar polissulfetos (reação [29]) e, posteriormente, enxofre (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; SHOESMITH *et al.*, 1978).



As espécies de polissulfeto formadas podem produzir um filme superficial passivante de polissulfeto de ferro, mais protetor do que o de sulfeto. Outro efeito deste polissulfeto gerado é sua ação seqüestrante do íon cianeto (reação [12]), já discutida no item 2.1.2. O próprio oxigênio pode reagir diretamente com o íon cianeto, de acordo com a reação [30] (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994).



Assim sendo, para evitar o consumo do cianeto nos testes em que este era adicionado para atacar o filme, efetuou-se a desaeração da solução e se evitou a entrada de ar durante as medidas.

3.2. SOLUÇÕES

As soluções aquosas de sulfeto de sódio (Na_2S) 0,05 M foram preparadas a partir de sulfeto de sódio nona-hidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) – reagente P.A. da marca Merck – e água destilada.

Para evitar ou atenuar possíveis alterações das soluções com o tempo, estas eram preparadas pouco antes de serem utilizadas. Antes de cada teste, a solução da célula eletroquímica era renovada (cerca de 80 ml) e desaerada por borbulhamento de gás nitrogênio (pureza 99,996 %) por cerca de quinze minutos, sendo posteriormente deixado um “colchão” de nitrogênio sobre a solução para evitar o ingresso de oxigênio no sistema. Imediatamente antes do ensaio o pH era corrigido de aproximadamente 13 para 9 por meio da adição de ácido sulfúrico (reagente H_2SO_4 96%, P.A. da marca Carlo Erba).

Como houve o contato dos íons sulfeto com o oxigênio no momento do preparo da solução (antes da desaeração), deve-se considerar a possibilidade de formação de polissulfetos, cujas conseqüências seriam a depleção de certa quantidade do cianeto adicionado e a formação de um filme mais protetor.

Nos ensaios com adição de cianeto, este foi injetado a partir de uma solução aquosa concentrada de cianeto de potássio (KCN) de 202,5 g/l, de tal forma que o volume adicionado fosse desprezível em relação ao volume total de solução testada, não alterando, portanto, sua concentração original. Para promover a homogeneização do eletrólito após adição das substâncias, a solução era constantemente agitada. Mesmo quando não havia injeção de produtos, a agitação foi realizada ao longo de todo o experimento por meio de uma barra magnética.

Para que se pudesse estudar a reação de destruição do filme de sulfeto de ferro pelo cianeto (reação [7]), foi necessário adicionar este íon em excesso, de forma a compensar as possíveis reações paralelas. Além do consumo por polissulfetos e

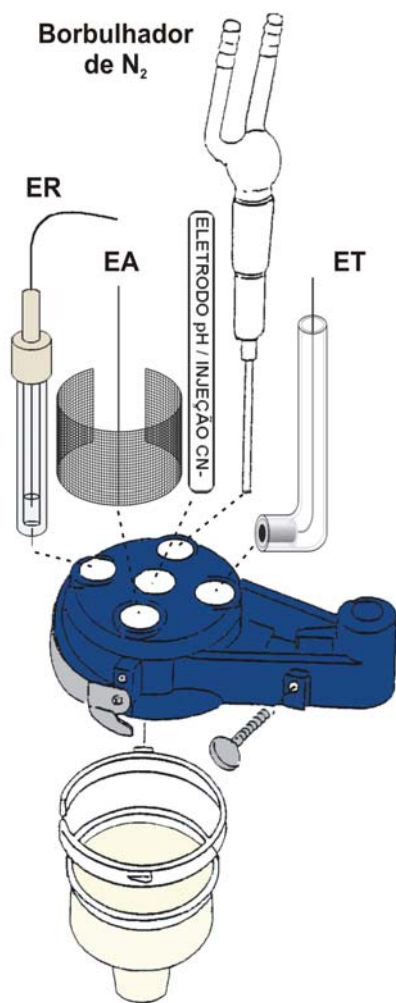
diretamente pelo oxigênio residual na solução, o cianeto pode ainda sofrer polimerização a policianetos ou ser perdido por volatilização na forma de HCN. Por este motivo, embora se saiba que concentrações tão baixas quanto 70 ppm de CN^- podem ser críticas para o processo de permeação de hidrogênio nas UCCF's, foi utilizada neste trabalho a concentração de 1000 ppm para indução do processo de desestabilização do filme, com base em experiências anteriores (SILVA, 2002; GUEDES, 2003). Nas unidades de processo, a concentração desta espécie está sendo continuamente renovada e por isso valores bem menores já são críticos para a estabilidade do filme de sulfeto.

3.3. EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

3.3.1. Instrumentos eletroquímicos

Para realização e aquisição de dados das medidas eletroquímicas foi empregado um potenciostato VoltaLab 10 da Radiometer Analytical (modelo PGZ 100) que era controlado pelo software VoltaMaster4.

Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, composta por corpo de vidro com capacidade de cerca de 100 ml e uma tampa com 5 orifícios (modelo RDE0010 da EG&G Princeton Applied Research). Além dos eletrodos de trabalho, de referência e auxiliar, foi encaixado na célula um borbulhador de nitrogênio (modelo G0028 da EG&G PAR), com duas posições: um modo de borbulhamento do gás dentro da solução e outro de manutenção de um colchão de gás sobre o líquido. No outro orifício restante da célula era feita a inserção do eletrodo de pH e, quando fosse o caso, injeção de cianeto. Na Figura 20 é apresentada a célula eletroquímica com seus eletrodos e acessórios.



(A)



(B)

Figura 20 – Esquema (A) e foto (B) da célula eletroquímica, com eletrodos de referência (ER), trabalho (ET), auxiliar (EA), de pH e borbulhador de N_2

O eletrodo de trabalho utilizado para a maior parte dos testes consistia de um cilindro de aço carbono AISI 1020 (composição típica na Tabela II) embutido em um tubo de vidro em formato de L, sendo o espaço preenchido com resina de base epóxi, tipo Araldite[®]. Esta configuração do eletrodo foi adotada por possibilitar maior repetibilidade dos dados em relação à posição vertical do eletrodo, pois neste último caso as bolhas de hidrogênio formadas durante o teste permaneciam na superfície do eletrodo, induzindo a ocorrência de processo de *pitting* na região anódica da voltametria. A área exposta à

solução era de $0,491 \text{ cm}^2$ e foi lixada antes de cada experimento com lixa d'água de granulometria 600 (marca 3M), adotando sempre o mesmo procedimento (lixamento com politriz seguido de lixamento manual). Após, a superfície do eletrodo era lavada abundantemente com água e, para secagem, utilizava-se papel absorvente macio. Antes de cada medida eletroquímica, programava-se uma polarização catódica no limite de potencial mais negativo para redução de óxidos formados na superfície do eletrodo. Também para favorecer a repetibilidade dos dados sempre no início de cada batelada de testes, procedia-se um experimento conhecido com uma mesma solução com o objetivo de checagem periódica do sistema eletroquímico.

Tabela II – Composição típica do aço AISI 1020
(ASM, 1985)

Elemento	Quantidade (%)
C	0,18 – 0,23
Mn	0,30 – 0,60
P	máx. 0,040
S	máx. 0,050

Para as análises de XPS, foram confeccionados corpos de prova de aço carbono AISI 1020 em formato de disco de 1,1 cm de diâmetro, os quais eram encaixados em uma ponteira de Teflon e esta era posteriormente acoplada a um corpo (também de Teflon) que possuía uma haste metálica para contato elétrico - Figura 21. A área da amostra exposta à solução era de $0,95 \text{ cm}^2$, sendo lixada manualmente antes de cada medida com lixa de granulometria 600.

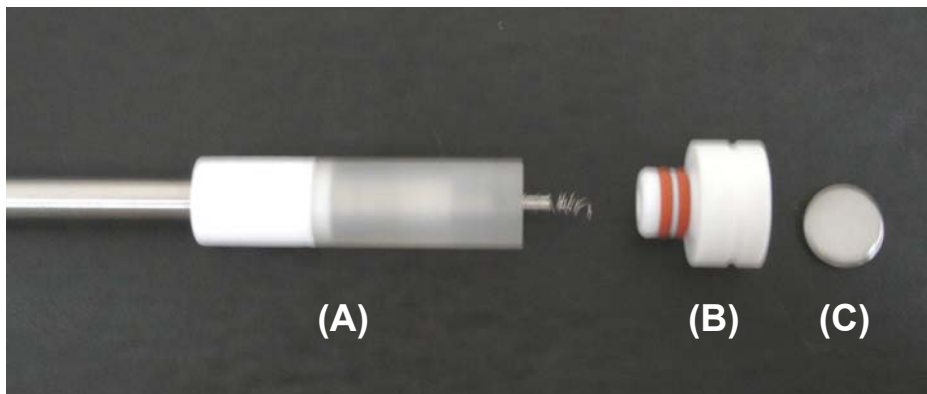


Figura 21 – Vista expandida do eletrodo de trabalho usado para as análises de XPS: (A) corpo e (B) ponteira em Teflon, (C) disco em aço carbono

Já para a realização de um estudo das reações que envolviam somente espécies em solução, foi utilizado um eletrodo de platina no formato retangular de dimensões 1,7 x 1,5 cm, que ficava posicionado no sentido vertical, com ambos os lados expostos à solução perfazendo uma área de cerca de 5,1 cm². Antes da medida efetuou-se a imersão do eletrodo por 10 minutos em solução sulfonítrica para limpeza de sua superfície, seguida de lavagem abundante com água destilada.

Como eletrodo auxiliar utilizou-se uma rede de platina em forma cilíndrica para favorecer a uniformidade das linhas de campo em relação ao eletrodo de trabalho, importante sobretudo nos experimentos de impedância eletroquímica.

E o eletrodo de referência empregado foi o de sulfato mercurioso saturado - Hg/Hg₂SO₄ (K₂SO₄ saturado), cujo potencial é de + 0,641 V em relação ao do eletrodo normal de hidrogênio, na temperatura de 25 °C. Todos os valores de potencial mencionados no capítulo de Resultados e Discussões serão relativos a este eletrodo. O eletrodo foi construído a partir de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno, onde em uma extremidade era colocado mercúrio em contato com um fio de platina já soldado no vidro; sobre o mercúrio era colocada uma pasta preparada com Hg₂SO₄ e um pouco de Hg, e o restante da extremidade do tubo era preenchida com papel de filtro enrolado. Para fazer a conexão externa, soldou-se um fio de cobre ao fio de platina pela outra

extremidade do tubo. Este foi finalmente encaixado com uma junta esmerilhada em outro tubo contendo solução saturada de K_2SO_4 e cuja extremidade apresentava um fio de platina soldado ao vidro, em torno do qual eram geradas microtrincas responsáveis pelo contato com o eletrólito. O potencial do eletrodo era verificado no início de cada batelada de experimentos, em relação a um eletrodo de calomelano saturado.

3.3.2. Acessórios

A homogeneização constante do eletrólito foi promovida por uma barra magnética posicionada no fundo da célula e controlada por um agitador da marca MICROQUÍMICA Ind. e Com. Ltda – MQAMA 301. O pH das soluções foi medido por um pH-metro portátil modelo MB-10, utilizando um eletrodo de pH específico para medidas em meio contendo sulfetos.

Considerando a possibilidade de liberação de substâncias tóxicas como H_2S e HCN e para garantir maior segurança operacional no laboratório, os testes foram sempre conduzidos em ambiente com exaustor de gases e, durante os experimentos com adição de cianeto, utilizou-se máscara facial (marca 3M – modelo 6800) com cartucho para gases ácidos (3M – 6002). Para tratamento e neutralização dos gases ácidos gerados nos experimentos foi especialmente projetado um lavador de gases que operava com solução diluída de hidróxido de sódio (0,5 % em massa) - Figura 22.



Figura 22 – Sistema de lavagem e neutralização de gases ácidos

3.4. MÉTODOS

3.4.1. Voltametria cíclica (VC)

Principal técnica deste trabalho, a voltametria cíclica foi utilizada com três finalidades distintas:

a) Investigação do comportamento eletroquímico do sistema estudado (aço carbono em meio de sulfetos):

A partir de resultados anteriores (SILVA, 2002), tinha-se idéia da provável faixa de trabalho da voltametria, porém como houve algumas mudanças em relação ao sistema experimental, foi necessária nova investigação testando faixas distintas de

potencial. Além disso, neste estudo foram realizados ensaios adicionais com o intuito de fornecer mais subsídios para a compreensão do comportamento eletroquímico do sistema aço em meio de sulfetos.

A velocidade de varredura utilizada foi de 10 mV.s^{-1} , a qual apresentou melhor relação entre definição do pico de dissolução-passivação e tempo para conclusão da análise (SILVA, 2002).

b) Formação e estabilização do filme de sulfeto de ferro sobre o aço:

Neste primeiro momento de estudos com a técnica optou-se por formar os filmes sobre o aço de maneira acelerada, neste caso através da própria técnica de voltametria cíclica (SILVA, 2002). Julgou-se que o fato de se monitorar o crescimento do filme da mesma maneira que seria monitorada a estabilidade do filme, após injeção do CN^- , facilitaria o entendimento dos processos envolvidos no princípio da técnica.

Obviamente a situação mais próxima da encontrada nas unidades de processo seria a formação espontânea da película, ou seja, por tempo de imersão do eletrodo no meio contendo sulfetos. Entretanto, considerou-se que não seria adequado proceder desta maneira no sistema experimental empregado neste estudo, devido à provável descaracterização da solução com o tempo. Além disso, é importante ressaltar novamente que o foco do trabalho era avaliar e compreender melhor a técnica num sistema mais simples, ainda sem o compromisso de simular fielmente os ambientes encontrados nas refinarias.

c) Aplicação da técnica de monitoramento proposta:

Para avaliação da técnica de monitoramento proposta, o procedimento experimental básico consistiu em formar o filme de sulfeto de ferro sobre a superfície do aço e posteriormente simular sua possível destruição através da injeção de 1000 ppm do íon cianeto à solução. A seguir foram monitoradas as alterações identificadas nos

voltamogramas nos ciclos subseqüentes, utilizando os parâmetros de densidade de corrente de pico (i_{pico}), potencial de pico (E_{pico}) e densidade de carga de meio pico ($q_{1/2 \text{ pico}}$), que se encontram identificados na Figura 23.

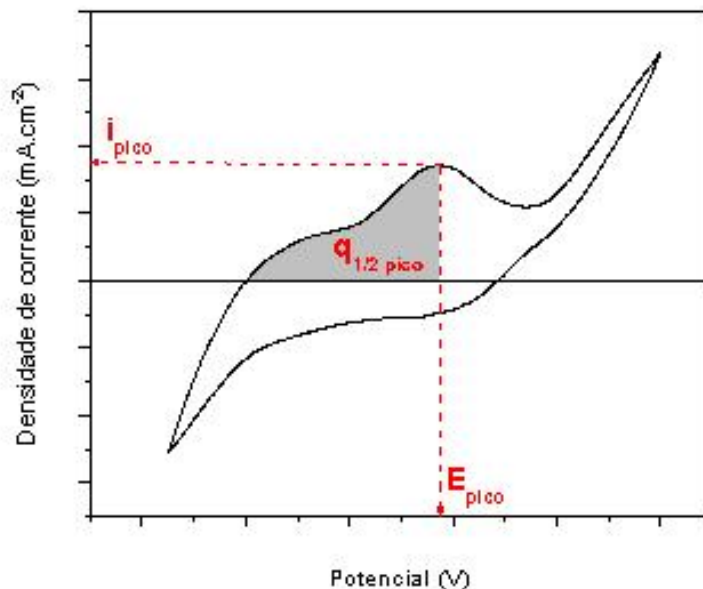


Figura 23 – Demonstração dos parâmetros analisados na técnica de voltametria cíclica: densidade de corrente de pico (i_{pico}), potencial de pico (E_{pico}) e densidade de carga de meio pico ($q_{1/2 \text{ pico}}$)

3.4.2. Redução galvanostática

Esta técnica foi utilizada com o intuito de obter informações complementares sobre a natureza dos filmes formados até diferentes potenciais da voltametria. O procedimento adotado foi o seguinte: fazia-se a voltametria desde o limite catódico até limites anódicos diferenciados, mantinha-se este potencial aplicado durante um tempo de 5 minutos através de uma cronoamperometria e finalmente se fazia a redução do filme formado por meio da aplicação de uma corrente catódica de 0,05 mA (cronopotenciometria). Estas medidas foram realizadas em solução sem agitação, em virtude do elevado ruído observado na curva quando adquirida em condições dinâmicas.

3.4.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Esta técnica de análise de superfície foi empregada com o intuito de fornecer informações adicionais acerca da composição dos filmes formados, contribuindo para a interpretação do comportamento observado na voltametria. Com o auxílio deste método, foram investigadas duas amostras com filmes formados em diferentes condições de potencial e foi possível determinar, por exemplo, a presença de sulfeto ou não em tais produtos e a proporção dos principais elementos encontrados.

Após formação dos filmes, as amostras eram retiradas imediatamente da solução e transferidas para um dessecador, onde se fazia a aplicação alternada de vácuo e nitrogênio. Este procedimento foi adotado para que a secagem das amostras ocorresse com o mínimo de contato com o ar com o intuito de minimizar a descaracterização dos filmes gerados.

As análises de XPS foram executadas por um espectrômetro de superfícies da marca VG Microtech, modelo Multilab ESCA3000 ultra-alto vácuo (7×10^{-10} Pa), sendo a amostra irradiada com raios X MgK_{α} (1253,6 eV), a uma corrente de emissão de 20 mA e um potencial de 15 kV. Estes fótons interagem com os átomos da superfície (em profundidade aproximada de 1-10 μm) por efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons com energia cinética definida pela expressão [31]:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad [31]$$

onde: $h\nu$ é a energia do fóton, BE é a energia de ligação do orbital atômico de onde provém o elétron e ϕ_s é a função trabalho do espectrômetro (WAGNER *et al.*, 1992).

O espectro obtido é um gráfico do número de elétrons emitidos por intervalo de energia *versus* sua energia cinética. Cada elemento tem um espectro elementar único e

os picos de uma mistura são aproximadamente a soma dos picos elementares dos constituintes individuais. Dados quantitativos podem ser obtidos a partir das alturas dos picos ou áreas e a identificação dos estados químicos freqüentemente pode ser feita com base nas exatas posições e separações dos picos.

Para limpeza da superfície das amostras foi realizada erosão iônica com bombardeamento de íons de argônio. As análises foram feitas utilizando o programa SPD32 e o software VGX900-W. Foi considerado o valor de 284,5 eV para o pico de carbono C 1s como referência para correção das linhas de emissão dos dados obtidos.

3.4.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Optou-se por utilizar a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica por duas razões principais. A primeira é o fato de também estar sendo empregada atualmente como técnica de monitoramento do tipo de corrosão estudada nesta pesquisa, podendo ser feita uma comparação com a técnica aqui proposta. E a segunda razão para a escolha é o fato de permitir investigar separadamente as etapas envolvidas no processo, enquanto na voltametria só se tem uma informação global acerca do sistema.

Para avaliação da evolução das propriedades do filme no decorrer dos ciclos da voltametria cíclica (ou seja, durante o processo de formação e estabilização da película), foi realizado um ensaio intercalando-se uma voltametria cíclica e uma impedância (esta última com a agitação desligada), perfazendo 5, 10, 20 e 30 ciclos. Após a estabilização do filme, foi introduzido o íon cianeto ao sistema e a mesma metodologia (voltametria e impedância) foi aplicada para avaliar as mudanças nas características do sistema, de forma a correlacionar os efeitos observados nas respostas das duas técnicas.

Neste ensaio os parâmetros utilizados foram:

- intervalo de freqüências = 10 kHz a 10 mHz;

- potencial aplicado = potencial de pico da voltametria;
- amplitude do potencial AC = 5 mV.

Para validar a utilização da técnica, foram avaliados os critérios de causalidade, linearidade e estabilidade, sendo este último item crítico para o sistema em estudo por se tratar de um caso de corrosão dinâmico. Para minimizar efeitos de instabilidade na medida, quando se realizou impedância no potencial de pico, utilizou-se pequena amplitude de potencial (5 mV). Com esta mesma finalidade, foi estipulado um tempo para estabilização da corrente após fixado o potencial antes do início da impedância.

CAPÍTULO 4

- RESULTADOS E DISCUSSÕES -

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA

Antes de se iniciar os testes de avaliação da técnica proposta para monitoramento da corrosão propriamente dita, realizou-se uma investigação das reações envolvidas na voltametria cíclica no sistema estudado, ou seja, aço carbono em solução de Na_2S 0,05 M.

Com base no conhecimento adquirido em experimentos anteriores (SILVA, 2002) e consulta à bibliografia relativa ao comportamento eletroquímico para sistemas contendo sulfetos (conforme item 2.5 deste volume), foi selecionada a faixa de $-1,75$ (E_1) a $-0,8$ V (E_2) para iniciar os testes eletroquímicos (valores em relação ao eletrodo de sulfato mercuroso saturado). Na Figura 24 está apresentada uma voltametria cíclica típica obtida nesta região de potencial, a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e durante 5 ciclos.

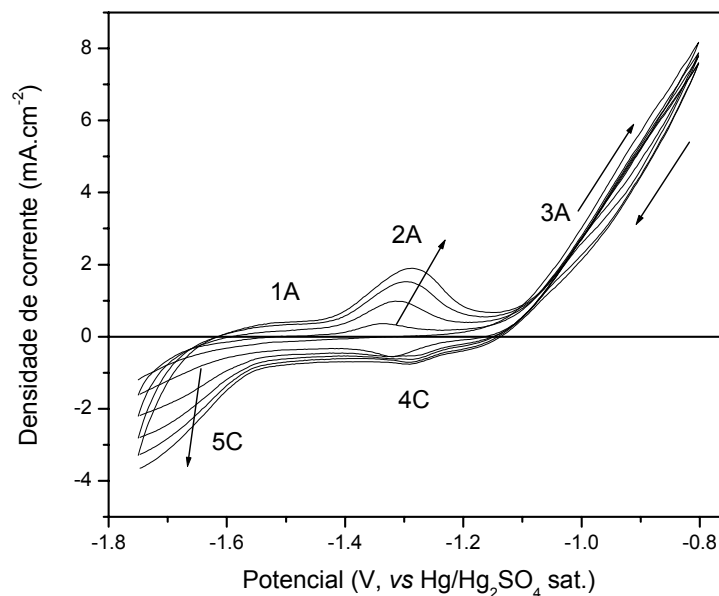


Figura 24 – Voltamograma típico obtido entre $-1,75$ V e $-0,8$ V (ER = Hg/Hg₂SO₄ sat.), $VV = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 5 ciclos, sistema aço carbono – Na_2S 0,05 M, pH = 9

Nota-se, com o decorrer dos ciclos, o aparecimento e aumento progressivo da densidade de corrente de um patamar (1A) e, mais acentuadamente, de um pico anódico (2A), em torno de $-1,3$ V.

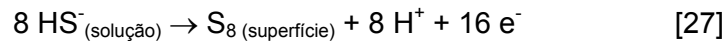
Estes picos estão relacionados à oxidação do ferro, com conseqüente formação de uma mistura de óxidos/hidróxidos e/ou sulfetos. É possível que ocorra um processo de adsorção competitiva entre os íons OH^- e HS^- da solução sobre a superfície do aço, para formar óxido (ou hidróxido) e sulfeto, respectivamente, conforme proposto por SHOESMITH *et al.* (1978b). É importante lembrar que, nas condições de pH do teste, a espécie mais estável de sulfeto seria o bissulfeto (HS^-) – vide Figura 2.

Os fenômenos associados aos picos (1A) e (2A) poderiam ser, respectivamente, a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e posterior formação de uma mistura de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SHOESMITH *et al.*, 1978a). Além disso, a presença simultânea de sulfeto de ferro no pico anódico próximo de $-1,3$ V foi sugerida por alguns pesquisadores (CARAM *et al.*, 1993; OTERO e ACHUCARRO, 1993).

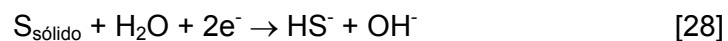
Na região de aumento de corrente (3A) ocorre a formação progressiva de um filme de coloração preta sobre a superfície do eletrodo, possivelmente mackinawita (SHOESMITH *et al.*, 1978b). Como este filme não tem características passivantes, não provoca a queda da corrente na voltametria.

Ainda no trecho (3A) deve-se considerar a possibilidade de ocorrência dos seguintes processos:

- oxidação do FeS formado anteriormente (OTERO e ACHUCARRO, 1993);
- transformação do FeS na superfície para Fe_2O_3 e S (enxofre elementar) (VERA *et al.*, 1986);
- oxidação direta dos íons HS^- , também gerando S na superfície metálica, conforme a reação [27], reescrita abaixo (KAESCHE, 1970; SHOESMITH *et al.*, 1978a; VERA *et al.*, 1986):



Quanto à varredura catódica, na região (4C) poderia estar ocorrendo a redução do enxofre elementar depositado em (3A) (reação [28] - reescrita) (OTERO e ACHUCARRO, 1994; SOSA *et al.*, 2002).



Nesta mesma região (em torno de $-1,3$ V) estaria ocorrendo ainda a redução do sulfeto de ferro formado na região de aumento de corrente. Tal processo não seria totalmente eficiente já que não se nota o desaparecimento total do filme preto formado (SHOESMITH *et al.*, 1978b).

A região (5C) de acentuado aumento de corrente deve estar associada à redução dos íons bissulfeto da solução sobre a superfície do filme, conforme a reação [5], que foi reescrita abaixo.



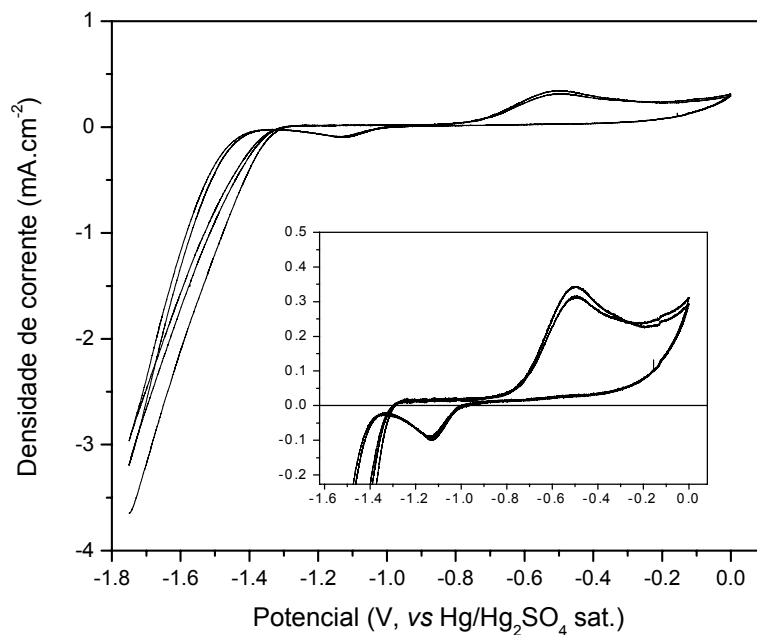
Além disso, devem estar compreendidos nesta região fenômenos de redução do óxido, os quais foram identificados em outros trabalhos na faixa de potencial entre $-1,6$ e $-1,8$ V (SHOESMITH *et al.*, 1978; OTERO e ACHUCARRO, 1994).

Com o intuito de fornecer mais subsídios para as interpretações e hipóteses acima expostas, foram realizadas algumas análises complementares, as quais serão descritas a seguir.

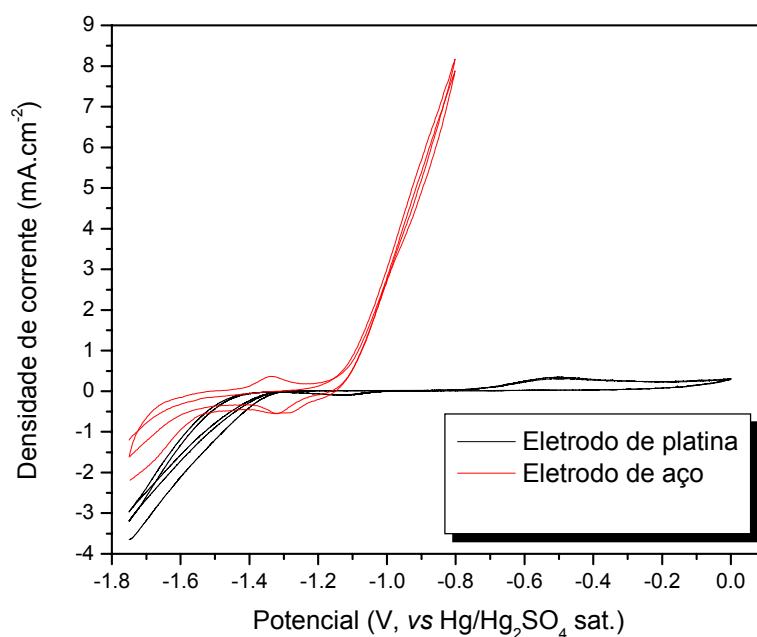
4.1.1. Voltametria cíclica com eletrodo de platina

Para efeito de comparação foi realizada uma voltametria cíclica com um eletrodo de trabalho de platina na mesma solução de estudo (sulfeto de sódio 0,05 M) - Figura 25.

Com base na curva obtida, é possível separar as reações do sistema que envolvem somente as espécies de sulfeto em solução. Nota-se a presença de um pico anódico em aproximadamente -0,52 V, relacionado à formação de uma camada de enxofre sobre a superfície do metal proveniente da oxidação dos íons HS^- - reação [27] (SHOESMITH *et al.*, 1978a). No ramo catódico identifica-se um pico em -1,13 V correspondente à reação complementar de redução do enxofre formado para íons bissulfeto – reação [28]. A taxa de reação anódica de formação de enxofre começa a assumir valores significativos a partir de -0,9 V e a reação catódica a partir de -1,0 V em direção a valores mais negativos.



(A)



(B)

Figura 25 – (A) Voltamograma obtido entre $-1,75$ V e $0,0$ V (ER = Hg/Hg₂SO₄ sat.), VV = 10 mV.s⁻¹, sistema platina – Na₂S $0,05$ M, pH = 9; (B) comparação com a curva obtida até $-0,8$ V com eletrodo de trabalho de aço carbono, VV = 10 mV.s⁻¹, 2 ciclos

4.1.2. Redução galvanostática

Um ponto importante para o entendimento da resposta da técnica de voltametria é conhecer a(s) região(ões) de potencial em que são formados os sulfetos de ferro, cuja susceptibilidade ao ataque do cianeto se quer avaliar neste trabalho.

Para se ter mais informações sobre a região de acentuado aumento de corrente (3A) - Figura 24, foram efetuadas polarizações anódicas partindo de -1,75 V até diferentes valores de potencial anódico, o qual era mantido por 5 minutos para induzir a formação dos produtos de corrosão. Os limites anódicos testados foram: -1,2; -1,1; -1,0; -0,9 e -0,8 V. Em relação ao aspecto da superfície ao final deste processo, identificou-se que a partir de cerca de -1,1 V começaria a surgir uma película preta sobre o eletrodo, sendo tanto mais espessa quanto mais positivo for o potencial final - Figura 26 (B). Até um potencial de -1,2 V a superfície permanece brilhante, com leve tom marrom/amarelo, podendo ocorrer o aparecimento eventual de produto de coloração preta na forma de pequenos pontos - Figura 26 (A).



(A)

(B)

Figura 26 – Aparência dos filmes formados durante 5 minutos a -1,2 V (A) e -0,8 V (B)

Durante o processo de redução galvanostática dos produtos formados, nota-se que as curvas relativas a potenciais de formação de -1,2 e -1,1 V (vide Figura 27) apresentam apenas uma região de inflexão visível, provavelmente correspondente à redução de óxidos (por exemplo, Fe_3O_4) e/ou evolução de hidrogênio (SHOESMITH *et al.*, 1978a). As curvas relativas a -1,0; -0,9 e -0,8 V apresentam um processo de redução diferente em potencial catódico próximo de -1,25 V, possivelmente relacionado ao filme escuro que, segundo SHOESMITH *et al.* (1978b), seria mackinawita. Por fim, o filme formado até -0,8 V sofre ainda outro processo de redução em potencial próximo de -1,0 V, podendo envolver o enxofre elementar gerado nesta condição.

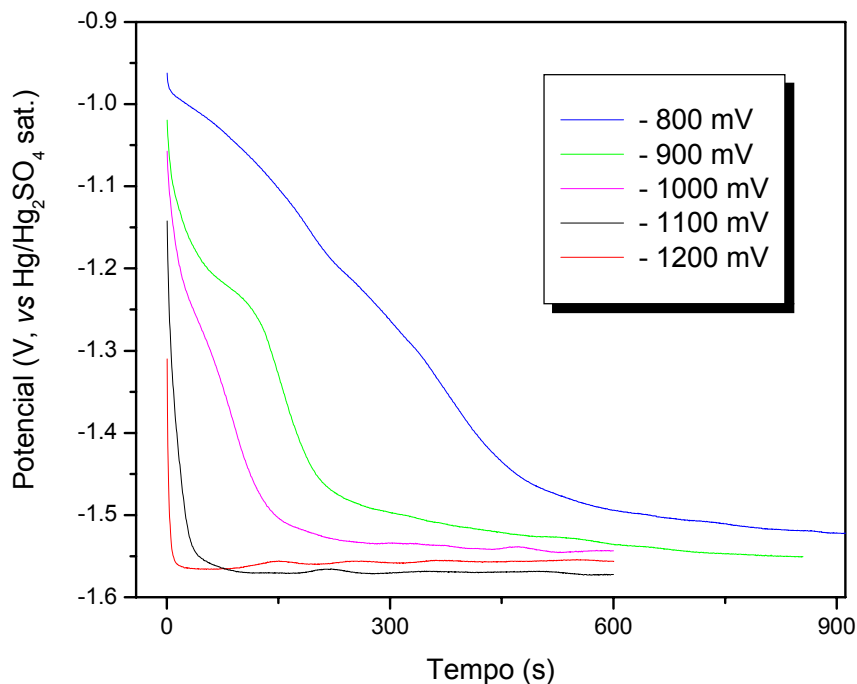


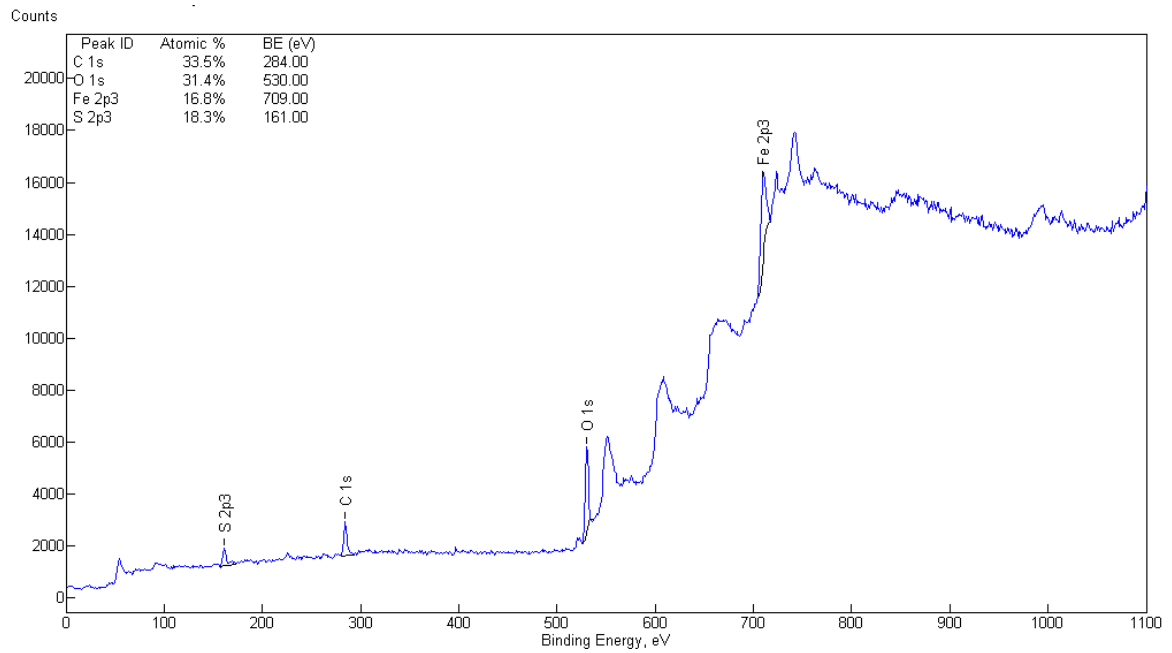
Figura 27 – Curvas de redução galvanostática dos filmes formados durante 5 minutos a diferentes potenciais anódicos: - 0,8, -0,9, -1,0, -1,1 e -1,2 V, corrente catódica = 0,05 mA

4.1.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

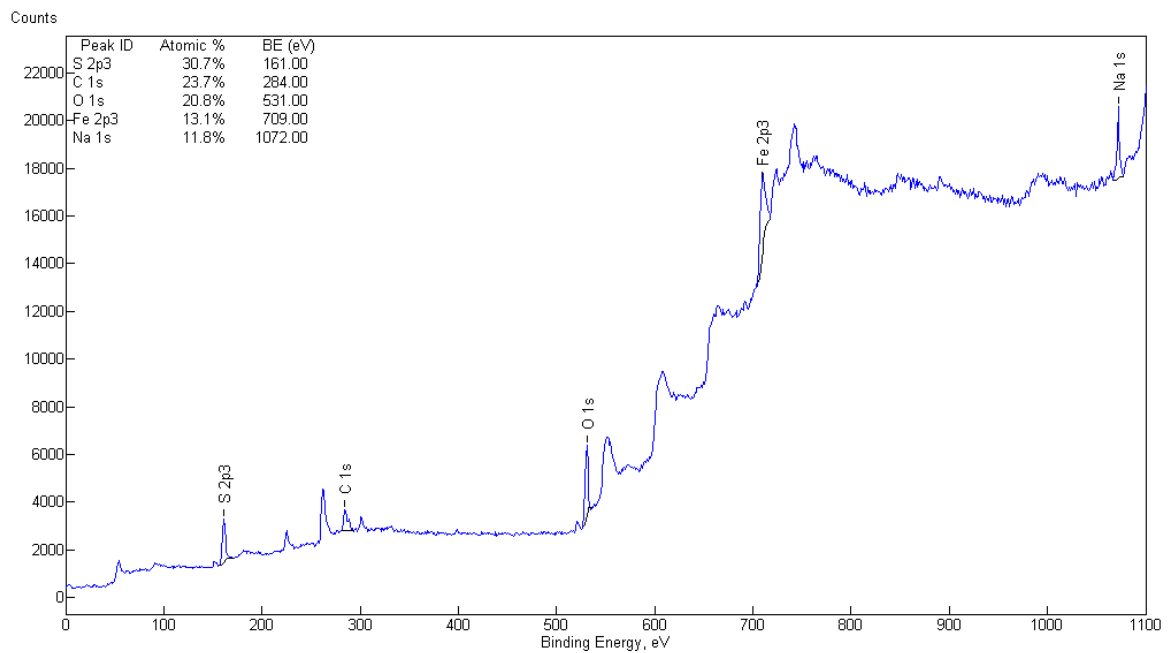
Um dos grandes desafios encontrados no estudo de filmes compostos por sulfetos de ferro está relacionado à dificuldade de caracterização adequada de sua composição e natureza, devido à alta susceptibilidade à oxidação e descaracterização por exposição ao ar. Isto pode comprometer a confiabilidade dos resultados obtidos por técnicas *ex-situ* de análise de filmes.

Considerando esta limitação, o foco principal deste trabalho não era determinar a composição dos filmes gerados durante os testes. Entretanto, foi empregada uma técnica de análise de superfícies por XPS com o intuito de avaliar se ocorria a formação de sulfeto de ferro na região do pico (2A), juntamente com óxidos/hidróxidos, ou somente na região (3A) - Figura 24. Para isto, foram preparadas duas amostras: uma (amostra 1) foi submetida a uma voltametria até o potencial de -1,2 V (somente varredura anódica - 1^o ciclo), enquanto na outra (amostra 2) se aplicava uma voltametria de 3 ciclos, parando o último ciclo no potencial de -1,2 V da trajetória anódica.

As amostras foram analisadas inicialmente como recebidas e posteriormente após limpeza com bombardeamento de íons de argônio durante 15 e 30 minutos. Este procedimento foi adotado para remover a contaminação superficial decorrente da exposição das amostras ao ambiente. Como exemplo, na Figura 28 estão mostrados os espectros exploratórios de XPS referentes às duas amostras, após 15 minutos de erosão iônica. Os principais elementos encontrados foram enxofre, ferro, oxigênio, carbono e, para o corpo de prova 2, detectou-se também sódio. Na Tabela III é apresentada uma avaliação semi-quantitativa de cada elemento nas duas condições. Como resultado da operação de limpeza da superfície, verifica-se uma diminuição significativa da quantidade relativa de carbono na amostra com o tempo de bombardeamento, sobretudo nos primeiros 15 minutos. Também se observa a redução do teor de oxigênio, pois ocorre a remoção da camada mais externa da amostra que estava mais susceptível à oxidação.



(A)



(B)

Figura 28 – Espectros exploratórios de XPS referentes às amostras 1 (A) e 2 (B), após limpeza de 15 minutos com argônio

Tabela III – Avaliação semi-quantitativa dos elementos nas amostras analisadas por XPS

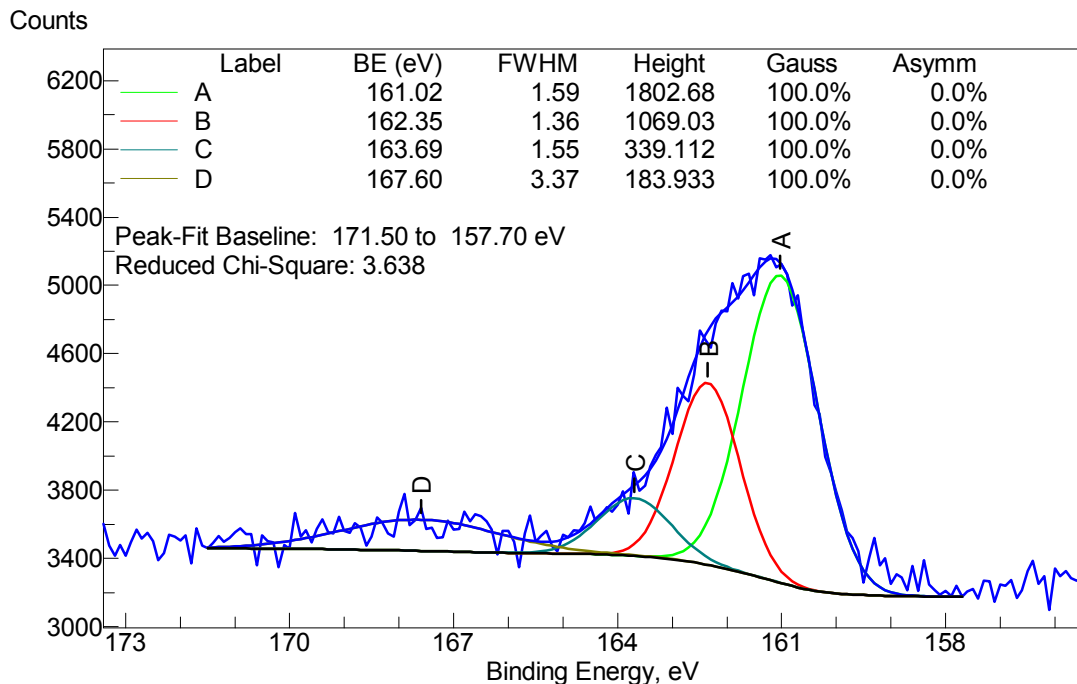
Elemento (% atômica)	Filme formado até -1,2 mV da varredura anódica do ciclo 1 (AMOSTRA 1)			Filme formado até -1,2 mV da varredura anódica do ciclo 3 (AMOSTRA 2)		
	0 min	15 min	30 min	0 min	15 min	30 min
C	46	33,5	29,3	37,2	23,7	27,7
Fe	6,2	16,8	24,9	6,7	13,1	12,9
S	8,4	18,3	13,3	22,7	30,7	30,2
O	39,4	31,4	32,5	23,6	20,8	21,4
Na	---	---	---	9,8	11,8	7,8

A partir da avaliação dos espectros específicos de oxigênio (O 1s), ferro (Fe 2p), e enxofre (S 2p) - Figura 29, verificou-se grande semelhança entre os espectros das amostras 1 e 2 e que, provavelmente, estas constituem-se de sulfetos e óxidos/hidróxidos. Quanto à ocorrência de sulfetos de ferro especificamente, os dados indicam que estejam presentes nas duas amostras e sejam os responsáveis pelos dois primeiros picos definidos na deconvolução das curvas do enxofre (picos A e B). Não se pode, no entanto, determinar exatamente os tipos de sulfetos e suas estequiometrias, devido à proximidade de suas energias de ligação e possibilidade de sobreposição de picos (podem variar de aproximadamente 160 até 163,5 eV – WAGNER *et al.*, 1992). Além disso, o equipamento que se está utilizando apresenta uma resolução de 0,8 eV, o que não permite distinguir variações de energia menores do que esta. SOSA *et al.* (2003) citou, por exemplo, a similaridade de um espectro obtido para uma amostra contendo pirrotita (161 eV) e sulfeto deficiente em ferro (163 eV) com outra amostra contendo pirita.

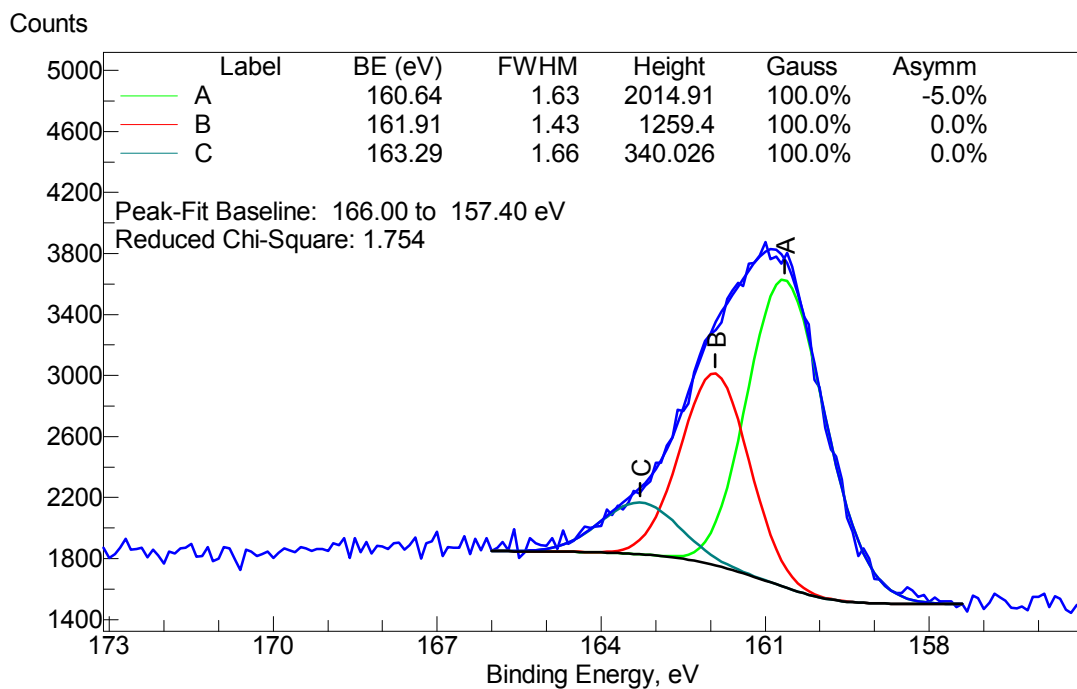
O terceiro pico que se observa em ambas as deconvoluções (pico C - Figura 29) pode ser relativo à formação de enxofre elementar, durante a voltametria ou como resultado da oxidação de parte do sulfeto de ferro formado. E o quarto pico (D),

visualizado somente para a amostra 1 coincide, por exemplo, com a energia de ligação do SO_2 .

Com base no que foi exposto, acredita-se que esteja sendo formado sulfeto de ferro não só na região de aumento de corrente (3A) - Figura 24, mas também na região de potenciais até -1,2 V. Entretanto, neste último caso, esta formação deve ocorrer em cinética mais lenta, considerando as menores quantidades relativas de enxofre presentes na amostra 1 (Tabela III).



(A)



(B)

Figura 29 - Espectros de XPS de S 2p referentes às amostras 1 (A) e 2 (B), após limpeza de 15 minutos com argônio

4.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA – A TÉCNICA PROPOSTA

Uma vez tendo sido estudado o comportamento eletroquímico do sistema, pode-se passar à análise da metodologia proposta de monitoramento da corrosão.

Para avaliação da destruição do filme de sulfeto pelo cianeto, foi feita adição controlada deste íon (no caso 1000 ppm) a um sistema contendo um filme de sulfeto formado sobre a superfície do aço, monitorando as conseqüentes alterações observadas na curva de voltametria.

A Figura 30 apresenta a curva resultante para o ensaio realizado na faixa de -1,75 e -0,8 V. As linhas em preto referem-se ao processo de formação e estabilização da película sobre o eletrodo de aço (condição sem cianeto), enquanto as vermelhas representam a situação após a introdução do íon cianeto à solução.

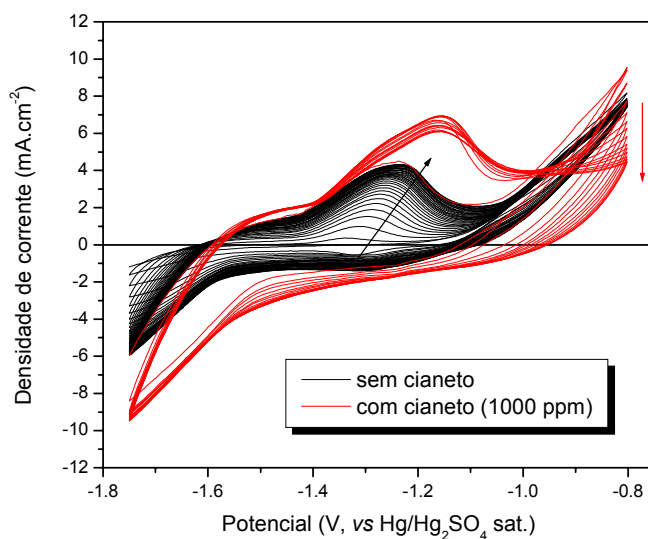


Figura 30 - Voltamograma obtido entre -1,75 V e -0,8 V (ER = Hg/Hg₂SO₄ sat.), VV = 10 mV.s⁻¹, 50 ciclos, sistema aço carbono – Na₂S 0,05 M sem e com cianeto (adição no 36º ciclo), pH inicial = 9

Foram também realizados ensaios alterando-se os limites anódicos das curvas de voltametria: até -0,9 V (Figura 31) e até -1,1 V (Figura 32).

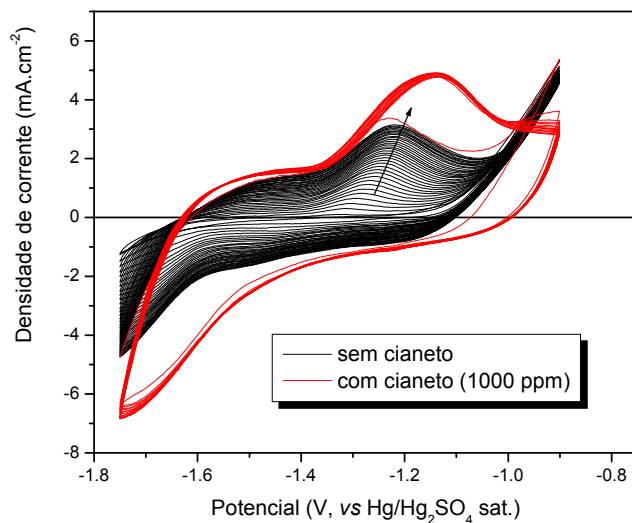


Figura 31 - Voltamograma obtido entre $-1,75$ V e $-0,9$ V (ER = Hg/Hg₂SO₄ sat.), VV = 10 mV.s⁻¹, 50 ciclos, sistema aço carbono – Na₂S 0,05 M sem e com cianeto (adição no 37º ciclo), pH inicial = 9

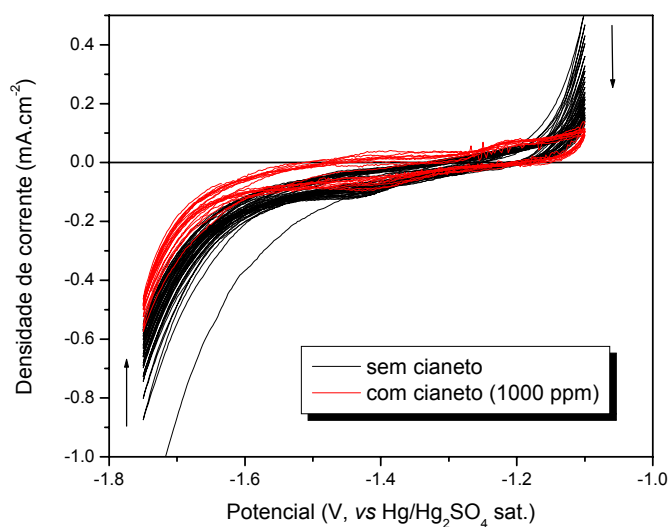


Figura 32 - Voltamograma obtido entre $-1,75$ V e $-1,1$ V (ER = Hg/Hg₂SO₄ sat.), VV = 10 mV.s⁻¹, 40 ciclos, sistema aço carbono – Na₂S 0,05 M sem e com cianeto (adição no 31º ciclo), pH inicial = 9

4.2.1. Sistema sem cianeto

Considerando a condição sem cianeto da Figura 30 (curvas em preto), nota-se com a ciclagem o aumento progressivo da corrente envolvida no processo relativo ao patamar (1A) e, principalmente, do pico anódico principal (2A), além de um deslocamento dos potenciais de pico deste último para valores mais positivos. Esta situação ocorre até que seja atingida uma condição pseudo-estacionária do sistema eletroquímico, quando então se considera que o filme formado sobre a superfície do eletrodo atingiu um estágio de estabilização, para que possa então ser feita a injeção do cianeto ao sistema.

Como pode ser observado a partir das Figuras 30 a 32, o limite anódico tem influência direta no crescimento do pico nos ciclos sucessivos, ou seja, o comportamento do pico (2A) está relacionado às reações predominantes na região (3A). Na voltametria realizada até -1,1 V, por exemplo, não foi identificado aumento ou deslocamento visível dos picos anódicos. Já na voltametria realizada até -0,9 V pode-se observar comportamento similar ao obtido para -0,8 V, apenas com valores inferiores de corrente de pico. Para efeito de comparação, a Figura 33 mostra o quinto ciclo de cada voltametria nas três diferentes faixas, ainda sem cianeto adicionado.

Além do limite anódico, o catódico também influencia no comportamento do pico anódico nos ciclos sucessivos, sendo que se não for atingido um determinado valor catódico, não ocorre a evolução do pico, mesmo que o limite anódico seja -0,8 V, por exemplo.

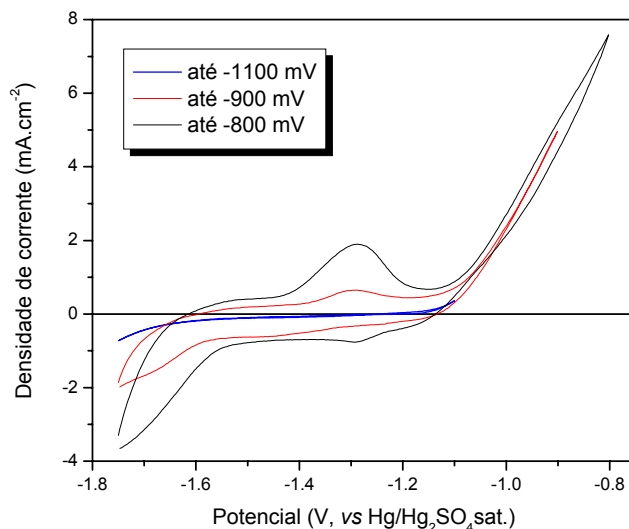


Figura 33 - Voltamograma obtido entre $-1,75$ V e diferentes limites anódicos: $-1,1$; $-0,9$ e $-0,8$ V (ER = Hg/Hg₂SO₄ sat.), VV = 10 mV.s⁻¹, 5º ciclo de cada curva, sistema aço carbono – Na₂S $0,05$ M, antes da adição do cianeto, pH inicial = 9

Como será de interesse posterior para compreensão da técnica de monitoramento que está sendo avaliada, é importante investigar a(s) causa(s) do aumento e do deslocamento do pico anódico (2A), considerando como base a curva adquirida até $-0,8$ V - Figura 30.

Hipóteses prováveis para a evolução do pico (2A) – SEM CIANETO:

1) Aumento de área/porosidade do filme formado

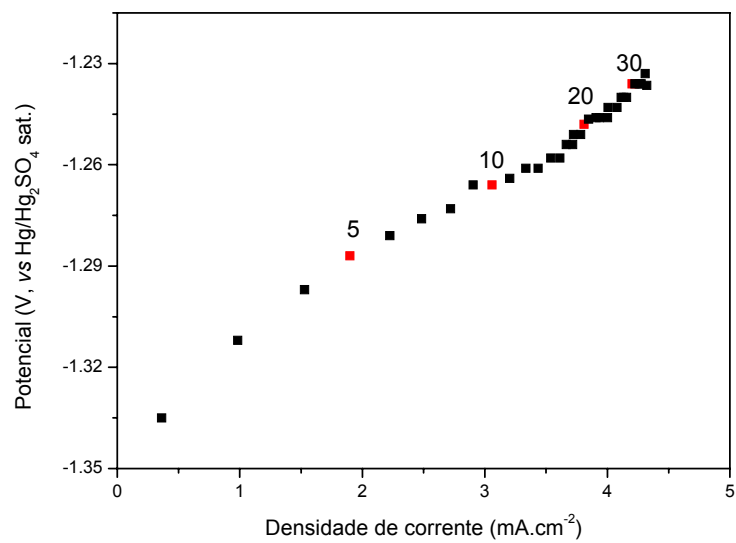
Com a ciclagem pode estar ocorrendo um espessamento do filme e o aumento do pico pode ser resultado de um aumento do fator de rugosidade e de processos de crescimento tridimensional do filme. Tal comportamento é observado, por exemplo, em curvas de polarização cíclica de ferro em soluções de KOH ou NaOH (SARASOLA *et al.*, 1988; CERNY e MICKA, 1989). Poderia estar havendo a formação de um filme na região anódica (3A), por exemplo mackinawita (Fe_(1+x)S), com elevada porosidade e alta área superficial, resultando em aumento da densidade de corrente no ciclo posterior.

2) Aumento da condutividade e/ou mudança da estequiometria do filme

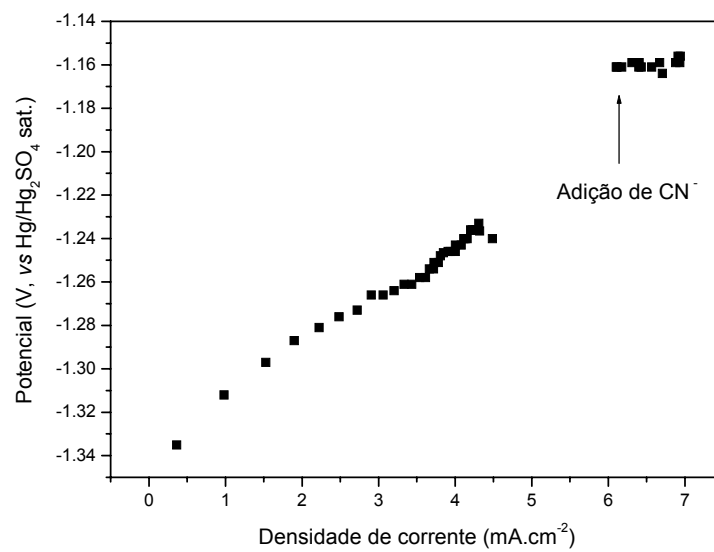
Outra hipótese a ser considerada seria uma possível mudança nas características do filme, com conseqüente alteração em sua condutividade e/ou poder de proteção. Considerando que o filme de sulfeto de ferro pode se apresentar em diversas estequiometrias, poderia estar havendo alguma transformação de uma espécie a outra.

Em soluções de NaOH existem indícios de que a redução catódica do filme de óxido/hidróxido formado sobre ferro pode não conduzir à dissolução do mesmo, mas sim à formação de uma camada eletroquimicamente ativa, a qual não contribui significativamente para a queda de potencial no sistema metal / filme / eletrólito. Assim, repetidos ciclos de passivação / redução promovem o sucessivo espessamento do filme, consistindo de uma camada do tipo barreira de espessura constante e uma camada porosa não protetora com espessura crescente a cada ciclo (BÜCHLER *et al.*, 1997).

Na Figura 34 (A) estão apresentados os dados de potencial de pico e de densidade de corrente de pico - relativos ao processo (2A) – obtidos durante a ciclagem para o sistema sem cianeto. Nos ciclos iniciais do processo de formação do filme, não se verifica um comportamento linear entre o potencial e a corrente, o que pode ser indicativo da ocorrência de mudanças no filme (de estequiometria, de estrutura, dentre outras). A partir de aproximadamente 15 ciclos começa a ser definida uma região linear e o filme tende a um estado pseudo-estacionário. Somente após esta condição ter sido atingida se faz a adição do íon cianeto ao sistema, para garantir que qualquer alteração verificada no filme seja relativa à ação do CN^- . Na Figura 34 (B) pode-se identificar mais nitidamente o processo de estabilização do filme antes da alteração da solução.



(A)



(B)

Figura 34 – Evolução dos valores de potencial e densidade de corrente de pico (E_{pico} e i_{pico}) durante o processo de ciclagem relativos ao pico (2A) da Figura 30: (A) sistema sem cianeto, com identificação dos ciclos 5, 10, 20 e 30 e (B) com dados após adição do cianeto para comparação

Observação: Foi omitido o ponto relativo ao primeiro ciclo, por não apresentar região de pico bem definida.

3) Variação da concentração de espécies ativas

Como não existia reposição constante da solução de trabalho, o aumento e deslocamento do pico também poderia ser resultado da variação da concentração de espécies ativas em solução (por exemplo, diminuição de HS^-) até atingir a saturação, que poderia estar representada pela tendência à estabilização da curva. Sabe-se que mudanças nas razões entre as concentrações de OH^- e HS^- podem alterar a natureza do filme formado (óxido/hidróxido e/ou sulfeto).

4) Mudança do pH da solução

Observou-se uma variação significativa de pH da solução durante a realização dos ensaios, provavelmente devido ao arraste de H_2S pela corrente de gás N_2 usada para prevenir a entrada de oxigênio na célula. Assim sendo, como não havia reposição do gás, o pH inicial ajustado para 9 alterava-se para cerca de 11 ao final da aquisição de uma voltametria como a que foi mostrada na Figura 30, por exemplo. Por este motivo, torna-se muito importante a avaliação futura da técnica em solução tampão.

Sabe-se que o pH é uma das variáveis mais importantes no mecanismo de corrosão por sulfetos, já que interfere tanto na estabilidade das espécies de sulfeto em solução, quanto na estabilidade dos filmes formados.

Considerando as regiões de equilíbrio das espécies de sulfeto apresentadas na Figura 2 (mostrada novamente a seguir), vê-se, entretanto, que na faixa de variação de pH deste experimento praticamente não há mudança na curva de estabilidade e se tem praticamente 100 % do sulfeto na forma de HS^- , que é o íon que atua nas reações de corrosão nas unidades reais de craqueamento.

Quanto ao potencial de pico relativo à formação de filme na região (2A), a tendência geral seria que a variação de pH para valores mais alcalinos provocasse um deslocamento dos potenciais de estabilidade dos filmes para valores mais negativos (e não para valores positivos como ocorreu na curva em análise) - Figura 30.

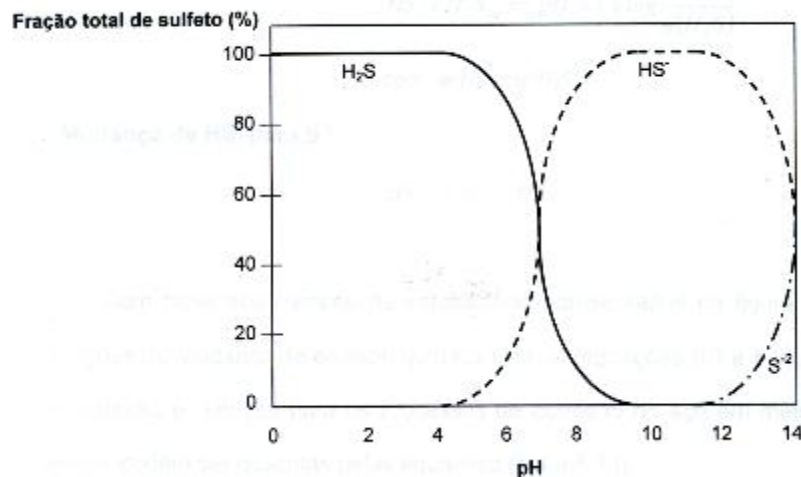


Figura 2 – Porcentagem de concentração das espécies H_2S , HS^- e S^{2-} em função do pH em meio aquoso

(BOUCHER, 1969 In ZAMANZADEH, 1990)

Com a finalidade de avaliar a influência das mudanças da solução no comportamento eletroquímico do sistema, foram comparadas as curvas de voltametria obtidas em três situações distintas: 1) solução nova; 2) solução usada após 10 ciclos de voltametria (lixava-se novamente o eletrodo e este era recolocado no eletrólito para aquisição de nova voltametria); 3) solução usada após 20 ciclos de voltametria. Pode-se notar na Figura 35 que ocorre uma mudança na região do pico (2A) em virtude do uso continuado da solução, porém tal alteração diz respeito somente aos valores de potencial, não justificando portanto alterações de densidade de corrente.

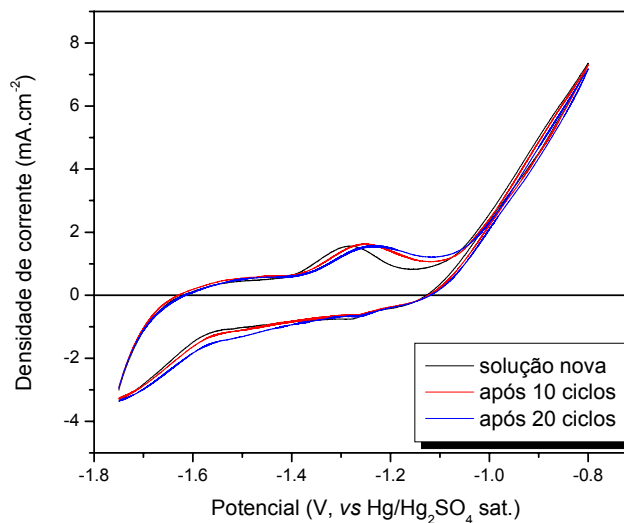


Figura 35 – Comparação do quinto ciclo das curvas de voltametria obtidas em condições diferentes: solução nova e soluções usadas após 10 ciclos e 20 ciclos; sistema aço carbono – Na₂S 0,05 M

4.2.2. Sistema com cianeto

Após estabilização da curva na condição sem cianeto, realizou-se a injeção de 1000 ppm de CN⁻ (solução de KCN), para monitoramento de sua influência sobre o filme. Logo no ciclo seguinte à adição foram verificadas modificações significativas (curvas em vermelho - Figura 30) em relação à condição sem cianeto (curvas em preto), tanto no ramo anódico, quanto catódico. Este é um indicativo de que a técnica de voltametria poderia ser usada no monitoramento da corrosão, desde que se comprove que realmente tal efeito tenha sido causado pela influência negativa do cianeto na estabilidade do filme. Esta destruição do filme é a etapa crucial no processo de corrosão e posterior geração de hidrogênio nas unidades de craqueamento de petróleo e, quanto antes for detectada, mais rapidamente poderão ser tomadas as ações corretivas de controle da corrosão.

Mais uma vez, uma região de especial interesse seria o pico (2A), que sofreu aumento abrupto e deslocamento para potenciais mais positivos. Além de estar

relacionado à formação de um filme, a utilização de um ponto de máximo na curva seria interessante para fins de monitoramento. Para evidenciar isto, foram plotados os valores de densidade de corrente e potencial de pico, além de densidade de carga de meio pico - Figura 36. Nestes perfis, percebe-se nitidamente a tendência de estabilização dos valores durante formação do filme (em preto) e posterior descontinuidade abrupta ocasionada pela entrada do cianeto no sistema. Após o primeiro aumento da densidade de corrente de pico, observa-se que os valores começam a decrescer (cerca de cinco ciclos após a adição). Este fenômeno deve estar associado ao consumo progressivo do cianeto injetado, através da reação principal com o filme de sulfeto e pela eventual participação em reações paralelas (descritas no capítulo de Materiais e Métodos deste trabalho).

As variáveis apresentadas (i_{pico} , E_{pico} e $q_{1/2 \text{ pico}}$) poderiam ser utilizadas como parâmetros de controle, sendo estipulado por exemplo um valor de *set-point* calculado com base na diferença entre o valor medido e o anterior, em forma de desvio absoluto (Figura 37) ou desvio relativo percentual (Figura 38).

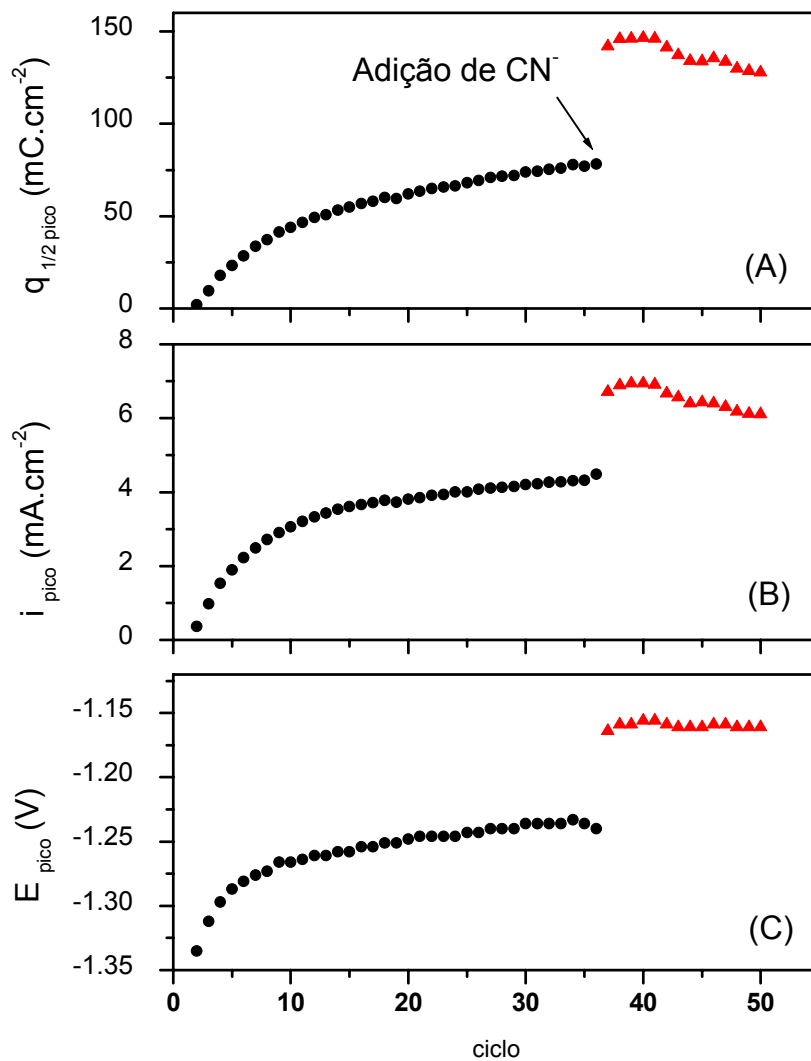


Figura 36 - Variação de densidade de carga de meio pico (A), densidade de corrente de pico (B) e potencial de pico (C), durante a estabilização (em preto) e após a adição de 1000 ppm de cianeto (em vermelho); valores relativos ao pico anódico (2A) da Figura 30

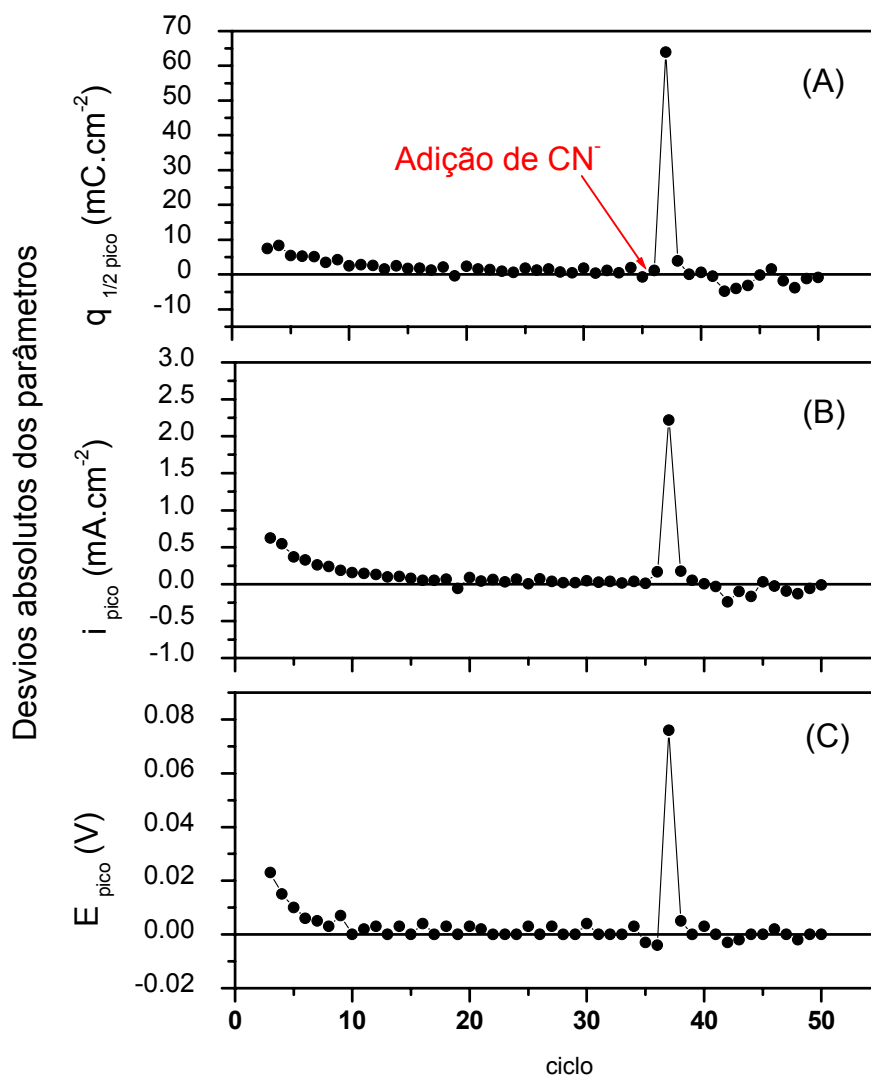


Figura 37 – Desvios absolutos* dos valores de densidade de carga de meio pico (A), densidade de corrente de pico (B) e potencial de pico (C), durante a estabilização e após a adição de 1000 ppm de cianeto; valores relativos à Figura 30

* Observação: O desvio absoluto foi calculado como:
D.A. = (valor medido atual – valor anterior)

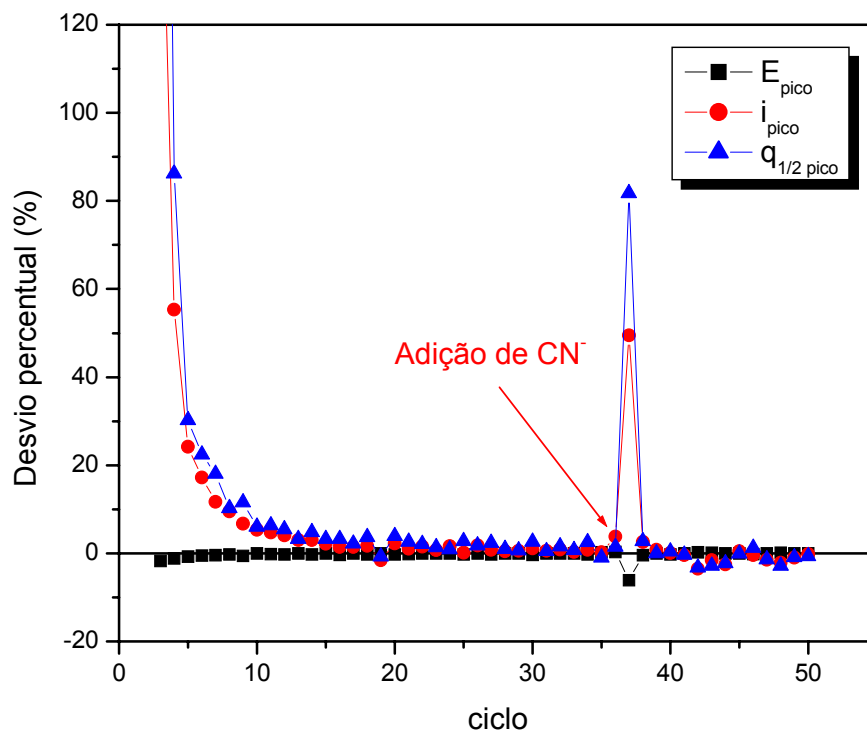


Figura 38 – Desvios relativos percentuais* dos valores de densidade de carga de meio pico, densidade de corrente e potencial de pico, durante a estabilização e após a adição de 1000 ppm de cianeto; valores relativos à Figura 30

* Observação: O desvio relativo percentual foi calculado como:
 D.R. = [(valor medido atual – valor anterior) / valor anterior] x 100

A partir das Figuras 37 e 38 nota-se que a utilização dos desvios dos parâmetros em vez dos valores absolutos seria uma abordagem muito interessante para fins de monitoramento, já que tornaria ainda mais nítida a mudança de comportamento do sistema decorrente da ação deletéria do cianeto sobre o filme. Os desvios absolutos obtidos logo após injeção de cianeto em relação aos parâmetros i_{pico} , E_{pico} e $q_{1/2\ pico}$ foram de: $2,22\ mA.cm^{-2}$; $0,076\ V$ e $63,9\ mC.cm^{-2}$; enquanto os desvios relativos percentuais foram de: 49%; -6,1% e 82%, respectivamente. Pode-se observar que os valores de densidade de carga são os que apresentam a maior variação percentual.

Assim como para o caso do sistema sem cianeto e considerando que este

comportamento seria a base da técnica de monitoramento proposta, torna-se imprescindível compreender a(s) prováveis causa(s) do aumento da densidade de corrente e deslocamento do pico anódico da região (2A), as quais podem ser as mesmas já consideradas para a situação sem cianeto ou ainda outras hipóteses elaboradas especificamente para o caso de injeção do CN^- .

Hipótese provável para a evolução do pico (2A) – COM CIANETO:

5) *Destruição do filme pelo cianeto*

Esta seria a causa que se deseja avaliar com o teste, pois a reação que deve ser monitorada é justamente o ataque do cianeto ao filme de sulfeto, conforme reação [7]. Como resultado, forma-se um complexo de ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$), o qual é solúvel e não mais confere proteção ao aço.

Experimentos com a adição de outros agentes complexantes, como EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) e citrato ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$), indicaram o aumento da dissolução anódica do ferro (IWAWAKI e MATSUMOTO, 1996; MODIANO *et al.*, 2004) e conseqüente crescimento do pico anódico relativo à transição de Fe para Fe(II), justificado pela formação de espécies solúveis e estáveis com o Fe(II) (MODIANO *et al.*, 2004).

4.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Para maior compreensão dos fenômenos envolvidos durante a voltametria, foram realizados ensaios de impedância eletroquímica, que permitem individualizar os processos predominantes no sistema sob análise. Com isso, pretendia-se elucidar o(s) possível (possíveis) motivo(s) do aumento e deslocamento do pico, tanto durante a ciclagem para formação e estabilização do filme (antes da introdução do CN^- ao sistema),

como também após a injeção deste íon, que seria o princípio da técnica de monitoramento proposta.

A Figura 39 apresenta as curvas de voltametrias cíclicas obtidas sucessivamente para perfazer 5, 10, 20, 30 e 37 ciclos (este último com a adição de 1000 ppm de CN⁻). De forma intercalada foram obtidos espectros de impedância eletroquímica nos respectivos potenciais de pico dos ciclos acima citados. Os correspondentes diagramas de Nyquist (impedância - Z e admitância - Y) e de Bode (ângulo de fase - θ , magnitude da impedância - $\log |Z|$) encontram-se nas Figuras 40 e 41.

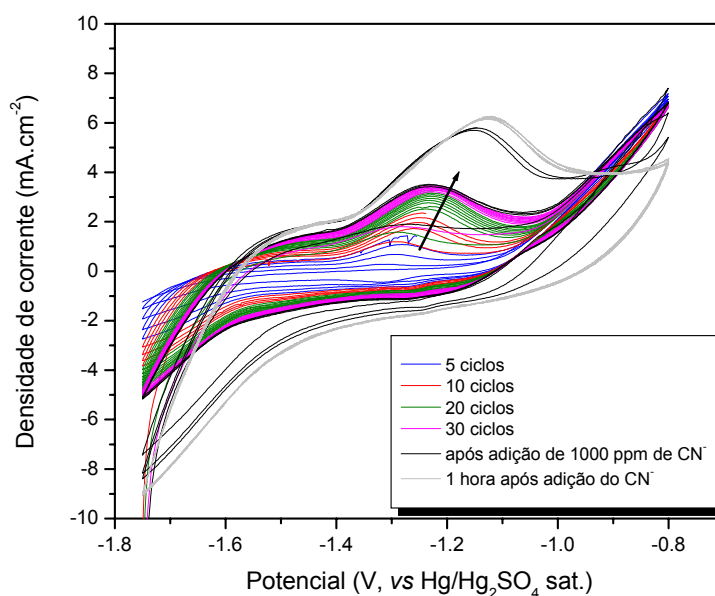
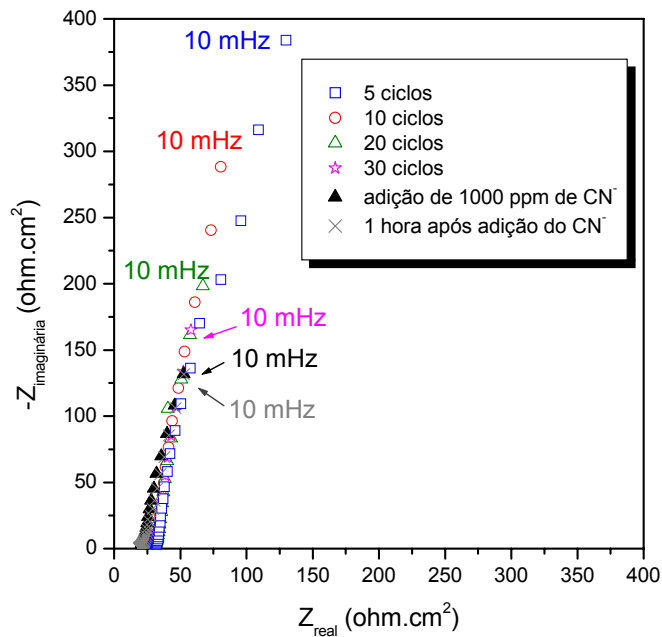
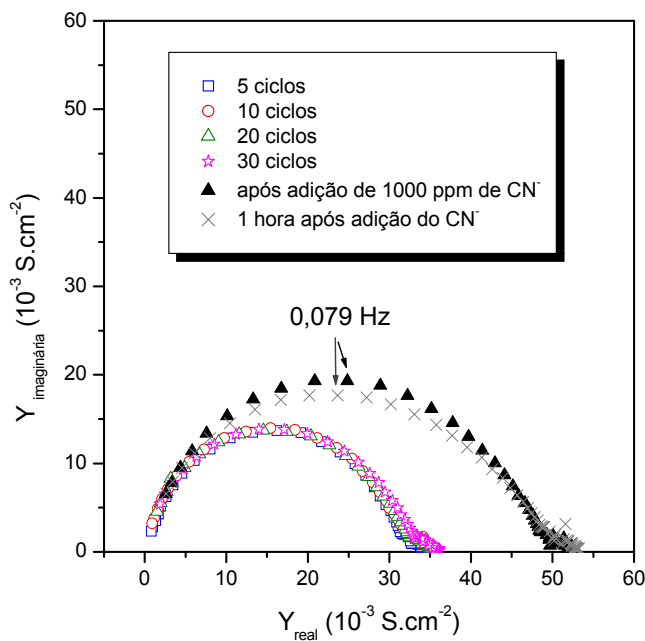


Figura 39 - Voltamogramas obtidos entre -1,75 V e -0,8 V (ER = Hg/Hg₂SO₄ sat.), VV = 10 mV.s⁻¹, sistema aço carbono - Na₂S 0,05 M, antes e após adição do cianeto, pH inicial



(A)



(B)

Figura 40 – Gráficos de Nyquist Z (A) e admitância Y (B) para ciclos sucessivos antes e após adição de CN^- , intervalo de freqüências = 10 kHz a 10 mHz; potencial aplicado = potencial de pico da voltametria*, amplitude do potencial AC = 5 mV, sistema aço carbono – Na_2S 0,05 M

*Potenciais de pico para cada ciclo: $E_5 = -1,264 \text{ V}$; $E_{10} = -1,244 \text{ V}$; $E_{20} = -1,230 \text{ V}$; ; $E_{30} = -1,228 \text{ V}$; ; $E_{\text{adição } \text{CN}^-} = -1,147 \text{ V}$; $E_{1 \text{ h após}} = -1,120 \text{ V}$

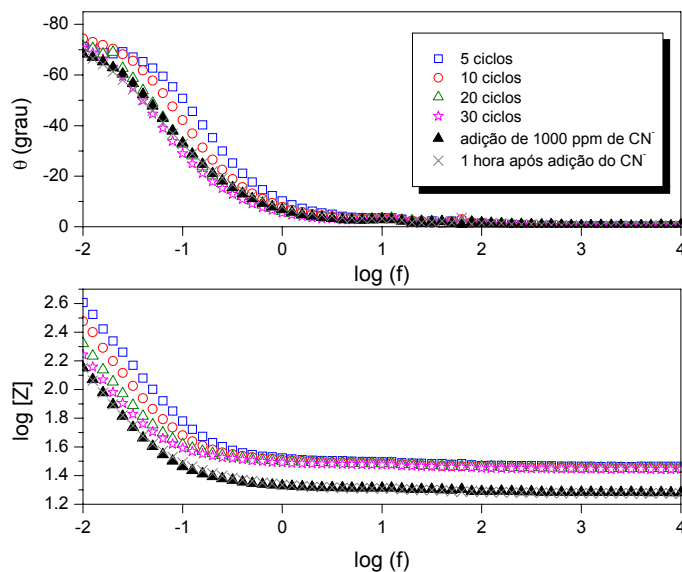


Figura 41 – Diagramas de Bode para ciclos sucessivos antes e após adição de CN⁻, intervalo de frequências = 10 kHz a 10 mHz; potencial aplicado = potencial de pico da voltametria, amplitude do potencial AC = 5 mV, sistema aço carbono – Na₂S 0,05 M

A partir do diagrama de Nyquist de Impedância (Z) - Figura 40 (A), observou-se que os dados não atingem um limite de baixa frequência e apresentam apenas um semicírculo parcial. Segundo COTTIS e TURGOOSE (1999), isto pode acontecer se RC for elevado, por exemplo, com um metal passivo (resistência alta) ou com um filme condutor poroso que tenha grande área superficial e capacitância, tal como um filme de sulfeto. O comportamento do diagrama de Nyquist de Admitância (Y) - Figura 40 (B) também é condizente com o caso de um sistema capacitivo, pois este mostra um semicírculo fechado. Outro indicativo de que o sistema apresenta características capacitivas é o fato de que os valores máximos de ângulo de fase (θ) no digrama de Bode (Figura 41) encontram-se próximos de 70 °, sendo 90 ° o valor para capacitores ideais.

Normalmente utiliza-se o gráfico de Impedância para estimativa de alguns parâmetros do sistema, entretanto no caso de semicírculo parcial, torna-se difícil realizar

a extrapolação no limite de baixas freqüências. Por este motivo optou-se por utilizar os dados de Admitância em vez de Impedância, conforme recomendado em literatura especializada (COTTIS e TURGOOSE, 1999).

Abaixo segue descrição da metodologia para cálculo dos parâmetros do sistema:

- 1) A partir da extrapolação na região de altas freqüências do gráfico de Bode ($\log |Z|$) foi obtida a resistência da solução (R_s).
- 2) O valor da resistência de polarização (R_p) foi calculado com base no valor de $1/(R_p + R_s)$ determinado por extrapolação a baixas freqüências no gráfico de Admitância.
- 3) A capacitância do sistema (C) foi determinada de duas maneiras distintas para comparação:

(a) Usando o valor de freqüência referente ao ponto máximo no gráfico de Admitância - Equação [32], derivada da Equação [25]:

$$C = \frac{(R_s + R_p)}{2\pi f_{\max}(R_s \cdot R_p)} \quad [32]$$

(b) Construindo a reta de inclinação igual a -1 no trecho do gráfico Bode ($\log |Z|$) correspondente ao ponto em que o ângulo de fase é máximo. Faz-se a extrapolação desta reta e a capacitância é calculada a partir do valor de $\log |Z|$ relativo a $f = 0,16$ Hz – Equação [33], derivada da Equação [26]:

$$C = 1 / | Z_{(f = 0,16 \text{ Hz})} | \quad [33]$$

Na Tabela IV estão compilados os valores estimados pela impedância: resistência da solução (R_s), resistência de polarização (R_p) e capacitância do sistema (C); juntamente com os parâmetros relativos à voltametria: potencial de pico (E_p), densidade de corrente de pico (i_p) e densidade de carga de meio pico ($q_{1/2 \text{ pico}}$). Tais dados encontram-se também apresentados na forma de gráficos na Figura 42.

Os valores de capacitância determinados pelos métodos (a) e (b) apresentaram diferenças entre si cada vez mais significativas ao longo dos ciclos. Considerou-se mais confiável o resultado obtido pelo método (a) porque, para o método (b), a região de frequências intermediárias em que se teria uma reta igual a -1 não estava completamente definida no espectro, comprometendo a precisão do cálculo.

Tabela IV – Comparação dos parâmetros estimados pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e pela Voltametria Cíclica

Ciclos	Dados de Impedância				Dados de Voltametria		
	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (a) ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	C (b) ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	E_{pico} (V)	i_{pico} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$q_{1/2 \text{ pico}}$ ($\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$)
5	29,10	2028	0,0361	0,0317	-1,264	1,427	22,26
10	28,26	3617	0,0563	0,0444	-1,244	2,347	39,91
20	28,09	4817	0,0843	0,0605	-1,230	3,208	57,09
30	27,79	4691	0,0987	0,0651	-1,228	3,448	65,64
37 (*) Adição de CN^-	19,10	2004	0,1169	0,0777	-1,147	5,8	126,5

(*) No ciclo 34 foram adicionados 1000 ppm de CN^- à solução.

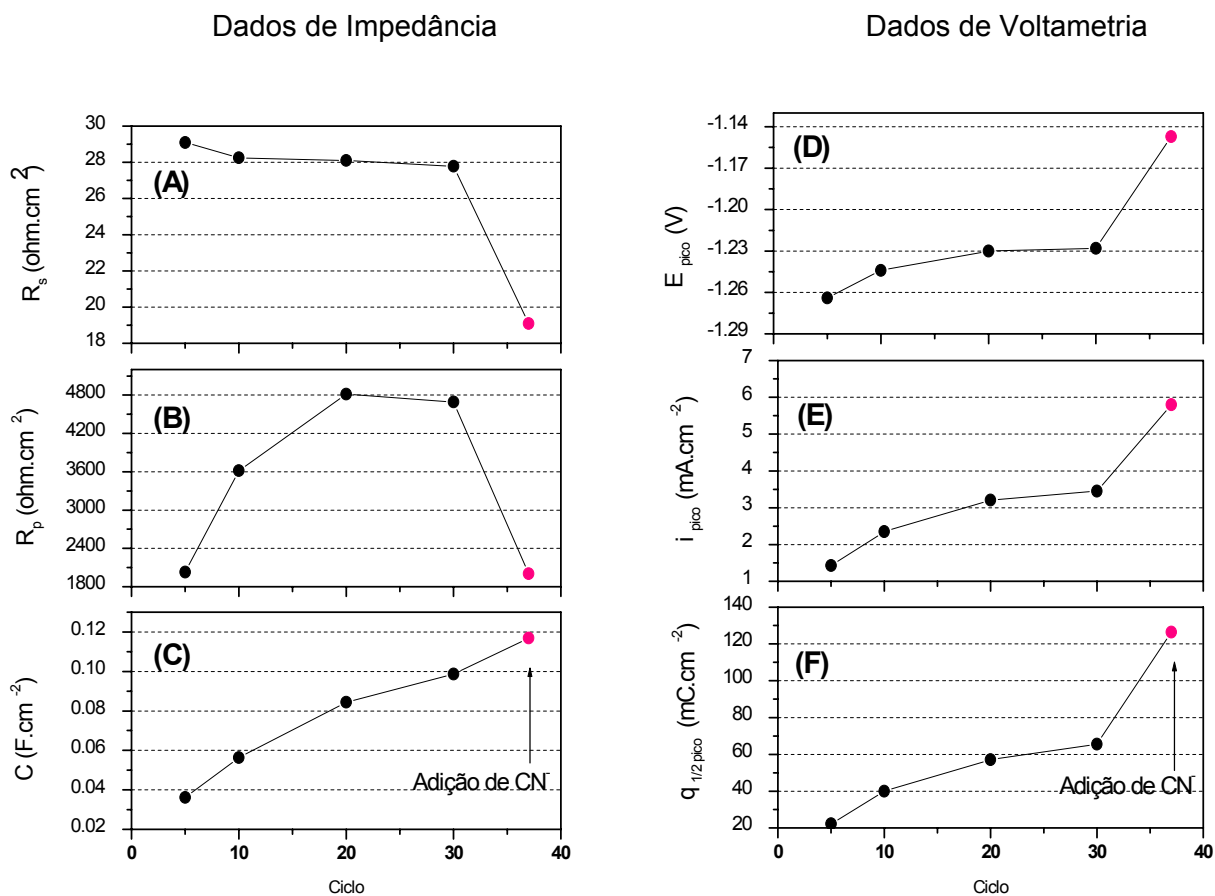
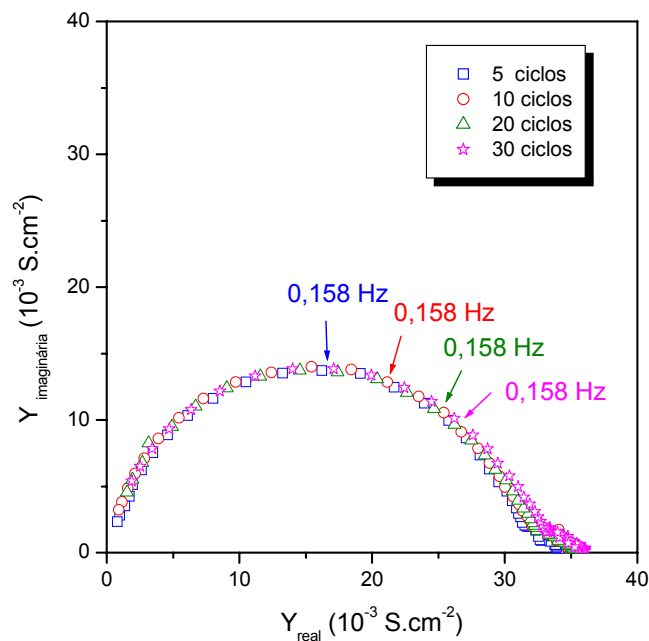


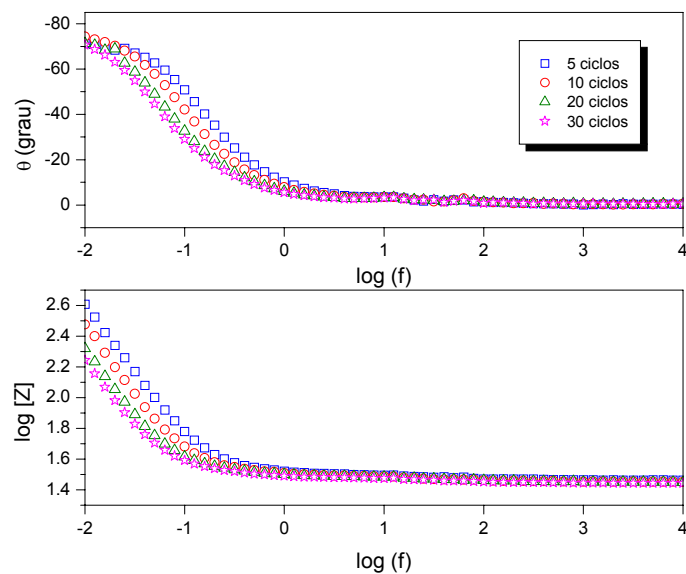
Figura 42 – Evolução com os ciclos dos parâmetros estimados pela EIE: (A) resistência da solução, (B) resistência de polarização e (C) capacitância – método de cálculo (a); e pela voltametria cíclica: (D) potencial de pico, (E) densidade de corrente de pico e (F) densidade de carga de meio pico. Pontos em preto: antes da adição de CN^- , vermelho: após adição de CN^- .

4.3.1. Sistema sem cianeto

Com o intuito de facilitar a visualização e interpretação, na Figura 43 estão apresentadas somente as curvas relativas ao sistema sem cianeto, contemplando os ciclos de 5 a 30.



(A)



(B)

Figura 43 - Diagramas de Admitância (A) e de Bode (B) para ciclos sucessivos antes da adição de CN^- (5, 10, 20 e 30 ciclos), intervalo de freqüências = 10 kHz a 10 mHz; potencial aplicado = potencial de pico da voltametria*, amplitude do potencial AC = 5 mV, sistema aço carbono – Na_2S 0,05 M

*Potenciais de pico para cada ciclo: $E_5 = -1,264 \text{ V}$; $E_{10} = -1,244 \text{ V}$; $E_{20} = -1,230 \text{ V}$; ; $E_{30} = -1,228 \text{ V}$

Analisando os parâmetros estimados para esta condição (Tabela IV e Figura 42), nota-se que a resistência de polarização aumenta com os ciclos até cerca de 20 ciclos, quando então observa-se uma tendência de estabilização, correspondente ao processo de formação e estabilização do filme. Portanto, não é verdadeira a hipótese de que a condutividade do filme estaria aumentando com o decorrer da ciclagem.

A ordem de grandeza da resistência é relativamente baixa, condizente com características de filmes pouco protetores de sulfeto de ferro (por exemplo, mackinawita). E de fato não se observa na voltametria nenhuma região de passivação representativa, existindo apenas uma região de pseudopassivação após o pico (2A) - Figura 24, na qual os valores de correntes residuais são relativamente altos. Destaca-se que o valor de resistência de polarização após 30 ciclos que foi estimado para este sistema encontra-se na mesma ordem de grandeza daquela obtida em outros trabalhos para filmes de sulfeto. GUEDES (2003), por exemplo, registrou uma resistividade de $3800 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para um filme formado após imersão por cerca de 500 horas em solução tampão de amônia saturada com H_2S .

Quanto à capacitância, esta também aumenta com os ciclos, sendo menor a taxa de aumento entre 20 e 30 provavelmente devido ao fato de que o processo de espessamento do filme tende a um estado pseudo-estacionário. O fato de tanto a resistência como a capacitância do sistema aumentarem deve ser resultado de um processo de espessamento do filme, associado a um aumento de sua porosidade/rugosidade. Sabe-se que filmes de sulfeto de ferro realmente podem ser condutores e porosos, com grande área superficial e capacitância. Este aumento de capacitância (e de área) possivelmente é a causa principal para o crescimento sucessivo do pico de corrente (2A) na voltametria durante a ciclagem - Figura 30.

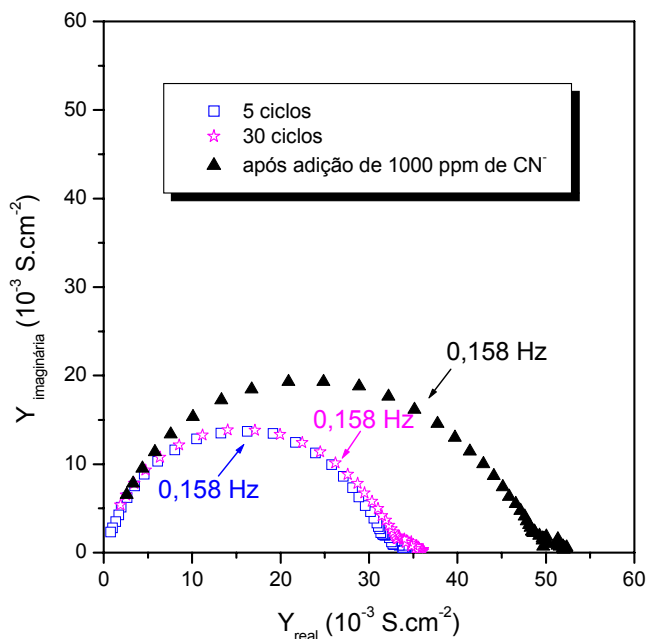
Assim sendo, retornando à interpretação da voltametria antes da adição do cianeto, é possível que um filme de sulfeto de ferro poroso e condutor se forme na região

de aumento de corrente (3A) - Figura 24. No próximo ciclo, já com este filme formado, a área superficial seria maior e, portanto, maior seria a intensidade de corrente no ciclo sucessivo. Isto explicaria a dependência do aumento do pico de corrente com o limite anódico, já que, com o deslocamento para potenciais mais anódicos (positivos), maior quantidade de sulfeto de ferro seria formada e portanto maior seria o efeito do aumento de corrente no ciclo subsequente (Figuras 30 a 32).

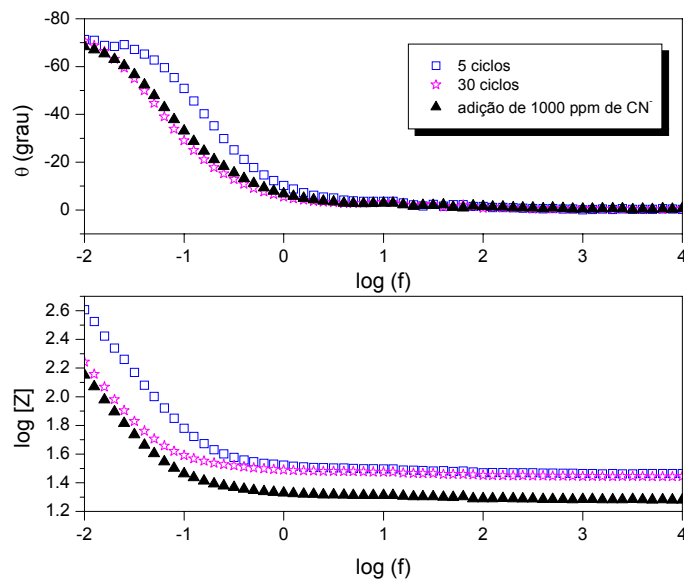
Ainda com relação aos dados da Tabela IV, pode-se dizer que a magnitude da resistência da solução está adequada, pois valores menores do que 30 ohm são ideais e neste caso a solução não irá interferir no sistema durante a medida de impedância. Nota-se, entretanto, que a resistência da solução decresce com o número de ciclos, ou seja, o eletrólito torna-se mais condutor, o que poderia ocorrer devido ao aumento progressivo da concentração de íons metálicos ou outra espécie no eletrólito, por exemplo.

4.3.2. Sistema com cianeto

Na Figura 44 pode-se ver o espectro de impedância adquirido após a adição de 1000 ppm de CN^- e, para comparação, constam também a primeira e a última curva obtida em sistema sem cianeto (5 e 30 ciclos).



(A)



(B)

Figura 44 - Diagramas de Admitância (A) e de Bode (B) para as condições antes (5 e 30 ciclos) e após a adição de CN^- , intervalo de freqüências = 10 kHz a 10 mHz; potencial aplicado = potencial de pico da voltametria*, amplitude do potencial AC = 5 mV, sistema aço carbono – Na_2S 0,05 M

*Potenciais de pico para cada ciclo: $E_5 = -1,264$ V; $E_{30} = -1,228$ V; ; $E_{\text{adição } \text{CN}^-} = -1,147$ V

Novamente percebe-se uma queda no valor de resistência da solução com a introdução dos íons CN^- , desta vez muito mais acentuada do que durante a ciclagem.

Como esperado, após injeção do íon, ocorre queda do valor da resistência de polarização, corroborando a hipótese de que o CN^- provoca a desestabilização do filme de sulfeto de ferro (Tabela IV e Figura 42). O valor de R_p aproxima-se ao do início do processo de formação do filme (5 ciclos). Já a capacitância continua a aumentar, provavelmente devido ao tipo de ataque do CN^- que torna o filme ainda mais rugoso/poroso. Neste caso, além do aumento da capacitância, a diminuição da resistência de polarização também contribui para o aumento de densidade de corrente e carga de pico na voltametria e, portanto, este efeito se torna mais pronunciado do que o efeito da ciclagem.

Considerando que a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica permite individualizar os diferentes processos predominantes no sistema estudado, foi possível determinar que o efeito que se manifesta na curva de voltametria após adição do CN^- (ou seja, aumento do pico de corrente (2A) - Figura 30) corresponde realmente à causa que se deseja monitorar, ou seja, à destruição do filme de sulfeto de ferro pelo cianeto.

Cabe salientar que a técnica de Impedância também tem sido estudada para aplicação no monitoramento da corrosão em UCCF's (na condição de potencial aplicado igual ao potencial de circuito aberto), mas que a voltametria apresentaria vantagens em relação à EIE, tais como: simplicidade de operação e interpretação e menor tempo de análise. Enquanto na voltametria já se observa efeito no ciclo seguinte à adição de CN^- , um espectro de EIE poderia, em alguns casos, levar horas para ser obtido.

CAPÍTULO 5

- CONCLUSÕES E SUGESTÕES -

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos ao longo deste trabalho podem ser destacadas as seguintes conclusões:

Formação do filme de sulfeto

A técnica de voltametria cíclica mostrou-se adequada para o processo de formação acelerada de filmes de sulfeto de ferro em solução aquosa de 0,05 M Na₂S. O filme gerado por polarização cíclica entre os potenciais de - 1,75 e -0,8 V é constituído principalmente de uma mistura de óxidos/hidróxidos e sulfetos.

Sistema sem cianeto

Durante a voltametria cíclica para formação do filme houve, com o decorrer dos ciclos, um deslocamento dos potenciais de pico (E_{pico}) relativos ao pico anódico de dissolução – passivação (2A) para valores mais positivos, bem como um aumento dos valores de densidade de corrente de pico (i_{pico}) e de densidade de carga de meio pico ($q_{1/2 \text{ pico}}$), tendendo a um estado pseudo-estacionário.

A análise de espectroscopia de impedância eletroquímica revelou um aumento sucessivo da resistência de polarização (R_p) do sistema até atingir estabilização, comportamento condizente com o processo de formação e estabilização de um filme sobre a superfície. Os valores de capacitância do sistema também aumentam com o número de ciclos, indicando provável aumento da área superficial do filme durante seu espessamento, sendo esta a possível causa do crescimento sucessivo do pico de corrente na voltametria durante o processo de ciclagem para formação do filme.

Sistema com cianeto

Na voltametria, a adição de 1000 ppm de íon cianeto ao sistema ocasionou um aumento pronunciado dos valores de i_{pico} e de $q_{1/2 \text{ pico}}$, além do deslocamento de E_{pico} para valores mais positivos, referentes ao pico anódico (2A).

Os dados de impedância revelaram uma correspondente diminuição dos valores de resistência do sistema, indicativo de um processo de desestabilização do filme e motivo pelo qual foram observadas as mudanças na curva de voltametria. Este resultado atesta o fato de que a técnica proposta (baseada em voltametria cíclica) mostrou-se sensível ao processo de destruição do filme de sulfeto de ferro pelo cianeto, podendo ser estudada e futuramente adaptada para aplicação com a finalidade de monitoramento da corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (UCCF's).

Aplicação da técnica

Uma das vantagens da aplicação deste método de monitoramento seria a possibilidade de detecção e neutralização de condições de corrosão em tempo real, antes mesmo que haja geração e permeação significativas de hidrogênio no aço. Como conseqüência, poderia ocorrer um aumento considerável da vida útil dos equipamentos monitorados.

O acompanhamento dos desvios absolutos e relativos das medidas de i_{pico} , $q_{1/2 \text{ pico}}$ e E_{pico} pode ser uma opção interessante para monitoramento através da metodologia proposta.

Uma das características da técnica seria a possibilidade de emprego de uma sonda já disponível comercialmente (a de RPL). Em comparação com a técnica de impedância, por exemplo, a voltametria apresentaria menor tempo de resposta e maior simplicidade de operação e de análise de dados. Embora a voltametria não seja uma

técnica pouco perturbativa como a EIE, podem ser conduzidos estudos para se reduzir ao máximo a faixa de potencial a ser investigada durante sua aplicação.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a técnica proposta em condições mais controladas de pH, por exemplo empregando a solução tampão desenvolvida por GUEDES (2003) para simulação das águas ácidas das UCCF's (2 M NH_4OH + 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 50/50 % volume, 100 ppm de Cl^- , saturada com H_2S).
- Executar testes de laboratório utilizando célula de fluxo, para permitir reposição constante da solução de trabalho e do cianeto adicionado.
- Analisar a influência de outros fatores (como temperatura, concentração de H_2S , presença de gás carbônico, hidrocarbonetos, cloretos, inibidores de corrosão e outros) nas curvas de voltametria, para que no sistema de monitoramento se possa diferenciar o efeito de cada variável.
- Comparar resposta da técnica proposta com a dos sensores de hidrogênio, por exemplo, frente à adição de diferentes concentrações de cianeto, avaliando a sensibilidade da técnica. Definir um valor crítico da variável de controle que corresponda ao valor crítico de corrente de permeação de hidrogênio, acima do qual ocorrem danos ao aço.
- Avaliar as características de reversibilidade da resposta da técnica, simulando condições alternadas de corrosão ativa e restabelecimento da condição passiva, seja pela depleção natural do cianeto ou pela injeção de inibidores de corrosão (peróxido de hidrogênio, por exemplo).

- Testar a aplicação de métodos adequados para caracterização *in-situ* dos filmes de sulfeto de ferro, como por exemplo a utilização da técnica de fotoeletroquímica.
- Realizar testes de adição de cianeto em escala piloto, a fim de verificar a viabilidade de aplicação da técnica em condições mais próximas da situação real dos vasos das UCCF's.

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAYARATHNA, D.; KANE, R. D. The role of environmental parameters on the severity of hydrogen charging in wet H₂S environments. In: **CORROSION/NACE 96**, paper 606, 1996.
- ASM. **HANDBOOK – Properties and Selection: Iron, Steels, and High-Performance Alloys**. v. 1, 1985.
- ASM. **HANDBOOK – Corrosion**. v. 13, 1998.
- ASTM. **G-59: Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements**, 1997. v. 03.02: 1998.
- ASTM. **G-96: Standard guide for on-line monitoring of corrosion in plant equipment (electrical and electrochemical methods)**, 1996. v. 03.02: 1998.
- BAPTISTA, W. **Monitoração da unidade de craqueamento catalítico fluido da REDUC**. Rio de Janeiro: CENPES/COPPE/INT, 1994. Relatório técnico.
- BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A. **Monitoração on-line da corrosão em unidade de craqueamento catalítico fluido da REPAR**. Rio de Janeiro: CENPES, 1997. 22 p. Relatório técnico.
- BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A. e FERREIRA, L. A. Wet H₂S and CN⁻ corrosion control through on-site polysulfide generation. In: **NACE–BRAZIL CORROSION/99**, p. 257-270, 1999a.
- BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A.; FERREIRA, L. A.; GUEDES, F. M. F. Improved method for determination of free cyanide amounts present in waste waters. In: **NACE–BRAZIL CORROSION/99**, p. 271-280, 1999b.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. Singapore: John Wiley & Sons, 1980.
- BECK, W.; GLASS, A. L.; TAYLOR, E. The role of adsorbed CN groups in the hydrogen

- embrittlement of steel. **J. Electrochem. Soc.**, v. 112, n. 1, p. 53-59, 1965.
- BERNER, R. A. Tetragonal iron sulfide. **Science**, v. 137, p. 669, 1962.
- BERNER, R. A. Iron Sulfides Formed from Aqueous Solution at Low Temperatures and Atmospheric Pressure. **Journal of Geology**, v. 72, p. 293-306, 1964.
- BONNER, W. A.; BURNHAM, H. D. Air Injection for Prevention of Hydrogen Penetration of Steel. **Corrosion-NACE**, p. 447t-453t, 1955.
- BOVANKOVICH, J. C. On-line Corrosion Monitoring for Process Plant Control. **Material Performance**, p. 57-60, nov 1994.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
- BROWN, G.; ROTHWELL, N. Corrosion Surveillance for Continuous Pipeline Integrity Monitoring. **Corrosion Prevention & Control**, feb. 1993.
- BÜCHLER, M.; SCHMUKI, P.; BÖHNI, H. Formation and Dissolution of the Passive Film on Iron Studied by a Light Reflectance Technique. **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, n. 7, p. 2307-2312, jul. 1997.
- CARAM, J. A.; GUTIÉRREZ, C.; PIMENTA, G.; PEREIRA, M. I. S. Cyclic voltammetry and potential-modulated reflectance spectroscopic study of an iron electrode in alkaline sulphide solutions. **J. Electroanal. Chem.**, v. 344, p. 199-209, 1993.
- CERNÝ, J.; MICKA, K. Voltammetric study of an iron electrode in alkaline electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 25, p. 111-122, feb. 1989.
- CHAWLA, S. L.; GUPTA, R. K. **Materials selection for corrosion control**. ASM International, 1997.
- CORRTEC. **Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo**. REPLAN/DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991. 1º Relatório parcial.
- COTTIS, R.; TURGOOSE, S. **Electrochemical impedance and noise**. Corrosion Testing Made Easy, v. 7. Houston, TX: NACE, 1999.
- DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKY, Z.; BECK, W. A technique for the evaluation of

- hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths. **J. Electrochem. Soc.**, v. 110, n. 8, p. 886-890, 1963.
- EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**. Application Note AC-1.
- EHMKE, E. F. Polysulfide stops FCCU corrosion. **Hydrocarbon Processing**, p. 149-155, jul. 1981.
- ELKIND, R. **Corrosão e deterioração**. 1ª ed. PETROBRAS/SEDES/CEN-SUD. jan. 1988. Apostila.
- EWING, S. P. Electrochemical Studies of the Hydrogen Sulfide Corrosion Mechanism. **Corrosion - NACE**, v. 11, p. 497t - 501t, 1955.
- FÓFANO, S. **Avaliação de técnicas eletroquímicas na monitoração de corrosão por sulfetos em sistema de água de resfriamento industrial**. Curitiba, 1999. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
- FOROULIS, Z. A. Role of solution pH on wet H₂S cracking in hydrocarbon production. **Corrosion Prevention & Control**, p. 84-89, 1993.
- GALIO, A. F.; MÜLLER, I. L.; Evaluation of Sulfides Formed on API T95 Steel in Alkaline Na₂S Environments. In: **NACE-BRAZIL CORROSION/99**, p. 35-43, 1999.
- GARCIA, L. A. C. J. **Técnicas eletroquímicas e respectivos parâmetros que viabilizem a monitoração da integridade de equipamentos utilizados no refino de petróleo**. Rio de Janeiro, 2000. Dissertação de mestrado – COPPE.
- GARCIA, L. A. C. J.; JOIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3879-3886, 2001.
- GUEDES, F. M. F. **Aplicação de técnicas fotoeletroquímicas e eletroquímicas ao estudo do processo de permeação de hidrogênio em um aço ASTM A516 Gr. 60 em meios contendo H₂S**. Rio de Janeiro, 2003. Tese de doutorado – COPPE.

- GUTZEIT, J. Corrosion of Steel by Sulfides and Cyanides in Refinery Condensate Water. **Materials Protection**, v. 7, n. 12, p. 17-23, 1968.
- GUTZEIT, J. Process Changes for Reducing Pressure Vessel Cracking Caused by Aqueous Sulfide Corrosion. **Materials Protection**, p. 60-63, may 1992.
- IWAWAKI, H.; MATSUMOTO, K. Hydrogen absorption in non-acidic H₂S environment. In: **CORROSION/NACE 96**, paper 602, 1996.
- JOIA C. J. B. M. *et al.* Desenvolvimento de Célula para Monitoração de Dano pelo Hidrogênio em Meios Aquosos Contendo H₂S. In: **20º Congresso Brasileiro de Corrosão**, 2000a.
- JOIA, C. J. B. M. *et al.* Desenvolvimento de um Procedimento para a Monitoração de Equipamentos em Serviço com H₂S em Meio aquoso com a Técnica de Permeação de Hidrogênio. **20º Congresso Brasileiro de Corrosão**, 2000b.
- JOIA, C. J. B. M. *et al.* Estudo Comparativo entre as Técnicas de Ruído Eletroquímico, Resistência de Polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Aço Carbono em Meio de H₂S com Adições Periódicas de CN⁻. **20º Congresso Brasileiro de Corrosão**, 2000c.
- KAESCHE, H. Elektrochemische Untersuchungen über die Korrosion des Eisens in Sulfidhaltigen Lösungen. **Werkstoffe und Korrosion**, v. 21, p. 185-195, 1970.
- KEDDAM M.; GABRIELLI, C. Review of Applications of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion.. **Corrosion**, v. 48, n. 10, p. 794-811, 1992.
- MAUL, A. M. **Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
- MILLER, R. F. *et al.* Recent advances in the prediction, analysis and treatment of cyanides in fluid catalytic cracking units. In: **CORROSION/94**, paper n. 525, 1994.
- MODIANO, S.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Effect of citrate ions on the electrochemical behaviour of low-carbon steel in borate buffer solutions. **Corrosion**

- Science**, v. 46, p. 529-545, 2004.
- NACE INTERNATIONAL. **Review of published literature on wet H₂S cracking of steels through 1989**. Houston, TX: dec. 1994.
- NACE INTERNATIONAL. **Monitoring Internal Corrosion in Oil and Gas Production Operations with Hydrogen Probes**. Houston, TX: 1995.
- OTERO, T. F.; ACHUCARRO, C. Corrosion of mild steel in media containing sulphide ions. **British Corrosion Journal**, v. 28, n.3, p. 194-200, 1993.
- OTERO, T. F.; ACHUCARRO, C. Chronoamperometric study of mild steel pitting in sodium sulfide aqueous solution. **Corrosion**, v. 50, n.8, p. 576-583, 1994.
- PETELOT, D.; GALIS, M. F.; SULMONT, A. Corrosive H₂S environments study by hydrogen permeation measurements – Correlation with H.I.C and S.S.C test results. **CORROSION/NACE 86**, paper 165, 1986.
- PROENÇA, M. **Deterioração de aços em refinarias de petróleo e seu controle por impedância eletroquímica**. Campinas, 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – UNICAMP.
- SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook – Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities**. Gulf Publishing Company: Houston, 2000. p. 369.
- SALVAREZZA, R. C.; VIDELA, H. A.; ARVÍA, A. J. The electrodisolution and passivation of mild steel in alkaline sulphide solutions. **Corrosion Science**, v. 22, p. 815-829, 1982.
- SARASOLA, C.; FERNÁNDEZ, T.; JIMÉNEZ, Y. Potentiodynamic passivation of iron in KOH solution. Application of the layer-pore resistance model. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 10, p. 1295-1301, 1988.
- SARDISCO, J. B.; GRECO, E. C.; WRIGHT, W. B. Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System. Corrosion Film Properties on Pure Iron. **Corrosion - NACE**, v. 19, p. 354t - 359t, 1963.

- SCHUTT, H. U. Intergranular Wet Hydrogen Sulfide Cracking. **Materials Performance**, v. 32, p. 55-60, nov. 1993.
- SHOESMITH, D. W.; TAYLOR, P.; BAILEY, M. G.; IKEDA, B. Electrochemical Behaviour of Iron in Alkaline Sulphide Solutions. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 903-916, 1978a.
- SHOESMITH, D. W.; BAILEY, M. G.; IKEDA, B. Electrochemical formation of mackinawite in alkaline sulphide solutions. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 1329-1339, 1978b.
- SHOESMITH, D. W.; TAYLOR, P.; BAILEY, M. G.; IKEDA, B. The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21 °C. **J. Electrochem. Soc.**, v. 127, n. 5, p. 1007- 1015, 1980.
- SILVA, P. R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido**. Curitiba, 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
- SKEI, T.; WACHTER, A.; BONNER, W. A.; BURNHAM, H. D. Hydrogen Blistering of Steel in Hydrogen Sulfide Solutions. **Corrosion**, v. 9, p. 163-172, 1953.
- SMITH, J. S.; MILLER, J. D. A. Nature of sulphides and their corrosive effect on ferrous metals: a review. **British Corrosion Journal**, v. 10, n. 3, p. 136-143, 1975.
- SOSA, E.; CABERRA-SIERRA, R.; RINCÓN, M. E.; OROPEZA, M. T.; GONZÁLEZ, I. Evolution of Non-stoichiometric Iron Sulfide Film Formed by Electrochemical Oxidation of Carbon Steel in Alkaline Sour Environments. **Electrochimica Acta**, n. 47, p. 1197-1208, 2002.
- SOSA, E. *et al.* Electrochemically grown passive films on carbon steel (SAE 1018) in alkaline sour medium. **Electrochimica Acta**, n. 48, p. 1665-1674, 2003.
- STERN, M.; GEARY, A. L. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. **J. Electrochem. Soc.**, v. 104, n. 1, p. 56-63, 1957.
- STRONG, R. C.; MAJESTIC, V. K.; WILHELM, S. M. Basic steps lead to successful FCC

- corrosion control. **Oil & Gas Journal**, v. 89, n. 39, p. 81-84, 1991.
- VERA, J.; KAPUSTA, S.; HACKERMAN, N. Localized Corrosion of Iron in Alkaline Sulfide Solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 133, n. 3, p. 461-467, 1986.
- VIEIRA, M. M. **Efeito do pH na corrosão e permeação de hidrogênio em um aço C-Mn516 Gr60 em presença de água ácida**. Rio de Janeiro, 2002. Dissertação de mestrado – COPPE.
- WAGNER, C. D. *et al.* **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. 1992.
- WIKJORD, A. G.; RUMMERY, T. E.; DOERN, F. E.; OWEN, D. G. Corrosion and Depositon During the Exposure of Carbon Steel to Hydrogen Sulphide - Water Solutions. **Corrosion Science**. v. 20, p. 651-671, 1980.
- WILHELM, S. M.; ABAYARATHNA, D. Inhibition of Hydrogen Absorption by Steels in Wet Hydrogen Sulfide Refinery Environments. **Corrosion**, v. 50, n. 2 , p. 152-159, 1994.
- WOLF, T. Ultrasonic inspection is used most to detect and size cracks. **Revista Pipe Line & Gas**, v. 84, n. 9, sept. 2001.
- YAMAKAWA, K.; NISHIMURA, R. Hydrogen Permeation of Carbon Steel in Weak Alkaline Solution Containing Hydrogen Sulfide and Cyanide Ion. **Corrosion**, v. 55, n. 1, p. 24-29, 1999.
- ZAMANZADEH, M. Hydrogen sulfide effect on hydrogen entry into iron – a mechanistic study. **Corrosion**, v. 46, n. 6, p. 460-468, 1990.